

基于飞秒激光加工的马赫-曾德尔干涉氢气传感器

成 洁 杨明红 王 闵 戴玉堂

(武汉理工大学光纤传感技术国家工程实验室, 湖北 武汉 430070)

摘要 介绍了一种基于光纤微加工的氢气传感技术方案。利用波长为 800 nm 的飞秒激光脉冲在普通单模光纤上加工马赫-曾德尔(M-Z)干涉腔,并采用磁控溅射方法在加工后的 M-Z 干涉微腔上溅射钯(Pd)膜,制备了一种新型的光纤氢气传感器。分析了加工工艺对微腔干涉效果的影响,选择合适的加工参数以及加工后对微腔进行后续处理,可使微腔的透射光谱的分辨率得到提高。实验研究了腔长为 40 μm 的 M-Z 干涉传感器分别镀 36 nm、110 nm Pd 膜后,对氢气的响应。结果表明,在不同的氢气浓度下,镀 Pd 膜的 M-Z 干涉传感器都表现出对氢气的敏感特性,随着氢气浓度的增大,透射光谱会向长波长方向偏移,其中 Pd 膜厚度为 110 nm 比厚度为 36 nm 的传感器对氢气有更好的灵敏度。

关键词 传感器;马赫-曾德尔干涉;飞秒激光;氢气;磁控溅射

中图分类号 O436 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201232.0706001

Mach-Zehnder Interference Hydrogen Sensor Based on Femtosecond Laser Processing

Cheng Jie Yang Minghong Wang Min Dai Yutang

(National Engineering Laboratory for Fiber Optic Sensing Technology, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei 430070, China)

Abstract A kind of hydrogen sensing technologic solution is proposed based on optical fiber micromachining. The femtosecond laser with 800 nm wavelength is used to fabricate a Mach-Zehnder (M-Z) interference cavity in single-mode optical fiber, and the palladium(Pd) film is deposited in the M-Z interference cavity by magnetron sputtering processing to make novel optical fiber hydrogen gas sensor. The effect of micromachining process on microcavity interference is analyzed. The resolution of the transmission spectrum is improved by choosing the right processing parameters and the follow-up processing of the cavity. The response to hydrogen of M-Z interference sensor is experimentally studied with the cavity length of 40 μm , the thickness of Pd film of 36 nm and 110 nm respectively. The results show that M-Z interference sensor with Pd film is sensitive to hydrogen of different concentrations. The transmission spectrum will offset toward the direction of long wavelength along with the increase of hydrogen concentration, and the response to hydrogen of sensor with 110 nm Pd film is more sensitive than 36 nm Pd film.

Key words sensors; Mach-Zehnder interference; femtosecond laser; hydrogen gas; magnetron sputtering

OCIS codes 060.2370; 230.4000; 140.3570

1 引 言

光纤传感具有不受电磁干扰、分辨率高、稳定性好、可靠性高、耐腐蚀和体积小等优势,越来越受到人们的重视,被广泛应用于测量应变、压力、振动、加速度、温度、超声波和折射率等物理量,并在复杂及

恶劣环境中得到了很好的应用^[1,2]。由于飞秒激光脉冲烧蚀阈值的确定性,微精细加工过程可以精确控制,同时由于飞秒激光脉冲持续时间只有飞秒量级,远小于材料中受激电子通过声子将能量转移、转化等的时间,避免了热扩散的影响,在加工过程中限

收稿日期: 2012-01-10; **收到修改稿日期**: 2012-02-15

基金项目: 国家自然科学基金(60908020)资助课题。

作者简介: 成 洁(1988—),男,硕士研究生,主要从事光纤传感技术方面的研究。E-mail: chj_1621@qq.com

导师简介: 杨明红(1975—),男,博士,研究员,主要从事薄膜光纤传感方面的研究。

E-mail: minghong.yang@whut.edu.cn

制了热影响区,避免了热熔化的存在^[3~6]。利用飞秒激光微加工技术,可在光纤上刻蚀微孔、微腔、法布里-珀罗(F-P)干涉腔、马赫-曾德尔(M-Z)干涉腔和长周期光纤光栅等微结构^[7~15]。然而,这些光纤微结构器件都是基于光纤微加工后微腔的变化实现传感,微腔的填充物质为空气,即是基于空气微腔的变化。如果在微腔中填充气体敏感材料,则可以实现新型的微结构光纤传感。

氢气作为一种清洁能源和重要的化工原料,得到了广泛的重视。但氢气易燃易爆,实验测定,空气里如果混入氢气的体积达到总体积的 4%~74.2%,点燃时就会发生爆炸。因此,对氢气浓度的检测非常重要。由于本质安全,基于光纤的氢气传感器是最有应用价值的一种方案,尽管当前的光纤氢气传感器研究很多,但仍然存在很多问题,迫切需要新型光纤氢气传感方案和技术。

本文利用飞秒激光在普通单模光纤(SMF)上加工,烧蚀掉部分纤芯,形成一个 M-Z 干涉腔。其中 M-Z 干涉仪的一个臂是用飞秒激光烧蚀掉部分纤芯和包层形成的空气腔,另一个臂是剩余的纤芯。利用磁控溅射镀膜机,向加工的微型腔中镀钯(Pd)膜。由于氢气与 Pd 的可逆反应,Pd 的光学参数(折射率、反射率等)会随氢气浓度的变化而发生改变,

通过分析不同氢气浓度下透射光谱曲线的变化,来实现 M-Z 干涉仪对氢气的重复测量。

2 基本原理

图 1 为光纤 M-Z 干涉腔结构图。其中输入光通过微腔时被分成两路,一路通过剩余纤芯传输,一路通过空气腔传输。通过微腔后的两束光 I_{out1} 、 I_{out2} 在纤芯汇聚时,由于光程差和相位差的存在,会产生干涉现象。图 1 中, L 为微腔的腔长, D 为被烧蚀掉的纤芯的厚度。由于加工的微腔反射率很低,可忽略掉多次反射,同时,由于 Pd 膜厚度很薄,通过空气腔与剩余纤芯之间的 Pd 膜的光强很弱,为简化分析,忽略这层 Pd 膜。且实验只考虑光谱的偏移,未计光功率的衰减,为简化仿真,忽略 Pd 的消光系数 k 对光强的影响。光纤 M-Z 腔的干涉原理可表示为

$$I_{out} = I_{out1} + I_{out2} + 2 \sqrt{I_{out1} I_{out2}} \cos\left(\frac{2\pi\Delta nL}{\lambda} + \varphi_0\right), \quad (1)$$

式中 I_{out1} 和 I_{out2} 分别为上下两条光路的光强, Δn 为上下两条光路的有效折射率之差, λ 为传播的光波长, φ_0 为初始相位。

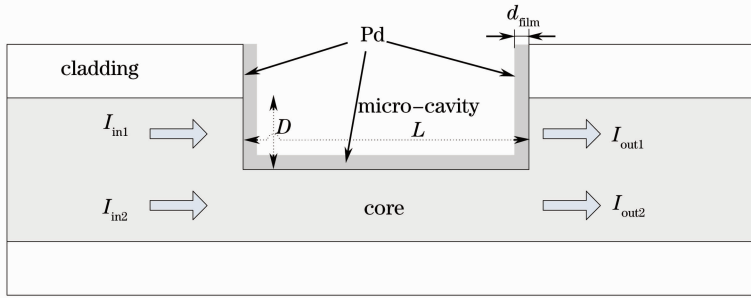


图 1 M-Z 腔干涉原理图

Fig. 1 Principle diagram of M-Z cavity interference

对于光谱极小值,有

$$\frac{2\pi\Delta nL}{\lambda_k} + \varphi_0 = (2k + 1)\pi, \quad k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2)$$

从而得到

$$\lambda_k = \frac{2\pi\Delta nL}{(2k + 1)\pi - \varphi_0}, \quad k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3)$$

式中 $\Delta nL = 2(n_{film} - n_{core})d_{film} + (n_{cavity} - n_{core})(L - 2d_{film})$, d_{film} 为 Pd 膜的厚度, n_{film} 、 n_{core} 、 n_{cavity} 分别为 Pd 膜、纤芯和微腔的折射率, λ_k 是第 k 个下降峰所对应的波长。

3 M-Z 腔的设计加工

3.1 微加工系统

图 2 为飞秒微加工系统的原理图。实验所使用的飞秒微加工系统由飞秒激光器(Cyber Laser Inc.)、光路系统、CCD 监控系统和三维工作台组成。飞秒激光器的输出波长为 800 nm,脉宽为 180 fs,平均输出功率为 1.1 W,脉冲频率 1 kHz,脉冲能量 1.1 mJ,激光器输出的光束直径为 6 mm,CCD 监控系统能实时在线监测加工过程;其中三维工作台移动范围为 ± 100 、 ± 100 、 ± 25 mm,移动精度为 1.0、1.0、0.5 μm 。

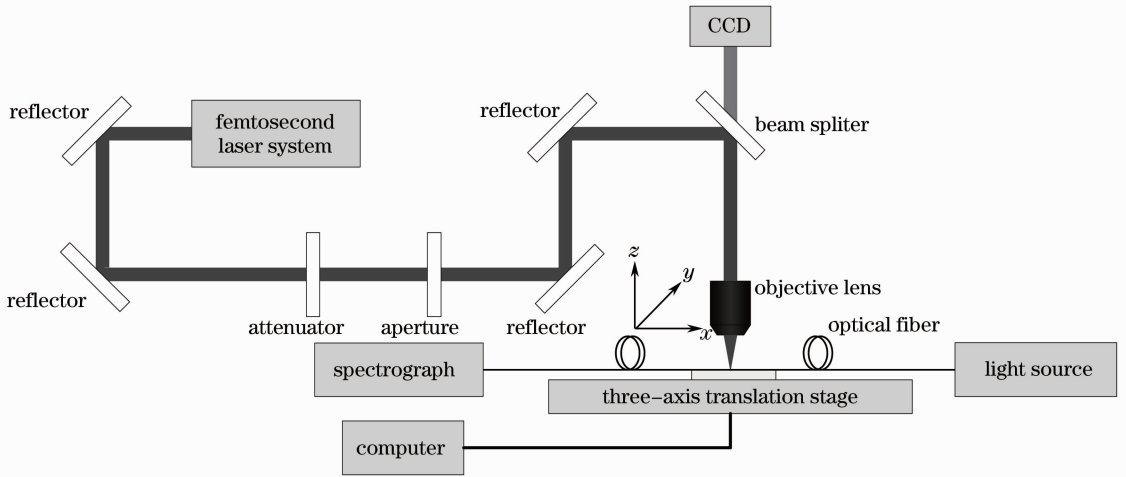


图 2 飞秒微加工系统

Fig. 2 Femtosecond micr- processing system

3.2 M-Z 腔加工

飞秒激光加工是利用雪崩电离或多光子电离等非线性效应,使金属、有机物和透明材料瞬间蒸发,而不通过熔化过程。飞秒激光的烧蚀过程包括通过光激发产生导带电子,导带电子通过焦耳加热或雪崩电离在光场中吸收能量,形成等离子体,等离子体再通过电子声子耦合,把能量传递给晶格。由于飞秒激光为超短脉冲激光,所以有很小的热影响区和很高的空间精度^[16]。

加工 M-Z 干涉腔时,将光纤固定在玻璃片上,用三维工作台上的夹具夹紧,光纤一端接光源,另一端接光谱仪。调整工作台,使激光束经显微物镜聚焦在光纤的表面,此时,CCD 的成像最清晰。微调工作台,使激光束聚焦点偏离光纤纤芯中心 $3\ \mu\text{m}$ 左右,这样保证加工时,激光束只刻蚀掉部分纤芯,能形成 M-Z 干涉腔的两条光路。同时选择适当的物镜、光阑等,使加工的微腔有好的干涉效果。加工过程中,通过观察光谱仪的谱线变化,可实时监测加工过程。

由于经物镜输出的激光能量呈高斯分布,加工

出的 M-Z 腔两个端面并不严格平行,这将导致部分光从空气腔中发散出去;同时,由于加工过程中溅射的微小颗粒吸附在微腔表面,部分光被散射出去。这将引起透射光强的减弱,导致干涉谱的对比度不高,干涉峰变钝,有很多毛刺,干涉峰变得不平滑。对于应用来说,这将增大对干涉谱寻峰值的难度,也会增大寻峰值的错误率,使测量的准确性和可靠性降低。同时也给后续的信号处理带来困难,增大解调系统的复杂程度,不利于传感器件的普及应用。加工过程中,可以通过加工工艺来改进,如设置合适的工作台移动速度,选用恰当的衰减器和光阑,选用合适的物镜;加工后,先用超声机清洗,再用低浓度的氢氟酸溶液清洗微腔等措施可提高加工出的微腔的干涉谱线对比度。

图 3 为在光学电子显微镜下看到的放大 500 倍后的加工效果图。加工过程中使用衰减器 1,图中 4 个微腔从左至右的加工参数分别为:光阑 6,能量 191 mW;光阑 5,能量 192 mW;光阑 4,能量 280 mW;光阑 4,能量 190 mW。从图中可以看出,相同的能量,光阑越大,刻蚀出的腔锥度越小,但烧

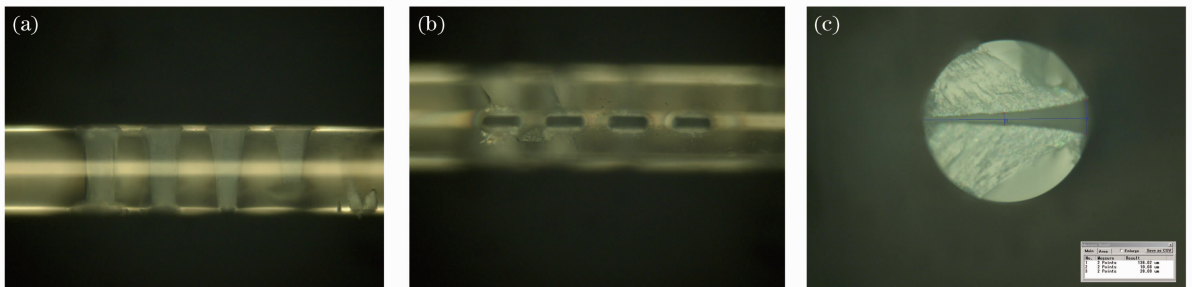


图 3 加工后的显微图。(a)侧面图;(b)正面图;(c)截面图

Fig. 3 Microphotograph after processing. (a) Side view; (b) front view; (c) section view

蚀也越严重;在使用光阑 4 的情况下,使用较大的能量刻蚀出的腔锥度也较小。图 4 为在使用衰减器 1,光阑 4 时,锥度和激光器输出能量的关系。其中锥度计算公式为

$$c = \frac{l_t - l_b}{h}, \quad (4)$$

式中 c 为锥度, l_t 为腔顶面长度, l_b 为腔底面长度, h 为腔的深度,横轴为激光器实际输出的功率。从图中可以看出,随着能量的增大,加工出的腔锥度越小。但能量太小,刻蚀出腔的深度达不到纤芯,不会产生干涉现象,能量太大,光纤很容易断。

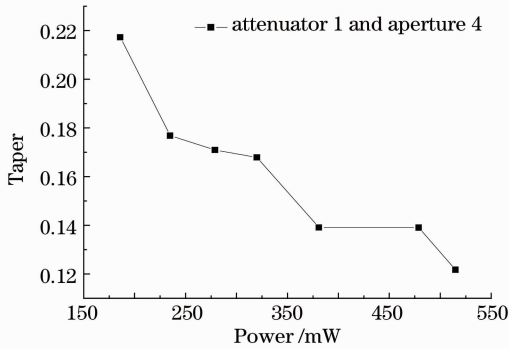


图 4 锥度与能量关系

Fig. 4 Relation between taper and energy

表 1 磁控溅射法镀膜工艺参数

Table 1 Parameters of magnetron-sputtering coating processing

| Start power /W | Sputtering power /W | Vacuum /Pa | Working gas | Working pressure /Pa | Deposition rate /(nm/s) |
|----------------|---------------------|------------|-------------|----------------------|-------------------------|
| 60 | 100 | 10^{-3} | Ar | 0.5 | 0.14 |

图 5 为在单模光纤上加工的 M-Z 腔上镀大约 110 nm Pd 膜后,在电镜下看到的图片,图 5(a)为放大 1000 倍,正面朝上的 M-Z 腔正面图;图 5(b)为在腔处切断后放大 1000 倍的截面图。从图中可以看出光纤微腔外面和微腔中都沉积了一层 Pd 膜。

实验测试装置原理图如图 6 所示,由光源、气室和光谱仪等组成。实验中,将腔长为 40 μm ,膜厚分

4 氢气传感实验与讨论

Pd 是一种理想的氢气敏感材料,Pd 与氢气相互作用,会发生可逆反应。当氢气分子移动到 Pd 的表面时,由于 Pd 的特殊原子结构,它能与氢生成不稳定的化学键,这时候氢分子裂解为两个氢原子,当氢气的浓度达到一定值时,氢原子与 Pd 能形成稳定的结构;当氢气浓度降低的时候,氢原子能够从 Pd 中扩散出来,Pd 能够恢复到原来的状态。常温下,1 体积海绵钯可吸收 900 体积氢气,1 体积胶体钯可吸收 1200 体积氢气。同时,金属钯能吸收大量氢气,使体积显著胀大,变脆乃至破裂成碎片。Pd 与氢气的这种相互作用,会使 Pd 的物理光学性质(如折射率、透射率等)发生变化。当微腔内镀上 Pd 膜后,将其置于氢气环境中,微腔内的 Pd 膜会与氢气发生可逆反应,改变 Pd 膜的折射率,从而引起空气腔有效折射率的改变,通过检测 M-Z 干涉仪的输出光谱变化,就能相应的检测出环境中的氢气浓度。

实验中采用德国 BESTEC 公司生产的超高真空磁控溅射镀膜系统,使用直流溅射位分别镀大约 36 nm 和 110 nm 钯膜,溅射工艺如表 1 所示。

别为 36 nm 和 110 nm 的 M-Z 干涉传感器放入密封的气室中,传感器一端接光源(中心波长为 1310 nm 的 LED 光源),另一端接光谱仪(YOKOGAWA AQ6370B)。分别向气室中通入体积分数为 4%、8%、12%、16% 的氢气,随着 Pd 对氢气的吸收,Pd 的复折射率会减小^[17],从而引起空气腔的有效折射率的改变,传感器输出的光谱会发生偏移,通过光谱

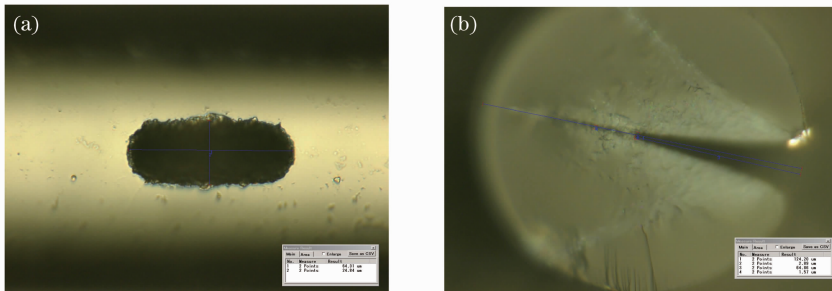


图 5 镀 110 nm Pd 膜后电镜下图片。(a) 正面图; (b) 截面图

Fig. 5 Electron microscopic images with 110 nm Pd film. (a) Front view; (b) section view

仪记录下各个氢气浓度下的光谱图。最后,打开气室盖子,将传感探头暴露在空气中几分钟,使大部分氢气从Pd膜中释放出来,再记录下此

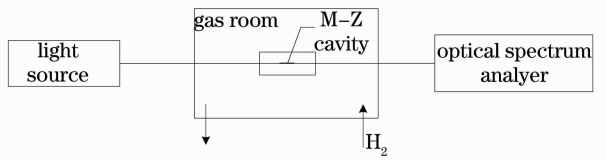


图 6 M-Z 腔氢气检测原理图

Fig. 6 Principle diagram of M-Z cavity detecting hydrogen

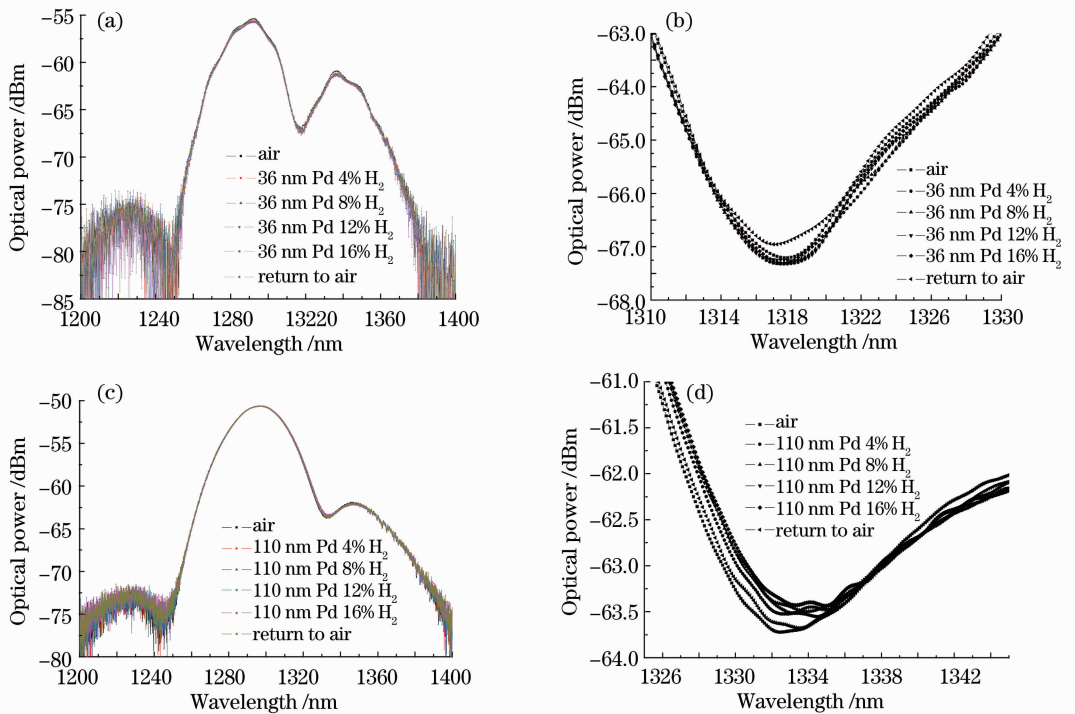


图 7 不同 Pd 膜厚下通入氢气后的透射谱。(a), (b) $d_{\text{film}} = 36 \text{ nm}$; (c), (d) $d_{\text{film}} = 110 \text{ nm}$

Fig. 7 Transmission spectra with different thicknesses of Pd film in different concentrations of hydrogen.

(a), (b) $d_{\text{film}} = 36 \text{ nm}$; (c), (d) $d_{\text{film}} = 110 \text{ nm}$

图 8 显示了光谱偏移随氢气浓度的变化关系。从图中可以看到,腔长均为 $40 \mu\text{m}$ 时,镀 110 nm Pd 膜比镀 36 nm Pd 膜有更大的波长漂移量。用线性拟合后得到的曲线斜率来近似体现灵敏度,镀 110 nm Pd 膜时,大约为 $0.155 \text{ nm}/\%$,镀 36 nm Pd 膜时,大约为 $0.07 \text{ nm}/\%$,可以看到镀 110 nm Pd 膜时的灵敏度比镀 36 nm Pd 膜有很大提高。出现这种现象的原因可能是 Pd 膜很薄,与氢气反应后很容易达到饱和。同时,当 Pd 膜比较厚时,吸收更多的氢气才能

时的光谱图。

图 7 为腔长为 $40 \mu\text{m}$ 的 M-Z 干涉传感器,分别镀 36 nm 和 110 nm Pd 膜后,在不同氢气浓度下,光谱曲线的漂移。通过比较图 7(a) 和 (c) 可以看到,膜厚大时,在相同的氢气浓度变化范围下,光谱漂移越明显。图 7(b) 和 (d) 为膜厚分别为 36 nm 和 110 nm 时的光谱局部放大图。从图中光谱的变化可以看到,当打开气室盖子后一段时间,光谱基本上能回复或接近原来的初始谱线。这说明微腔中的 Pd 膜与氢气发生了可逆反应,引起了微腔的有效折射率的改变,传感器输出光谱发生偏移,同时也说明传感器对氢气响应的回复性较好。

达到饱和,同时会引起 Pd 膜更大的折射率的改变,这将使空气腔的有效折射率变化量增大,引起光谱更大的偏移量。同时,线性拟合后,对于镀 110 nm Pd 膜的传感器,线性度为 20.27% ,镀 36 nm Pd 膜的传感器,线性度为 6.67% 。可以看到镀 36 nm Pd 膜时有更好的线性度。出现线性度不高的原因可能是微腔中所镀 Pd 膜的厚度不均匀, Pd 膜与光纤的结合力不够强。在今后的研究中,需在通过改进镀膜工艺来提高线性度上做进一步的研究。

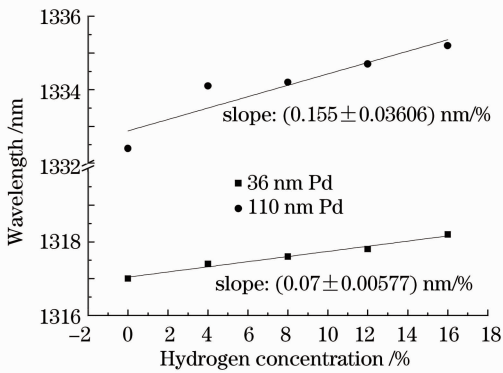


图 8 光谱偏移随氢气浓度的变化关系

Fig. 8 Relation between the offset of spectrum and the concentration of hydrogen

5 结 论

本文提出了一种新型光纤氢气传感方案和技术,利用飞秒激光在单模光纤上加工 M-Z 干涉腔,再在微腔上镀对氢气敏感的 Pd 膜,做成对氢气敏感的传感探头。通入不同浓度的氢气时,传感器都表现出对氢气较强的敏感特性。随着氢气浓度的增大,透射光谱有向长波长方向偏移的现象。其中镀 110 nm Pd 膜比镀 36 nm Pd 膜,输出光谱有更大的偏移量。由于加工的锥度、加工面的平整度及镀膜的厚度和质量对传感性能都有很大影响,在今后的实验中,需在飞秒加工工艺和镀膜工艺上做进一步的研究。

参 考 文 献

- Rao Yunjiang, Deng Ming, Zhu Tao. Visibility-enhanced in-line Fabry-Perot interferometers by the use of femtosecond lasers[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(6): 1459~1462
饶云江, 邓明, 朱涛. 飞秒激光加工的高对比度法布里-珀罗干涉传感器[J]. *中国激光*, 2009, **36**(6): 1459~1462
- Wang Wei, Rao Yunjiang, Tang Qingtao *et al.*. Micromachining of an in-fiber extrinsic Fabry-Perot interferometric sensor by using a femtosecond laser[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(12): 1660~1664
王维, 饶云江, 唐庆涛等. 飞秒激光加工的微型光纤法布里-珀罗干涉传感器[J]. *中国激光*, 2007, **34**(12): 1660~1664
- Zhang Weigang, Liu Zhuolin, Yin Limei. Femtosecond laser micro-machined V-shaped fiber micro-cavity and its interference spectrum characteristics[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(7): 0706007
张伟刚, 刘卓琳, 殷丽梅. 飞秒激光刻蚀 V 型光纤微腔及其干涉谱特性[J]. *光学学报*, 2011, **31**(7): 0706007
- Wu Yiming, Li Ming, Cheng Guanghua. Fabricating micro fiber Fabry-Perot sensor with femtosecond laser pulses [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39**(4): 584~587

- 吴易明, 李明, 程光华. 飞秒激光制造微型光纤法布里-珀罗干涉传感器[J]. *光子学报*, 2010, **39**(4): 584~587
- Sun Dong, Ran Zengling, Rao Yunjiang. Laser-machined miniature fiber-optic refractive-index sensor tip [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39**(7): 1239~1242
孙东, 冉曾令, 饶云江. 激光加工微型光纤折射率传感器的工艺与特性[J]. *光子学报*, 2010, **39**(7): 1239~1242
- Xu Fuguo, Rao Yunjiang, Ran Zengling. Optical fiber Fabry-Perot strain sensor fabricated by using laser micromachining[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(8): 2202~2207
徐富国, 饶云江, 冉曾令. 激光微加工的光纤法布里-珀罗应变传感器[J]. *光学学报*, 2010, **30**(8): 2202~2207
- Ying Wang, D. N. Wang, Minwei Yang *et al.*. Refractive index sensor based on a microhole in single-mode fiber created by the use of femtosecond laser micromachining[J]. *Opt. Lett.*, 2009, **34**(21): 3328~3330
- Zhang Qi, Zhang Weigang, Zhang Jian *et al.*. Micro-cavity fabricated by femtosecond lasers and its application in fiber-loop ring-down spectroscopy[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(3): 713~717
张琦, 张伟刚, 张健等. 飞秒激光蚀刻光纤微腔及其在光纤环衰荡腔中的应用[J]. *中国激光*, 2009, **36**(3): 713~717
- Wang Chunbao, Zhang Weigang, Liu Zhuolin *et al.*. Research on character of the cascade of fiber cavity and connection with fiber Bragg grating[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(6): 1485~1489
王春宝, 张伟刚, 刘卓琳等. 光纤微腔级联性质及布拉格光栅特性研究[J]. *中国激光*, 2010, **37**(6): 1485~1489
- Lan Jiang, Longjiang Zhao, Sumei Wang *et al.*. Femtosecond laser fabricated all-optical fiber sensors with ultrahigh refractive index sensitivity: modeling and experiment[J]. *Opt. Express*, 2011, **19**(18): 17591~17598
- Tao Wei, Yukun Han, Yanjun Li *et al.*. Temperature-insensitive miniaturized fiber inline Fabry-Perot interferometer for highly sensitive refractive index measurement[J]. *Opt. Express*, 2008, **16**(8): 5764~5769
- Z. L. Ran, Y. J. Rao, W. J. Liu *et al.*. Laser-micromachined Fabry-Perot optical fiber tip sensor for high-resolution temperature-independent measurement of refractive index[J]. *Opt. Express*, 2008, **16**(3): 2252~2263
- Ying Wang, Yuhua Li, Changrui Liao *et al.*. High-temperature sensing using miniaturized fiber in-line Mach-Zehnder interferometer[J]. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 2010, **22**(1): 39~41
- Minwei Yang, D. N. Wang, Ying Wang *et al.*. Long period fiber grating formed by periodically structured microholes in all-solid photonic bandgap fiber [J]. *Opt. Express*, 2010, **18**(3): 2183~2189
- Shujing Liu, Long Jin, Wei Jin *et al.*. Structural long period gratings made by drilling micro-holes in photonic crystal fibers with a femtosecond infrared laser [J]. *Opt. Express*, 2010, **18**(6): 5496~5503
- Yu Haijuan, Li Gang, Chen Meng *et al.*. Effect of femtosecond laser parameters on micromachining process [J]. *Laser Technology*, 2005, **29**(3): 304~307
于海娟, 李港, 陈檬等. 飞秒激光加工过程中光学参数对加工的影响[J]. *激光技术*, 2005, **29**(3): 304~307
- Kerstin Schroeder, Wolfgang Ecke, Reinhardt Willsch. Optical fiber Bragg grating hydrogen sensor based on evanescent-field interaction with palladium thin-film transducer [J]. *Opt. & Lasers in Engng.*, 2009, **47**(10): 1018~1022

栏目编辑: 何卓铭