

石墨烯光纤及其应用

毕卫红, 马敬云, 杨凯丽, 田朋飞, 王晓愚, 李彩丽

燕山大学信息科学与工程学院河北省特种光纤与光纤传感重点实验室, 河北 秦皇岛 066004

摘要 石墨烯因其独特的能带结构和卓越的电光特性, 成为近年来的研究热点。石墨烯与光纤结合构成的石墨烯光纤是研究重点之一。论述了石墨烯结构及其基本特性。石墨烯是一种由单层碳原子以 sp^2 杂化轨道紧密堆积成的二维蜂窝状晶格结构材料, 具有独特的零带隙能带结构, 在机械、电学、光学和热力学等方面具有优异的特性。介绍了国内外石墨烯光纤器件的研究进展, 及基于石墨烯光纤的激光器、调制器、表面等离子体共振传感器和偏振器的工作原理及器件特性, 分析了石墨烯光纤存在的问题及发展趋势。

关键词 光纤光学; 石墨烯; 光纤; 激光器; 调制器; 传感器; 偏振器

中图分类号 TN253 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP54.040002

Graphene-Based Optical Fiber and Its Applications

Bi Weihong, Ma Jingyun, Yang Kaili, Tian Pengfei, Wang Xiaoyu, Li Caili

Key Laboratory for Special Fiber and Fiber Sensor of Hebei Province, School of Information Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao, Hebei 066004, China

Abstract Graphene attracts much attention in recent years due to its unique energy band structure and excellent electro-optical properties. One of the important researches is the graphene optical fiber which is consist of graphene and optical fiber. The structure and basic properties of graphene are introduced. Graphene, which is with a two-dimensional honeycomb lattice structure composed of single-layer carbon atoms which are formed by the close stacking of sp^2 hybrid orbital, shows excellent properties in machinery, electrology, optics and thermodynamics because of its unique energy band structure with zero band gap. The research progress of graphene-based optical fiber devices at home and abroad is briefly reviewed. The working principle and device characteristics of lasers, modulators, surface plasmon resonance sensors and polarizers based on graphene optical fiber are described. The current problems and future development trends of graphene optical fiber are analyzed.

Key words fiber optics; graphene; optical fiber; laser; modulator; sensor; polarizer

OCIS codes 060.2330; 060.2420; 060.2340; 060.2370

1 引言

光纤通信因传输频带宽、容量大、损耗低和抗干扰能力强, 在短短几十年内发展迅速, 广泛应用于计算机、航空航天和民用通信等领域。光纤通信技术的发展离不开各种光电子器件的发展, 为了降低传输损耗、提高传送距离、扩大传输容量及降低成本, 光纤器件的新机理、新结构和新技术被不断探索和开发。2004年, Novoselov 等^[1]在实验过程中从石墨薄层中分离出石墨烯, 证实了石墨烯可以单独稳定地存在于环境中。石墨烯是由单层碳原子以 sp^2 杂化轨道紧密堆积成的二维蜂窝状晶格结构材料, 具有独特的零带隙能带结构, 在机械、电学、光学和热力学等方面具有优异特性, 可应用于激光器、调制器和探测器等诸多领域^[2]。由于石墨烯具有高载流子迁移率、可调控的费米能级以及可饱和吸收等优异特性, 基于石墨烯的光纤器件受到了越来越多的关注, 例如光纤激光器、光纤调制器、光纤表面等离子体共振 (SPR) 传感器和光纤偏振器

收稿日期: 2016-11-02; **收到修改稿日期:** 2016-12-07

基金项目: 国家自然科学基金(61575170, 61475133)、河北省应用基础研究计划重点基础研究项目(16961701D)

作者简介: 毕卫红(1960—), 女, 博士, 教授, 主要从事光纤传感、光纤通信、光电检测等方面的研究。

E-mail: whbi@ysu.edu.cn

等^[3-7]。近年来,研究人员将石墨烯作为光纤结构的一部分进行研究,例如在光纤内芯或外层生长石墨烯,或将石墨烯包裹、涂覆在光纤纤芯外等,这些结构简称为石墨烯光纤^[8-9]。从应用的角度,综述了石墨烯光纤在国内外的研究现状,分析了其存在的问题及发展趋势。

2 石墨烯的结构及基本特性

石墨烯是碳原子以 sp^2 杂化轨道按蜂窝状晶格结构排列构成的单原子层二维晶体,为一种半导体薄膜材料,单层厚度仅为 0.34 nm。石墨烯碳原子有 4 个价电子,其中 3 个价电子以 sp^2 杂化的形式与邻近的 3 个碳原子形成 σ 键,另一个价电子在晶格平面两侧与邻近碳原子形成 π 键和 π^* 键, π 态形成价带, π^* 态形成导带。石墨烯三维能带结构如图 1 所示,其中 E_k 为能量, k_x 和 k_y 分别为波矢 k 的分量。石墨烯导带和价带在狄拉克点处接触并呈现对称状态,靠近狄拉克点附近的能带结构呈锥形,说明石墨烯是一种零带隙半导体材料^[10]。在外界环境(如电场、磁场和化学掺杂等)的影响下,石墨烯的费米面沿狄拉克点上下移动,从而引起电子的带内跃迁和带间跃迁。

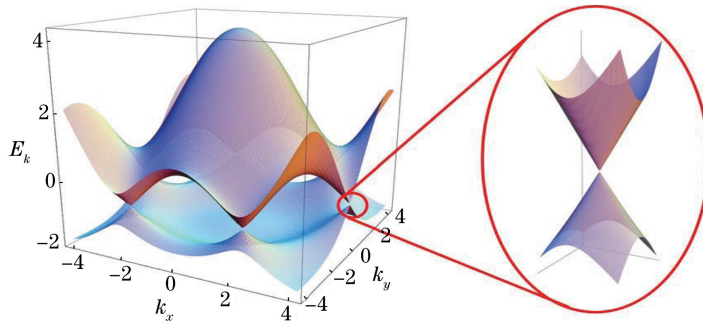


图 1 石墨烯三维能带结构

Fig. 1 Three-dimensional energy band structure of graphene

2.1 超高载流子迁移率

研究表明,电子在石墨烯中的传导速率为光速的 $1/300$,远超过电子在一般半导体中的传导速率。除此之外,石墨烯中载流子迁移率可以高达 $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$,为目前已知材料中载流子迁移率最高的材料^[11]。

2.2 宽带光吸收

尽管石墨烯只有单原子层厚度,但仍然保持光学可见,单层石墨烯对垂直入射光的吸收率约为 2.3%,约为相同厚度砷化镓的 50 倍。无质量狄拉克费米子的线性分布使得石墨烯对从可见光波段到近红外波段的光都有相同的吸收率^[12]。单层石墨烯的光透射率 T 仅由精细结构常数 $\alpha = e^2/\hbar c$ 决定^[12],其中 \hbar 为约化普朗克常量, c 为光速, e 为电子电量。光透射率 T 可表示为

$$T = (1 + 0.5\pi\alpha)^{-2} \approx 1 - \pi\alpha = 0.977. \quad (1)$$

如图 2 所示,单层石墨烯对可见波段入射光的反射率 $R < 0.1$,远小于透射率,可近似认为石墨烯的吸收

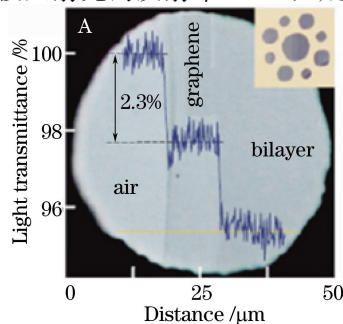


图 2 单层和双层石墨烯的光透射率

Fig. 2 Light transmittance of monolayer and bilayer graphene

率与层数成正比^[13]。因此,根据垂直入射光的吸收率可判断石墨烯的层数。

2.3 电光调制特性

石墨烯具有独特的能带结构,其电子可视为无质量的狄拉克费米子。通过电场调控、化学掺杂等方法可调节石墨烯的费米能级,改变电子的带内跃迁和带间跃迁,从而使得石墨烯由介质属性过渡到金属属性。石墨烯的电导率可由 Kubo 公式表示为^[14-15]

$$\sigma_g = \sigma_{\text{intra}} + \sigma_{\text{inter}}, \quad (2)$$

其中

$$\sigma_{\text{intra}} = \frac{je^2}{\pi \hbar^2 (\omega - j\tau_1^{-1})} \int_0^{\infty} \epsilon \left[\frac{\partial f_d(\epsilon)}{\partial \epsilon} - \frac{\partial f_d(-\epsilon)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon, \quad (3)$$

$$\sigma_{\text{inter}} = \frac{-je^2 (\omega - j\tau_2^{-1})}{\pi \hbar^2} \int_0^{\infty} \frac{f_d(-\epsilon) - f_d(\epsilon)}{(\omega - j\tau_2^{-1})^2 - 4(\epsilon/\hbar)^2} d\epsilon, \quad (4)$$

式中 ω 为入射光角频率; $f_d(\epsilon) = \{\exp[(\epsilon - \mu_c)/(k_B T)] + 1\}^{-1}$ 为费米狄拉克分布,其中 k_B 为玻尔兹曼常量, μ_c 为石墨烯化学势, T 为温度; τ_1 和 τ_2 分别为带内跃迁和带间跃迁的弛豫时间; ϵ 为载流子的能量。

2.4 可饱和吸收特性

光照下石墨烯价带上的电子连续不断地被激发到导带上,随着入射光强的增加,价带和导带的边界分别被空穴和电子完全占据。根据泡利不相容原理,这些能级无法容纳更多的空穴和电子,不再有电子跃迁,石墨烯达到饱和状态并对后续光全部透过。石墨烯的饱和吸收与层数有关,层数越多则石墨烯的可饱和吸收特性越弱^[16]。作为可饱和吸收体,石墨烯具有超快响应时间、宽波段和可控调制深度等优异特性,可广泛应用于激光器中。

3 基于石墨烯光纤的光电器件

石墨烯具有高载流子迁移率、可调控的费米能级、可饱和吸收和易于吸附生物分子等优异特性,因此基于石墨烯的光纤器件受到了越来越多的关注,例如光纤激光器、光纤调制器、光纤 SPR 传感器和光纤偏振器等。

3.1 光纤激光器

实现被动锁模的常见方法包括在腔内插入半导体可饱和吸收镜以及将单壁碳纳米管和非线性偏振旋转效应作为等效可饱和吸收体等。泡利阻塞原理使得石墨烯具有独特的能量带隙结构。与传统的可饱和吸收体材料相比,作为可饱和吸收体的石墨烯具有超快响应时间、高损伤阈值和超宽可饱和吸收范围等优异特性,易制备且成本低。目前,基于石墨烯纳米片、石墨烯聚合物薄膜和石墨烯溶液等形式的石墨烯饱和吸收体广泛应用于锁模脉冲的产生^[17]。

3.1.1 基于侧抛磨光纤的激光器

2009年, Bao 等^[16]提出了基于石墨烯可饱和吸收的锁模激光器,产生了全光纤型孤子超短脉冲,且具有光谱范围宽、热损伤阈值高及易于制备等优势。将石墨烯放置在两个光纤接头之间,形成三明治结构。腔内激光可直接作用于石墨烯,并且激光很容易将石墨烯击穿,导致石墨烯产生热损伤,不利于产生高能量锁模脉冲。

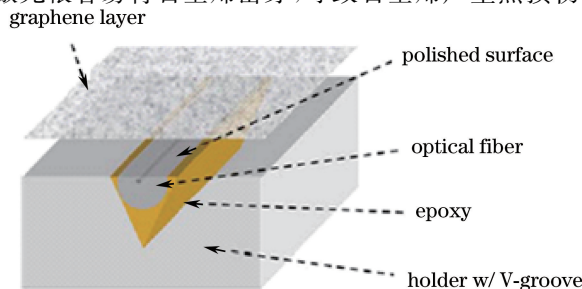


图 3 光纤激光器的结构示意图

Fig. 3 Structural schematic of optical fiber laser

若将石墨烯与侧边抛磨光纤和锥形光纤结合,可提高损伤阈值,克服光功率过大产生的热损伤,从而保证石墨烯正常工作。

2010年,Song等^[18]将石墨烯沉积在侧边抛磨光纤的抛磨区,如图3所示。利用石墨烯的可饱和吸收特性,石墨烯层与倏逝波相互作用产生激光脉冲,其中心波长为1561.6 nm,脉冲宽度为1.96 ns,重复频率为6.99 MHz,腔内功率为21.41 dBm,脉冲持续时间为1.3 ps。

2015年, Lee等^[19]利用化学气相沉积法制得石墨烯,并将其转移到侧边抛磨光纤的抛磨区,将离子液体作为过渡层浇注到石墨烯表面,可有效增强石墨烯与光的相互作用,如图4(a)所示。实验测得电吸收效应随石墨烯层数的增加而增强,当堆叠4层石墨烯时,只要栅极电压的变化小于3 V即可使TE模式的吸收达到90%。所产生的被动锁模脉冲的重复频率为30.9 MHz,脉冲持续时间为423 fs,中心波长为1609 nm。

2016年,Zapata等^[20]将石墨烯薄层转移到侧边抛磨光纤的抛磨区,如图4(b)所示,使石墨烯到纤芯的距离分别为0 μm 和1 μm ,对应的石墨烯薄层的长度为10~25 mm。理论仿真结果表明,横磁(TM)模式和横电(TE)模式的传输损耗都随石墨烯薄层长度的增加而增大,消光比与石墨烯薄层长度及石墨烯薄层到纤芯距离有关。当样品的极化相对消光比高达96%时,可产生256 fs的超短脉冲,这是基于单层石墨烯的掺铒光纤激光器所产生的最短脉冲。图中PMMA为聚甲基丙烯酸甲酯。

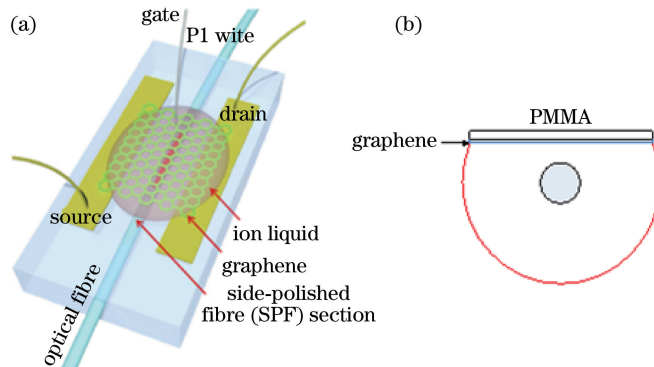


图4 (a)电可调全光纤装置结构示意图;(b)石墨烯薄层涂覆侧边抛磨光纤的示意图

Fig. 4 (a) Structural schematic of electric adjustable all-fiber device; (b) schematic of graphene-coated side-polished optical fiber

3.1.2 基于熔锥光纤的激光器

2012年,Zhang等^[17]利用熔锥光纤并结合石墨烯的可饱和吸收特性,实现了波长为1 μm 的双波长锁模掺铒光纤激光器(YDFL)。利用光学诱导沉积法,将水溶液中的石墨烯纳米复合物在光倏逝场作用下沉积至熔锥光纤的锥腰部位,如图5所示。基于该器件的可饱和吸收特性及腔内双折射滤波特性,通过调节偏振控制器优化激光腔内偏振特性,实现了稳定的YDFL双波长锁模。该激光器的两个锁模波长分别为1034.77 nm和1038.85 nm。Luo等^[21]利用光学沉积法将石墨烯聚合物悬浮液沉积到熔锥光纤表面,实现了波长间隔为1.5 nm、线宽为0.24 nm、脉冲宽度为8.8 ps、重复频率为8.043 MHz的四波长被动锁模掺铒激光器。

2012年,He等^[22]将还原氧化石墨烯通过高温加热沉积在微纳光纤的表面,如图6所示。微纳光纤具有强倏逝场,还原氧化石墨烯与倏逝场的相互作用增强了非线性效应,激光腔中色散和非线性效应的相互作用

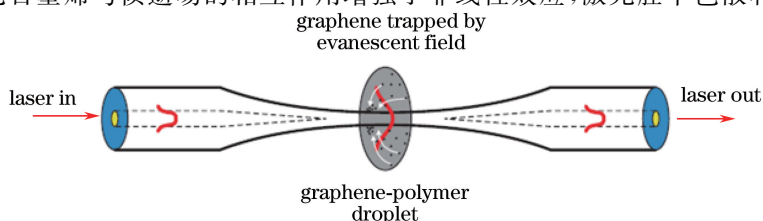


图5 光倏逝场与石墨烯相互作用的原理图

Fig. 5 Principle diagram of interaction between light evanescent field and graphene

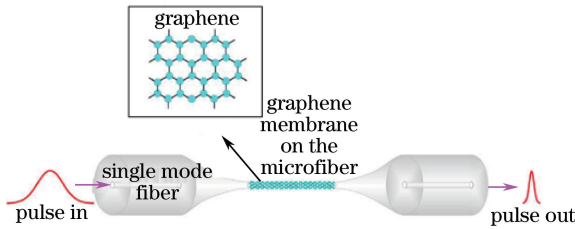


图 6 基于石墨烯的光纤激光器的原理示意图

Fig. 6 Schematic of optical fiber laser based on graphene

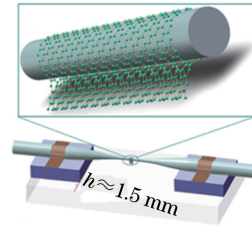


图 7 石墨烯涂覆微纳光纤可饱和吸收体的示意图

Fig. 7 Schematic of graphene-coated micro-nanofiber saturable absorber

用可直接导致超宽带偶极子脉冲的生成,脉冲调制深度为 5.57%,脉冲持续时间为 18 ps,重复频率为 7.47 MHz,信噪比为 70 dB。

2016 年, Liu 等^[23]将石墨烯薄层包裹在微纳光纤的表面,提出了石墨烯复合微纳光纤的可饱和吸收器,并将其用于锁模光纤激光器,以产生超快脉冲。图 7 所示为石墨烯涂覆微纳光纤可饱和吸收体的示意图,将全表面技术用于激光系统中,可增强石墨烯与倏逝波的相互作用,并生成了 1.5 μm 的超快光脉冲。全表面技术与上述方法相比不仅具有低饱和强度、超快回复时间、全波长范围和小型化等优点,而且提高了损伤阈值。

3.1.3 基于带隙型光子晶体光纤的激光器

上述采用的方法均是将石墨烯与侧边抛磨光纤、锥形光纤表面相结合。2011 年, Liu 等^[24]提出了基于带隙型光子晶体光纤并填充有氧化石墨烯溶液的被动锁模光纤激光器,如图 8 所示,将氧化石墨烯溶液选择性地注入带隙型光子晶体光纤的纤芯中,该方法简单有效地将石墨烯融入光波导。实验生成的超短脉冲的中心波长为 1561.2 nm,脉冲宽度为 4.85 ns,重复频率为 7.68 MHz。2015 年, Chen 等^[25]将石墨烯沉积在微锥形光纤的空气腔内,产生了脉冲宽度为 674 fs 的被动锁模脉冲,并形成谐波锁模。

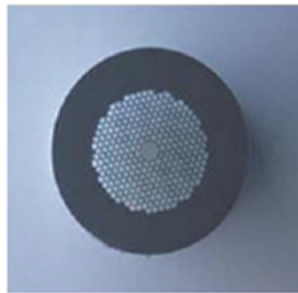


图 8 注入氧化石墨烯溶液的带隙型光子晶体光纤的示意图

Fig. 8 Schematic of bandgap photonic crystal optical fiber filled with graphene oxide solution

3.2 光纤调制器

在光通信系统的光发射、传输、接收过程中,光纤调制器用于控制光的强度、相位和偏振,具有低损耗、结构简单、抗电磁干扰能力强以及能够与光纤系统较好地匹配等特点。通过优化设计光纤结构,可以提升光纤调制器的插入损耗、消光比和光反射等,因此研制新的高性能光纤调制器对全光通信的发展具有非常重要的意义。石墨烯因具有优异的电学、光学和机械性能,引起研究人员的广泛关注。由于石墨烯具有超高载流子迁移率、可调谐费米能级和可饱和吸收特性,因此可用于光纤调制器。

3.2.1 基于石墨烯光纤的电光调制器

2014 年, Zhou 等^[5]从理论上解释了石墨烯化学势与相位变化之间的拟线性关系。如图 9 所示,将单模光纤侧边抛磨,使纤芯露出,并将石墨烯覆盖在纤芯表面。氧化铝(Al_2O_3)薄层作为过渡层沉积在石墨烯薄膜与光纤之间。当该器件的调制长度为 127 μm 时,可实现 π rad 的相移。2016 年, Zhou 等^[26]以高集成、结构简单、小型化、高调制深度和宽调制带宽为目的,改进结构并提出了电吸收调制器,用化学气相沉积方法生长石墨烯,并将其转移到侧边抛磨区,之后再均匀沉积一层 Al_2O_3 作为过渡层,最后再涂覆一层石墨烯,如图 9 所示。将石墨烯与纤芯直接接触,提高了石墨烯与光的相互作用,通过改变石墨烯的光学性质,光的耦合和传输过程也

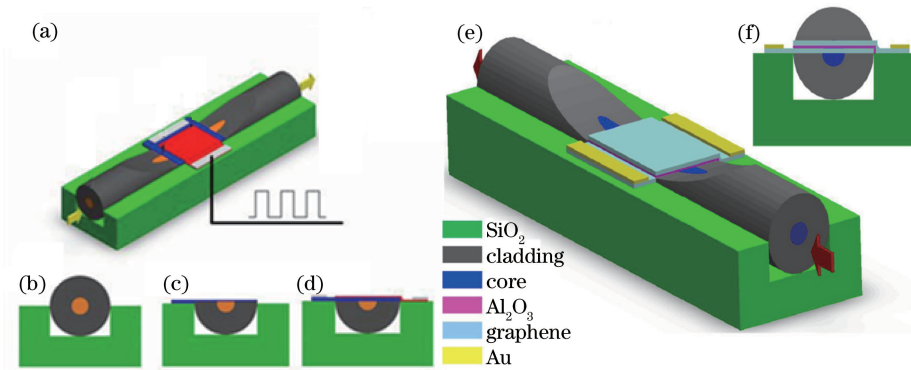


图9 (a)相位调制器的三维结构示意图;(b)含有完整圆形光纤的相位调制器的二维剖视图;(c)含有侧边抛磨光纤的相位调制器的二维剖视图;(d)覆盖石墨烯层及单层 Al_2O_3 时相位调制器的二维剖视图;(e)电吸收调制器的三维结构示意图;(f)电吸收调制器的二维剖视图

Fig. 9 (a) Diagram of three-dimensional structure of phase modulator; (b) two-dimensional cross-sectional view of phase modulator with perfect circular optical fiber; (c) two-dimensional cross-sectional view of phase modulator with side-polished optical fiber; (d) two-dimensional cross-sectional view of electric absorption modulator with optical fiber coated with graphene and single layer Al_2O_3 ; (e) diagram of three-dimensional structure of electric absorption modulator; (f) two-dimensional cross-sectional view of electric absorption modulator

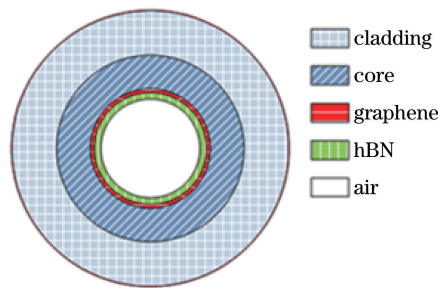


图10 基于石墨烯的光纤调制器的端面结构示意图

Fig. 10 Schematic of end face structure of optical fiber modulator based on graphene

将发生改变。该器件在 0.2 V 的小电压下可获得 $0.06\text{ dB}/\mu\text{m}$ 的高调制深度,并且器件长度仅为 $50.2\ \mu\text{m}$ 。

2016年,毕卫红等^[8]提出了基于石墨烯的电吸收型光纤调制器,通过在空芯光纤的空气孔内表面上生长石墨烯,使石墨烯与空芯光纤的倏逝波进行内部耦合,其端面结构如图10所示。石墨烯和六方氮化硼依次涂覆在空芯光纤的空气孔内表面上,进入空气孔的倏逝波与石墨烯相互作用,改变了石墨烯的化学势,且利用有限元法可分析石墨烯空芯光纤的光学特性。石墨烯空芯光纤有效折射率实部的变化可用于分析电致折射效应,石墨烯空芯光纤有效折射率虚部的变化可用于分析电吸收效应。提出了一种基于5层石墨烯涂覆空芯光纤的电吸收调制器,当器件有源区长度为 5 mm 时,调制器的 3 dB 带宽为 64 MHz ,消光比为 16 dB ,插入损耗为 1.23 dB ,工作波段为 $1180\sim 1760\text{ nm}$ 。

3.2.2 基于石墨烯光纤的全光调制器

在光电信号的转换过程中,电光调制器和光电探测器均受到调制速率和探测速率(电子瓶颈)的限制。全光调制器在光域中可实现信号的传输与转换,避免光-电-光的转换,从而绕开所谓的电子瓶颈^[27]。2013年,Liu等^[28]利用聚二甲基硅氧烷(PDMS)支撑石墨烯薄膜、微纳光纤和氟化镁(MgF_2),形成三明治结构的全光调制器,如图11所示。利用化学气相沉积法制备石墨烯薄膜并利用干燥法将其转移到PDMS上。干燥法和PDMS支撑石墨烯的方法更易于实现并可增加光与石墨烯相互作用的长度,纯净的PDMS仅会带来小于 0.5 dB 的插入损耗。 MgF_2 具有低折射率,对光场传输不会产生影响。该器件将石墨烯作为光吸收体,并对光强度进行调制,所覆盖石墨烯的面积为 $5\text{ mm}\times 5\text{ mm}$,调制带宽大于 50 nm ,调制深度为 13 dB ,调制速率为 1 MHz 。

2016年,Zhang等^[29]提出了一种具有低插入损耗的基于石墨烯的全光调制器,如图12(a)所示。利用化学气相沉积法制备石墨烯薄层并将其转移到侧边抛磨光纤的抛磨区,再覆盖一层具有相对高折射率的聚乙烯醇缩丁醛(PVB)以增强光与石墨烯的相互作用,抛磨面上覆盖厚度为 $1\ \mu\text{m}$ 的PVB层前、后的模场分布如图12(b)、(c)所示。实验证明该器件的消光比为9 dB,调制频率为0.5 THz。

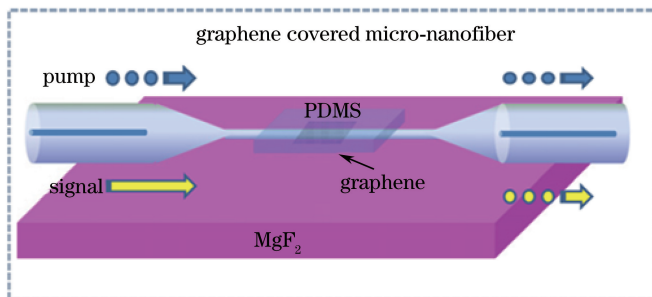


图 11 石墨烯覆盖微纳光纤的结构示意图

Fig. 11 Structural schematic of graphene covered micro-nanofiber

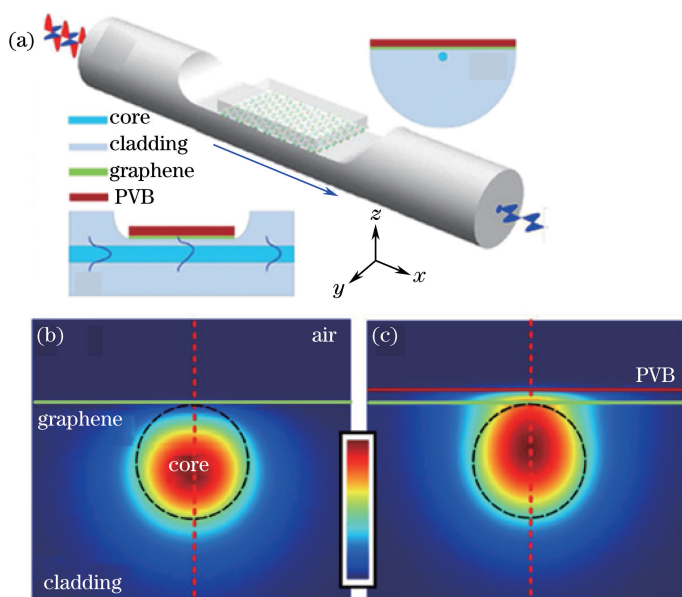


图 12 (a)基于石墨烯的全光调制器的结构示意图;(b)抛磨面未覆盖 PVB 层时的模场分布;
(c)抛磨面覆盖 PVB 层后的模场分布

Fig. 12 (a) Structural diagram of all-optical modulator based on graphene; (b) mode field distribution of polished surface uncovered with PVB layer; (c) mode field distribution of polished surface covered with PVB layer

为增大石墨烯与光的相互作用面积,2014年,Li等^[30]提出了一种基于石墨烯微纳光纤的超快全光调制器,他们将石墨烯薄膜包裹在微纳光纤上,如图13(a)所示。微纳光纤中的强倏逝场可提高光与石墨烯的相互作用,由于石墨烯具有可饱和吸收特性,在强光抽运下,石墨烯中的载流子发生带间跃迁,在载流子弛豫时间内不再吸收其他光,此时信号光便会通过光纤。该调制器的响应时间为2.2 ps,所对应的调制速率为200 GHz,在长度为 $30\ \mu\text{m}$ 的石墨烯覆盖下可实现38%的调制深度。

2015年,Xu等^[31]利用立体石墨烯微纳光纤结构,提出了基于泡利阻塞原理的全光调制器,如图13(b)所示。低折射率的聚四氟乙烯层包裹在高折射率的杆表面,防止杆带来损耗。将石墨烯薄层转移到杆表面,再把直径为 $3\ \mu\text{m}$ 的微纳光纤环绕在杆上形成弹簧状结构,此结构可有效增大石墨烯与光的相互作用长度。该石墨烯与光的相互作用长度为12 mm。横截面的不对称结构导致两个基模的损耗不同,分别对应低吸收损耗模式和高吸收损耗模式,调制深度分别为7.5 dB和2.5 dB,调制效率分别为0.2 dB/mW和0.07 dB/mW。因此,基于此立体石墨烯微纳光纤结构的全光调制器可获得的超高调制深度为7.5 dB,高凋

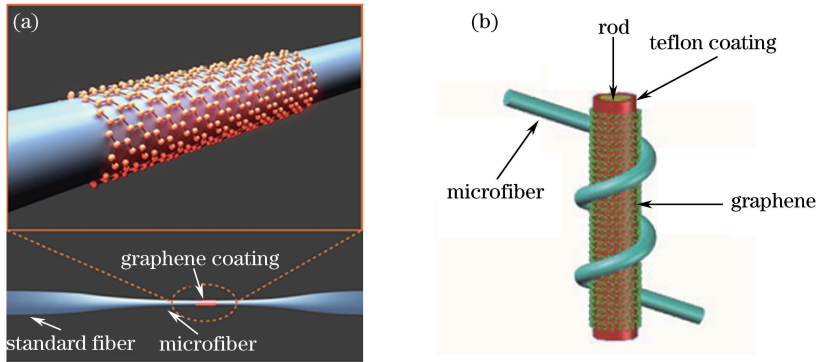


图 13 (a)基于石墨烯微纳光纤的超快全光调制器结构示意图;(b)基于泡利阻塞原理的全光调制器结构示意图
Fig. 13 (a) Structural diagram of ultra-fast all-optical modulator based on graphene micro-nanofiber; (b) structural diagram of all-optical modulator based on Pauli blocking principle

制效率为 0.2 dB/mW。

3.3 光纤 SPR 传感器

光纤 SPR 传感器是利用金属表面的等离子体波与入射光场的相互作用来探究被测物性质的传感器。光纤上涂覆金属层,当入射光场的波矢与金属表面等离子体波矢匹配时,发生共振,同时出现损耗峰,通过观察损耗峰及谐振波长的变化来判断被测物的状态。石墨烯的高比表面积、高电子迁移率、稳定结构以及易于吸附生物分子等特性激发了研究人员对基于石墨烯的光纤 SPR 传感器的兴趣。

3.3.1 基于抛磨光纤的传感器

2013 年, Kim 等^[6]提出了基于石墨烯的光纤 SPR 传感器,如图 14 所示。将利用化学气相沉积法生长出的石墨烯转移到塑料光纤的侧边抛磨传感区域,替代传统的金属薄膜。P 偏振光入射到石墨烯与包层交界面,激发石墨烯-待测物表面的等离子体波(SPW)。待测物的传播常数与 SPW 间的相互作用导致 SPR 信号的产生,当待测物的折射率发生变化时,会引起 SPR 信号的改变。被测物分子质量的增加引起折射率的改变,实验中观察到了明显的 SPR 现象,共振峰出现了 7.276 nm 的红移。

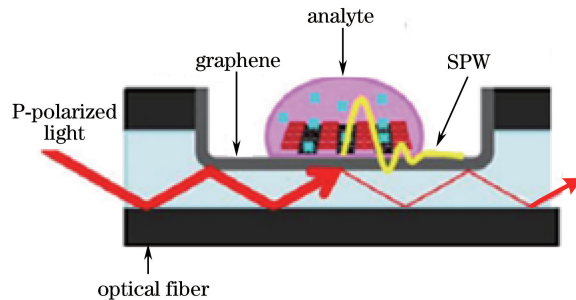


图 14 基于石墨烯的光纤 SPR 传感器示意图
Fig. 14 Schematic of graphene based optical fiber SPR sensor

2014 年, Ubeid 等^[32]对 D 型光纤传感器的灵敏度及反射率进行了理论分析和数值计算,如图 15(a)所示。先采用无石墨烯层的结构,重点分析了抛磨区涂覆的不同金属层(金、银、铜、铝)对 D 型光纤传感器传感特性的影响。利用 MAPLE 软件计算反射谱,发现银的反射峰比金窄。在该结构中添加了石墨烯层,如图 15(b)所示^[33]。实验结果表明,随着石墨烯层数的增加,不同金属层的反射峰都会红移,灵敏度曲线也会向长波方向移动。该研究发现了石墨烯层数对光在传感器中传输的影响,为后续石墨烯在光纤 SPR 传感器中的应用指引了方向。

为了提高石墨烯与光场的接触面积,2015 年, Fu 等^[34]利用 4 层模态法(纤芯/金属层/石墨烯传感层/传感媒质)对金和石墨烯涂覆抛磨面的光纤 SPR 传感器进行了分析,结构如图 16 所示。石英光纤的抛磨区可扩大到整个环芯区域。仿真结果显示,随着传输媒质折射率的增加,传感器谐振波长红移。石墨烯层数的增加引起更明显的波长移动,相比于没有石墨烯的结构,涂覆 20 层石墨烯的传感器的灵敏度提高了 50%。

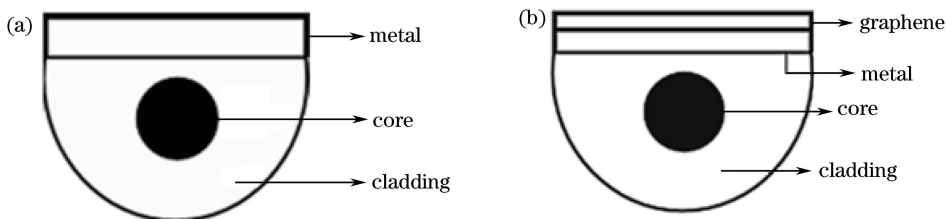


图 15 D 型光纤传感器示意图。(a) 抛磨面涂覆金属层；(b) 抛磨面涂覆金属层和石墨烯层
Fig. 15 Schematic of D-shape optical fiber sensor. (a) Polished surface covered with metal; (b) polished surface covered with metal and graphene

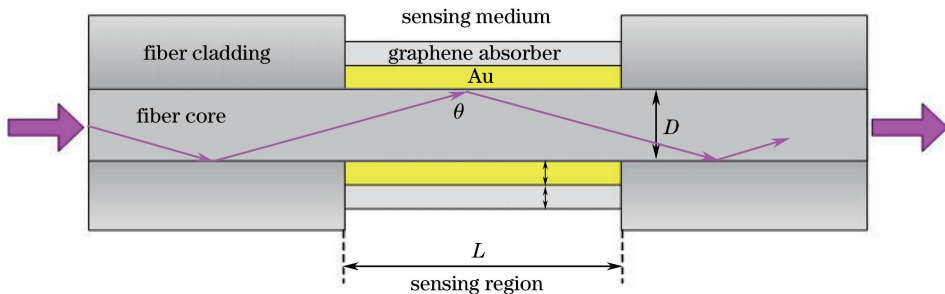


图 16 金和石墨烯涂覆抛磨面的光纤 SPR 传感器结构示意图

Fig. 16 Structural schematic of optical fiber SPR sensor with polished surface covered with gold and graphene

金的化学性质稳定,但电子在能带间的跃迁使得其频谱加宽,银在空气中容易被氧化,因此金属层在传感器中的应用受到限制。2015 年,Patnaik 等^[35]提出了基于石墨烯和氧化铟锡(ITO)的 D 型 SPR 传感器。将厚度为 70 nm 的 ITO 和单层石墨烯依次涂覆在表面距离纤芯 0.25 μm 的 D 型光纤上,如图 17 所示,虚线代表光纤抛磨区,方形图为纤芯的部分放大图,图中 d_c 为纤芯直径, d_{cla} 为包层直径,分析物的折射率 $n_a = 1.330$ 。纤芯二氧化锗的掺杂浓度为 3.1%。ITO 的等离子频率可以通过改变氧化锡的掺杂浓度来调控,以获得所需要的波长范围。外层石墨烯对分子的吸附力可以弥补 ITO 对生物分子不亲和的缺点。利用有限元法优化结构参数,波长灵敏度最高达 5700 nm/RIU,分辨率为 1.754×10^{-5} RIU。该结构传感器也可用于测量生物膜厚度,波长灵敏度为 62.5 pm。

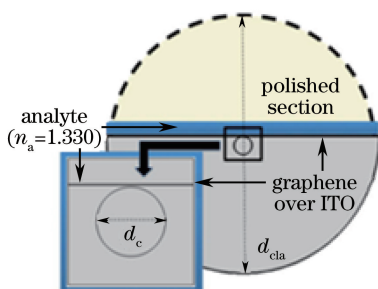


图 17 涂覆石墨烯和 ITO 的 D 型光纤示意图

Fig. 17 Schematic of D-shaped optical fiber covered with graphene and ITO

3.3.2 基于光子晶体光纤的传感器

光子晶体光纤具有灵活的空气孔结构,可在宽带范围内进行单模传输,具有可调控的双折射效应,在 SPR 传感方面引起了研究人员的广泛兴趣。2014 年,Dash 等^[36]提出了基于石墨烯双折射光子晶体光纤 SPR 传感器,如图 18(a)所示,其孔间距 $\Lambda = 2 \mu\text{m}$,第一层孔的孔直径 $d_1 = 1.2 \mu\text{m}$,第二层孔的孔直径 $d_2 = 0.4 \mu\text{m}$,产生双折射的孔的直径 $d_b = 0.8 \mu\text{m}$,纤芯直径 $d_c = 0.6 \mu\text{m}$ 。将银和石墨烯依次涂覆到光子晶体包层,石墨烯用于防止银层氧化,包层特殊的空气孔大小和排布有利于产生双折射现象。该结构中 x 方向的偏振光比 y 方向有更大的模式损耗,更适合与金属介质进行耦合。利用有限元法分析得到,当纤芯模折射率和表面等离子体模匹配时,产生共振,限制损耗达到最大值,灵敏度最高达 860 RIU^{-1} ,分辨率为

4×10^{-5} RIU, 高于普遍应用的金属(金和银)结构。2015年,该实验组又提出了涂覆石墨烯的D型光子晶体光纤 SPR 生物传感器^[37]。如图 18(b)所示,光纤抛磨区到中心的距离 $d_L = 2.7 \mu\text{m}$, 第一层孔的直径 $d_1 = 0.6 \mu\text{m}$, 第二层孔的直径 $d_2 = 0.6 \mu\text{m}$, 产生双折射的孔的直径 $d_b = 0.6 \mu\text{m}$, 中心孔的直径 d_c 是变化的。在光纤抛磨区依次涂覆银和石墨烯。该传感器可以测量生物膜的折射率,得到的振幅灵敏度高达 216 RIU^{-1} , 分辨率为 4.6×10^{-5} RIU; 波长灵敏度为 3700 nm/RIU , 分辨率为 2×10^{-5} RIU。测量生物膜的厚度时,得到振幅灵敏度为 0.26 nm^{-1} , 分辨率为 39 pm ; 波长灵敏度为 2 nm^{-1} , 分辨率为 50 pm 。

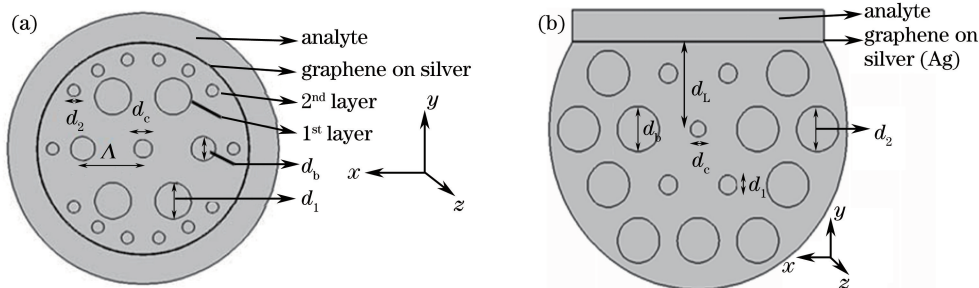


图 18 涂覆银和石墨烯的光子晶体光纤的示意图。(a)银和石墨烯涂覆在光子晶体光纤包层; (b)银和石墨烯涂覆在光子晶体光纤抛磨区

Fig. 18 Schematic of photonic crystal optical fiber coated with silver and graphene. (a) Silver and graphene coated photonic crystal optical fiber cladding; (b) silver and graphene coated photonic crystal optical fiber polished surface

由于涂覆石墨烯的银材料等离子体性能会随着时间的延长而恶化,不适合长期使用。而涂覆石墨烯的铜材料具有长期耐用性,等离子体性能稳定。2016年,Rifat等^[38]将铜和石墨烯涂覆在光子晶体光纤外表面,如图 19所示。光子晶体光纤第二层空气孔中,两个缩小的空气孔使光能沿空气孔传播,并且促进了纤芯模和表面等离子体模的相位匹配。结果显示,当被测物的折射率从 1.33 变化至 1.37,波长灵敏度最高为 2000 nm/RIU ,分辨率为 5×10^{-5} RIU;振幅灵敏度为 140 RIU^{-1} ,分辨率为 7.1×10^{-5} 。

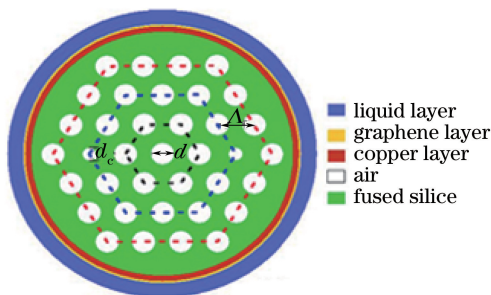


图 19 外表面涂覆铜和石墨烯的光子晶体光纤传感器示意图

Fig. 19 Schematic of photonic crystal optical fiber sensor with copper and graphene coated outside surface

3.4 光纤偏振器

光纤偏振器是利用特殊的光纤结构使输入光转变为线偏振光的光器件。传统的二维电子系统通常由超薄金属层和砷化镓/铝砷化镓量子阱构成。该结构的电导率虚部为正值,只传输 TM 模式,限制 TE 模式。根据无质量狄拉克费米子特性,石墨烯的电导率可由 Kubo 方程决定,其中带内电导率虚部大于 0,有利于 TM 模式传输;带间电导率虚部小于 0,有利于 TE 模式传输。通过外加电压或化学掺杂等方式,可调节石墨烯的电导率,从而有效控制 TE 模式和 TM 模式的传输,该方法非常适用于偏振器。

3.4.1 基于抛磨光纤的偏振器

2011年,Bao等^[7]提出了基于石墨烯的宽带光纤偏振器,结构如图 20(a)所示。石墨烯沉积在光纤的侧边抛磨区,与入射光相互作用。当光通过石墨烯层时,由于石墨烯本征的化学掺杂, TM 模式光损耗较多,而 TE 模式得以保留,该结构可作为 TE 偏振器。由于石墨烯具有宽波段响应(从可见光波段到近红外波段)的光学特性,基于石墨烯的偏振器件可以在较宽波长范围内工作。实验结果表明,当传播距离 $L \approx 3.5 \text{ mm}$, TE 偏振器在通信波段(1550 nm)的消光比高达 27 dB。值得注意的是,不同于以往只能传输 TM 模式的金

属-包层光纤传感器,石墨烯的化学势可以调控。如图 20(b)所示,给涂覆在石墨烯表面上的铁电聚合物加电压,当化学势大于光子能量的一半时,偏振器由 TE 偏振转换为 TM 偏振^[39]。

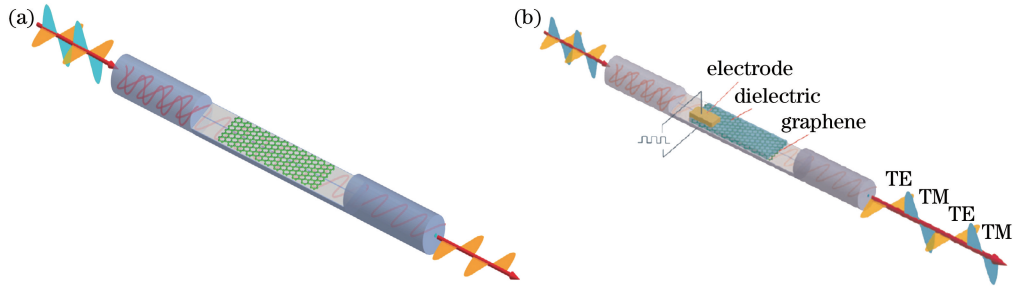


图 20 基于石墨烯的侧边抛磨光纤偏振器示意图。(a) TE 模式偏振器;(b) TE 模式和 TM 模式可切换的偏振器

Fig. 20 Diagram of side-polished optical fiber polarizer based on graphene. (a) TE mode polarizer;

(b) polarizer with switchable modes of TE and TM

为了提高石墨烯与倏逝场的耦合,2016 年 Zhang 等^[40]将石墨烯和一层高折射率物质 PVB 依次沉积到侧边抛磨 D 型光纤上,结构如图 21(a)所示。为了降低传输损耗,令抛磨区到纤芯的距离为 $1\ \mu\text{m}$ 。波长为 $1425\sim 1600\ \text{nm}$ 的连续波依次经过偏振器、半波片和显微镜,再入射到石墨烯光纤上。实验结果表明,当入射光为 $1550\ \text{nm}$ 时,偏振消光比高达 $37.5\ \text{dB}$,传输损耗为 $1\ \text{dB}$,且 $1425\sim 1600\ \text{nm}$ 范围内的偏振消光比都大于 $26\ \text{dB}$ 。

结合石墨烯的可饱和吸收特性和金属表面的等离子体波偏振特性,Li 等^[41]将涂覆在石墨烯上的厚度为 $100\ \text{nm}$ 的金转移到侧边抛磨 D 型光纤上,如图 21(b)所示。当光经过抛磨区时,金属表面的 TM 模式和介质层(光纤包层)的 TM 模式通过倏逝波相互作用。经过短的作用长度后,光纤包层的 TM 模式被全部吸收,然而 TE 模式并没有明显吸收,因而器件的偏振损耗大大增加,最终在通信波段实现了高达 $27\ \text{dB}$ 的偏振消光比,插入损耗为 $5\ \text{dB}$,从而实现了基于石墨烯的线偏振器。

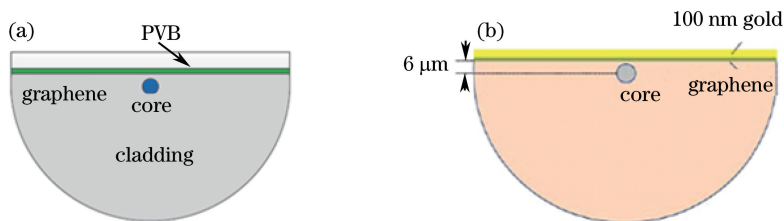


图 21 基于石墨烯的 D 型光纤偏振器。(a)抛磨面涂覆 PVB 和石墨烯;(b)抛磨面涂覆金和石墨烯

Fig. 21 Graphene-based D-shape optical fiber polarizers based graphene. (a) Polished surface covered with PVB and graphene;

(b) polished surface covered with gold and graphene

3.4.2 基于特殊结构光纤的偏振器

相比于侧边抛磨光纤,微纳光纤具有更强的倏逝波。2013 年,He 等^[42]将石墨烯涂覆在微纳光纤上表面,并将其放置于具有低折射率的 MgF_2 基底($4\ \text{cm}\times 3\ \text{cm}\times 1\ \text{cm}$)中间,如图 22(a)所示。当光入射到波导时,随着微纳光纤半径的减小,更多的倏逝波与石墨烯相互作用。部分 TE 模式电场会与 MgF_2 相互作用,

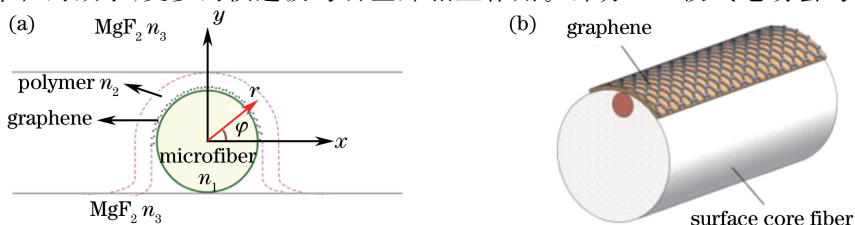


图 22 (a)涂覆石墨烯的微纳光纤的混合波导截面示意图;(b)石墨烯涂覆表面芯的光纤偏振器示意图

Fig. 22 (a) Schematic of cross section of hybrid wave-guide with graphene coated micro-nanofiber;

(b) schematic of optical fiber polarizer with graphene coated surface core

使得 TE 模式损耗大于 TM 模式损耗。仿真结果表明,当微纳光纤半径小于 $1\ \mu\text{m}$ 时,该混合波导适用于 TM 偏振器,且光纤半径为 $0.8\ \mu\text{m}$ 。当传播长度为 $3.5\ \text{mm}$ 时,消光比高达 $27\ \text{dB}$ 。

2015 年, Guan 等^[43]对基于石墨烯表面芯的光纤偏振器进行了理论分析,验证了文献[16]对 TE 模式和 TM 模式可以自由切换的实验结果,结构如图 22(b)所示。当石墨烯化学势为 $0\sim 0.3\ \text{eV}$ 时, TM 模式损耗比 TE 大,该偏振器为 TE 偏振器;当石墨烯化学势为 $0.48\sim 0.54\ \text{eV}$ 时, TE 模式损耗大,传输 TM 模式。为了缩小器件尺寸,增大消光比,在石墨烯表面涂覆厚度为 $800\ \text{nm}$ 的高折射率材料 PMMA,增加了垂直方向光与石墨烯的耦合程度,使得两个模式的损耗差增大。当涂覆石墨烯的长度为 $3\ \text{mm}$ 时, TE 和 TM 偏振器的消光比分别为 $25.1\ \text{dB}$ 和 $26.0\ \text{dB}$ 。

4 结束语

自 2004 年研究人员利用机械剥离的方法将石墨烯从石墨晶体中分离出来之后,石墨烯便成为材料学、物理学以及其他相关领域的研究热点。介绍了基于石墨烯的光纤激光器、调制器、SPR 传感器和偏振器的工作原理及器件性能。在石墨烯光纤器件的应用方面,还有很多问题有待解决:1) 石墨烯的制备、转移方法不完善,生成石墨烯的成本高、产量低;2) 石墨烯的衰减特性使器件产生较大的损耗;3) 石墨烯与光的相互作用较弱,使得石墨烯无法对器件产生足够的影响;4) 调制速度和器件尺寸有待完善。随着制备工艺的逐渐成熟,对石墨烯光学、电学和机械性能研究的逐渐深入有望进一步推动石墨烯光纤器件的发展,并逐步实现商业化。

参 考 文 献

- [1] 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.
- [2] Li Shaojuan, Gan Sheng, Mu Haoran, *et al.* Research progress in graphene use in photonic and optoelectronic devices [J]. *New Carbon Materials*, 2014, 29(5): 329-356.
李绍娟, 甘 胜, 沐浩然, 等. 石墨烯光电子器件的应用研究进展[J]. *新型碳材料*, 2014, 29(5): 329-356.
- [3] Hu Tonghuan, Jiang Guobao, Chen Yu, *et al.* Passive harmonic mode-locking in Er-doped fiber laser based on mechanical exfoliated graphene saturable absorber[J]. *Chinese J Lasers*, 2015, 42(8): 0802013.
胡同欢, 蒋国保, 陈 宇, 等. 机械剥离石墨烯被动谐波锁模掺铒光纤激光器[J]. *中国激光*, 2015, 42(8): 0802013.
- [4] Ren Jun, Wu Sida, Cheng Zhaochen, *et al.* Mode-locked femtosecond erbium-doped fiber laser based on graphene oxide versus semiconductor saturable absorber mirror[J]. *Chinese J Lasers*, 2015, 42(6): 0602013.
任 军, 吴思达, 程昭晨, 等. 基于氧化石墨烯与半导体可饱和吸收镜的锁模飞秒掺铒光纤激光器[J]. *中国激光*, 2015, 42(6): 0602013.
- [5] Zhou F, Hao R, Jin X F, *et al.* A graphene-enhanced fiber-optic phase modulator with large linear dynamic range[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2014, 26(18): 1867-1870.
- [6] Kim J A, Hwang T, Dugasani S R, *et al.* Graphene based fiber optic surface plasmon resonance for bio-chemical sensor applications[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 184(4): 426-433.
- [7] Bao Q L, Zhang H, Wang B, *et al.* Broadband graphene polarizer[J]. *Nature Photonics*, 2011, 5(7): 411-415.
- [8] Bi Weihong, Wang Yuanyuan, Fu Guangwei, *et al.* Study on the electro-optic modulation properties of graphene-coated hollow optical fiber[J]. *Acta Physica Sinica*, 2016, 65(4): 047801.
毕卫红, 王圆圆, 付广伟, 等. 基于石墨烯涂覆空心光纤光电调制特性的研究[J]. *物理学报*, 2016, 65(4): 047801.
- [9] Bi Weihong, Li Caili, Wang Xiaoyu, *et al.* Study on birefringence and electro-optic properties of graphene covered microfiber[J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(10): 1026013.
毕卫红, 李彩丽, 王晓愚, 等. 覆石墨烯微纳光纤双折射与光电调控特性分析[J]. *光学学报*, 2016, 36(10): 1026013.
- [10] Avouris P. Graphene: Electronic and photonic properties and devices[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(11): 4285-4294.
- [11] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, *et al.* Ultrahigh electron mobility in suspended graphene[J]. *Solid State Communications*, 2008, 146(9-10): 351-355.

- [12] Kuzmenko A B, Van H E, Carbone F, *et al.* Universal optical conductance of graphite[J]. Physical Review Letters, 2008, 100(11): 117401.
- [13] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, *et al.* Fine structure constant defines visual transparency of graphene [J]. Science, 2008, 320(5881): 1308-1313.
- [14] Hanson G W. Dyadic Green's functions and guided surface waves for a surface conductivity model of graphene[J]. Journal of Applied Physics, 2008, 103(6): 064302.
- [15] Falkovsky L A, Pershoguba S S. Optical far-infrared properties of graphene monolayer and multilayer[J]. Physical Review B, 2007, 76(15): 153410.
- [16] Bao Q L, Zhang H, Wang B, *et al.* Atomic-layer graphene as a saturable absorber for ultrafast pulsed laser [J]. Advanced Functional Materials, 2009, 19(19): 3077-3083.
- [17] Zhang Cheng, Luo Zhengqian, Wang Jinzhang, *et al.* Dual-wavelength mode-locked Yb-doped fiber laser based on the interaction of graphene and fiber-taper evanescent field[J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(6): 0602006.
张成, 罗正钱, 王金章, 等. 熔锥光纤倏逝场作用石墨烯双波长锁模掺镱光纤激光器[J]. 中国激光, 2012, 39(6): 0602006.
- [18] Song Y W, Jang S Y, Han W S, *et al.* Graphene mode-lockers for fiber lasers functioned with evanescent field interaction[J]. Applied Physics Letters, 2010, 96(5): 051122.
- [19] Lee E J, Choi S Y, Jeong H, *et al.* Active control of all-fiber graphene devices with electrical gating [J]. Nature Communications, 2015, 6: 6851.
- [20] Zapata J D, Steinberg D, Saito L A M, *et al.* Efficient graphene saturable absorbers on D-shaped optical fiber for ultrashort pulse generation[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 20644.
- [21] Luo Z Q, Wang J Z, Zhou M, *et al.* Multiwavelength mode-locked erbium-doped fiber laser based on the interaction of graphene and fiber-taper evanescent field[J]. Laser Physics Letters, 2012, 9(3): 229-233.
- [22] He X Y, Liu Z B, Wang D N, *et al.* Passively mode-locked fiber laser based on reduced graphene oxide on microfiber for ultra-wide-band doublet pulse generation[J]. Journal of Lightwave Technology, 2012, 30(7): 984-989.
- [23] Liu X M, Yang H R, Cui Y D, *et al.* Graphene-clad microfiber saturable absorber for ultrafast fiber lasers [J]. Scientific Reports, 2016, 6: 20624.
- [24] Liu Z B, He X Y, Wang D N. Passively mode-locked fiber laser based on a hollow-core photonic crystal fiber filled with few-layered graphene oxide solution[J]. Optics Letters, 2011, 36(16): 3024-3026.
- [25] Chen T, Chen H F, Wang D N, *et al.* Graphene saturable absorber based on slightly tapered fiber with inner air-cavity [J]. Journal of Lightwave Technology, 2015, 33(11): 2332-2336.
- [26] Zhou F, Jin X F, Hao R, *et al.* A graphene-based all-fiber electro-absorption modulator[J]. Journal of Optics, 2016, 45(4): 337-342.
- [27] Li Wei. Micro/Nanofiber-based graphene ultrafast all-optical modulators[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013: 2.
李威. 基于微纳光纤的石墨烯超快全光调制器研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013: 2.
- [28] Liu Z B, Feng M, Jiang W S, *et al.* Broadband all-optical modulation using a graphene-covered-microfiber[J]. Laser Physics Letters, 2013, 10(6): 065901.
- [29] Zhang H J, Healy N, Shen L, *et al.* Enhanced all-optical modulation in a graphene-coated fiber with low insertion loss [J]. Scientific Reports, 2016, 6: 23512.
- [30] Li W, Chen B G, Meng C, *et al.* Ultrafast all-optical graphene modulator[J]. Nano Letters, 2014, 14(2): 955-959.
- [31] Xu F, Chen J H, Zheng B C, *et al.* Polarization-dependent all-optical modulator with ultra-high modulation depth based on a stereo graphene-microfiber structure[J]. Physics, 2015: arXiv.
- [32] Ubeid M F, Shabat M M. Analytical sensitivity and reflected power through a D-shape optical fiber sensor[J]. Opto-Electronics Review, 2014, 22(3): 191-195.
- [33] Ubeid M F, Shabat M M. Numerical investigation of a D-shape optical fiber sensor containing graphene[J]. Applied Physics A, 2015, 118(3): 1113-1118.
- [34] Fu H Y, Zhang S W, Chen H, *et al.* Graphene enhances the sensitivity of fiber-optic surface plasmon resonance biosensor[J]. IEEE Sensor Journal, 2015, 15(10): 5478-5482.
- [35] Patnaik A, Senthilnathan K, Jha R. Graphene-based conducting metal oxide coated D-shape optical fiber SPR sensor

- [J]. IEEE Photonics Technology Letters, 2015, 27(23): 2437-2440.
- [36] Dash J N, Jha R. Graphene-based birefringent photonic crystal fiber sensor using surface plasmon resonance[J]. IEEE Photonics Technology Letters, 2014, 26(11): 1092-1095.
- [37] Dash J N, Jha R. On the performance of graphene-based D-shaped photonic crystal fibre biosensor using surface plasmon resonance[J]. Plasmonics, 2015, 10(5): 1123-1131.
- [38] Rifat A A, Mahdiraji G A, Ahmed R, *et al.* Copper-graphene-based photonic crystal fiber plasmonic biosensor[J]. IEEE Photonics Journal, 2016, 8(1): 4800408.
- [39] Bao Q L, Loh K P. Graphene photonics, plasmonics, and broadband optoelectronic devices[J]. ACS Nano, 2012, 6(5): 3677-3694.
- [40] Zhang H J, Healy N, Shen L, *et al.* Graphene-based fiber polarizer with PVB-enhanced light interaction[J]. Journal of Lightwave Technology, 2016, 34(15): 3563-3567.
- [41] Li W X, Yi L L, Zheng R, *et al.* Fabrication and application of a graphene polarizer with strong saturable absorption[J]. Photonics Research, 2016, 4(2): 41-44.
- [42] He X Y, Zhang X C, Zhang H, *et al.* Graphene covered on microfiber exhibiting polarization and polarization-dependent saturable absorption[J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2014, 20(1): 55-61.
- [43] Guan C Y, Li S Q, Shen Y Z, *et al.* Graphene-coated surface core fiber polarizer[J]. Journal of Lightwave Technology, 2015, 33(2): 349-353.