

一种反射型全光纤氢气传感器的设计

周 峰¹ 邱孙杰¹ 罗 炜¹ 徐 飞^{1,2} 陆延青¹

(¹ 南京大学现代工程与应用科学学院固体微结构物理国家重点实验室, 江苏 南京 210093)

² 南京大学(苏州)高新技术研究院, 江苏 苏州 215123

摘要 介绍了一种基于光子晶体光纤(PCF)干涉仪的新型氢气传感器。该传感器采用反射式光路设计,在氢气传感单元中引入一段 PCF。该 PCF 的一端以及一部分包层外壁在真空条件下蒸镀了一层金属钯膜,另一端接入光路,构成一套全光纤氢气传感系统。实验中记录了氢气浓度(体积分数)从 0 到 5% 变化时传感单元对应的干涉谐振波长的变化,谐振波长最大的移动可达 1.2 nm,相比大多数基于布拉格光栅的光纤氢气传感器,相同条件下灵敏度有很大的提高。整套传感系统未引入任何分立的光学元件,在兼顾了全光纤光路的条件下,实现了较高的检测灵敏度。

关键词 传感器;光子晶体光纤;反射型;全光纤;氢气传感器

中图分类号 O436 **文献标识码** A **doi:** 10.3788/AOS201333.1106003

Design of Reflective All-Fiber Hydrogen Sensor

Zhou Feng¹ Qiu Sunjie¹ Luo Wei¹ Xu Fei^{1,2} Lu Yanqing¹

(¹ National Laboratory of Solid State Microstructures, College of Engineering and Applied Sciences, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210093, China

² High-Tech Institute, Nanjing University at Suzhou, Suzhou, Jiangsu 215123, China

Abstract A new method by introducing a photonic crystal fiber (PCF) inline interferometer for hydrogen sensing is demonstrated. The sensing unit contains a piece of PCF, constituting a reflection-type hydrogen sensing system. One end and the outer face of the PCF are plated with a thin palladium film under vacuum conditions, while the other end connects to the optical path. Therefore, a set of all-fiber hydrogen sensor is accomplished. Hydrogen concentration from 0 to 5% is detected in the experiment and the related interferometric resonant wavelength shift is recorded. The maximum wavelength shift is over 1.2 nm. Compared with hydrogen sensors based on fiber Bragg grating, the sensitivity of the experiment has great improvement. The whole system not only has an all-fiber optical path without any bulk-optic components, but also owns a high sensitivity.

Key words sensors; photonic crystal fiber; reflective; all-fiber; hydrogen sensor

OCIS codes 060.2370; 060.5295; 280.4788; 120.5700

1 引 言

氢气是一种重要的工业原料,在石油化工、电子工业、冶金工业、食品加工等领域有着广泛的应用。同时,氢气作为新一代可再生能源,不仅清洁环保,并且具有丰富的来源。然而氢气分子的体积非常小,极易泄漏。空气中氢气浓度(体积分数)在 4%~75% 时遇到明火即可爆炸,因此在运输、储存、使用过程中,对环境氢气浓度进行实时监测是一项十分必要的安全性工作。目前,对氢气传感监测的研究主要分为两大类:一类是电学传感^[1-2];另一类是光

学传感^[3-6],尤其是光纤氢气传感。由于电学氢气传感器在使用的过程中存在短路致火的危险,所以这类传感器存在较大的安全隐患。光学氢气传感器不仅在安全方面避免了这一缺陷,并且具有很强的抗干扰能力,在检测灵敏度上也有很大的提高。随着光电技术与微加工技术的发展与进步,光学氢气传感技术从最初在光纤端面镀钯膜,单纯地测反射光强度变化^[7]到在光纤内写入光栅测波长移动^[8],再到通过微结构激发表面等离子体共振峰^[9]的移动,氢气的检测方法正在不断地得到拓展。然而,

收稿日期: 2013-04-26; **收到修改稿日期:** 2013-06-14

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(11074117)、国家 973 计划(2010CB327803)

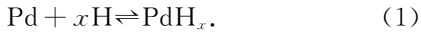
作者简介: 周 峰(1986—),男,硕士研究生,主要从事光纤传感方面的研究。E-mail: zhouflyingcolor@163.com

导师简介: 徐 飞(1978—),男,博士,教授,主要从事光纤光学方面的研究。E-mail: feixu@nju.edu.cn(通信联系人)

在这些已有的氢气传感器中,大多数拥有全光纤光路的传感系统检测灵敏度却相对较低^[10],而检测灵敏度较高的传感系统大多引入了体块光学元件^[11]。由于全光纤光路能够有效维护系统性能的稳定,并减少外界环境对检测结果的干扰,因此具有高灵敏度同时拥有全光纤光路的传感系统在氢气传感领域就具备了更多的优势。本文结合光子晶体光纤干涉仪,提出并且实验上演示了一种新型的氢气传感器。这种传感器结构简单稳定,全光纤反射式工作,灵敏度相对于大多数基于光纤光栅的氢气传感器也有很大提高。

2 氢气传感的基本原理

目前,不论是电学氢气传感器还是光学氢气传感器,大都采用金属钯(Pd)作为氢敏材料来进行传感方案的设计^[12-14]。当钯暴露在空气环境中时,氢气分子(H₂)会在钯的表面以非常快的速率解离为氢原子(H),氢原子在钯膜中迅速扩散并形成可逆的氢化物 PdH_x,可表示为^[15]



与 Pd 相比,PdH_x 在机械、电学和光学性质方面有很大的变化。就光学性质而言,金属的光学性质一般通过复介电常数 ϵ_c 或复折射率 n_c 来描述,复介电常数 ϵ_c 与复折射率 n_c 的关系为

$$\epsilon_c = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = n_c^2 = (n + ik)^2, \quad (2)$$

式中

$$\epsilon_c = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\omega_\tau} \quad (3)$$

分离(3)式的实部 ϵ_1 和虚部 ϵ_2 ,

$$\epsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_\tau^2}, \quad (4)$$

$$\epsilon_2 = \frac{\omega_p^2\omega_\tau}{\omega^3 + \omega\omega_\tau^2}, \quad (5)$$

式中

$$\omega_p = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{4\pi N e^2}{m} \right)^{1/2}, \quad (6)$$

$$\omega_\tau = \frac{1}{2\pi c\tau}, \quad (7)$$

式中 ω 为入射光频率, ω_p 为等离子频率, ω_τ 为衰减频率, N 为自由电子密度, e 为电子电荷, m 为电子的有效质量, c 为光速, τ 为电子寿命^[16]。

在钯膜吸附氢气后生成的氢化物 PdH_x 使得钯晶格常数变大,自由电子密度减小,等离子频率 ω_p 、电子寿命 τ 降低,使得钯复折射率 n_c 降低,从而改变了金属钯的光学性质。目前几种典型的光纤氢气传感器中,渐变场型光纤氢气传感器是通过钯膜吸附氢气后折射率变化改变了金属复层中的渐变场,影响了光波的吸收而实现强度调制传感^[17-18];基于表面等离激元共振的波长调制型氢气传感器同样是依赖于钯膜吸附氢气后光学性质的变化影响共振波长的改变而实现传感;而基于光纤光栅的氢气传感器则是通过钯膜吸附氢气生成 PdH_x 后导致钯膜延展改变了光栅周期来实现波长调制。

图 1 为实验中光子晶体光纤(PCF)干涉仪的传感示意图。光子晶体光纤中的传输光分为基模光信号 I_{core} 与包层模光信号 I_{cladding} ,经光子晶体光纤端面金属镜面反射, I_{core} 与 I_{cladding} 干涉光谱信号被光谱仪接收。该传感单元暴露在氢气环境中时,会引起光子晶体光纤端面以及包层、包层空气孔洞内壁上钯膜光学性质的变化,芯层模和包层模有效折射率发生改变,基模光信号 I_{core} 与包层模光信号 I_{cladding} 干涉谱极小值对应波长产生移位,进而实现波长调制型氢气传感。

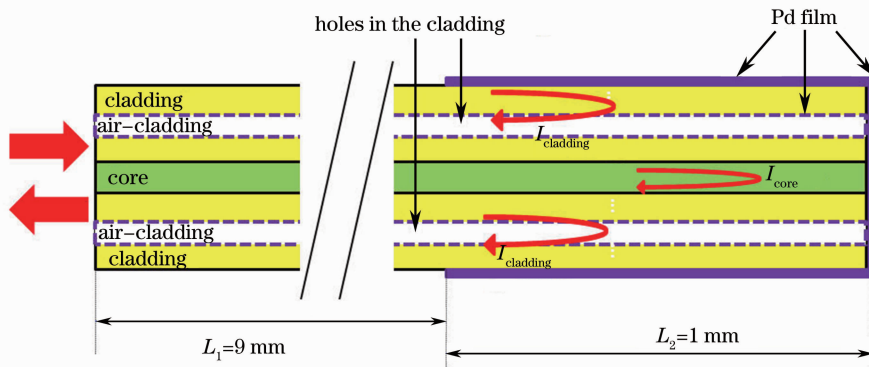


图 1 光子晶体光纤干涉仪传感原理图

Fig. 1 Sensing principle of the PCF interferometer

3 实验与结果

3.1 光子晶体光纤干涉仪

传感单元的制备包括：1)取一段光子晶体光纤，其型号为 NKT LMA-8，外径为 $125\ \mu\text{m}$ ，尺寸与所有普通光纤的外径相匹配。用小刀剥离涂覆层，然后用酒精擦拭残留的涂覆层材料，再使用光纤切割刀切取 $10\ \text{mm}$ 长的一段光子晶体光纤，此时该光子晶体光纤两端为平整的端面。2)将光纤样品固定在金属台上，然后再将金属台固定于镀膜腔。3)采用

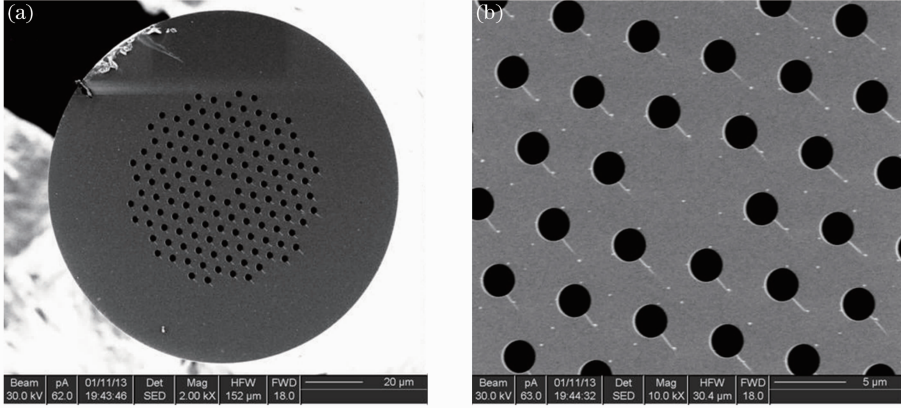


图2 镀有钯膜的光子晶体光纤端面 SEM 图。(a)放大倍数 2000；(b)放大倍数 10000

Fig. 2 SEM images of the PCF tip coated with Pd film. (a) Magnification of 2000; (b) magnification of 10000

图 1 为该光子晶体光纤干涉仪的结构简图，为双光束干涉系统，光纤端面的钯膜起到镜面反射入射光的作用。该双光束干涉系统可以描述如下：

$$I = I_{\text{core}} + I_{\text{cladding}} + 2\sqrt{I_{\text{core}}I_{\text{cladding}}}\cos(\delta + \varphi_0), \quad (8)$$

$$R_{\text{FS}} = 2\pi\lambda/\delta, \quad (9)$$

$$\delta = (2\pi/\lambda) \left\{ 2 \left[\int_{L_1} (n_{\text{cl}_1} - n_{\text{co}}) dz + \int_{L_2} (n_{\text{cl}_2} - n_{\text{co}}) dz \right] \right\}, \quad (10)$$

式中 I 是干涉光信号， I_{core} 和 I_{cladding} 分别是 PCF 中的基模信号与包层模信号， δ 是两束信号的相位差， R_{FS} 表示自由谱范围， n_{cl_1} 与 n_{cl_2} 分别是未覆盖钯膜的包层部分有效折射率与覆盖钯膜部分的包层有效折射率， n_{co} 为 PCF 芯层有效折射率， λ 为波长。计算结果显示，包层孔洞内壁中少量的钯对芯层有效折射率 n_{co} 影响很小，因此在模型中， n_{co} 被作为恒定值。传感单元中，覆盖钯膜的 PCF 长度为 $L_2 \approx 1\ \text{mm}$ ，未覆盖钯膜的 PCF 长为 $L_1 \approx 9\ \text{mm}$ 。根据(9)式和(10)式，计算得 R_{FS} 约为 $24\ \text{nm}$ 。假定初始相位 φ_0 为 0，由(8)式和(10)式得，共振波长表达式为

$$\lambda_k = \frac{2}{k} \left[\int_{L_1} (n_{\text{cl}_1} - n_{\text{co}}) dz + \int_{L_2} (n_{\text{cl}_2} - n_{\text{co}}) dz \right]. \quad (11)$$

当传感单元暴露在氢气环境中时，PCF 外层与

磁控溅射镀膜方法，在光子晶体光纤的一个端面及包层外壁镀厚度为 $50\ \text{nm}$ 的金属钯膜，因为固定于金属台上的光子晶体光纤被银胶覆盖，所以镀有钯膜的光纤部分只有 $1\ \text{mm}$ 长。图 2 为扫描电子显微镜 (SEM) 下镀膜后的光子晶体光纤端面图，其中光子晶体光纤包层分布的空气孔洞直径约为 $2\ \mu\text{m}$ 。4)使用光纤熔接机手动熔接模式，将光子晶体光纤未镀钯膜的一端与传输光路中的单模光纤熔接。

包层孔洞内的钯吸收氢气后复介电常量的实部与虚部都会减小，从而改变了包层、孔洞内壁与钯膜之间的边界条件。然而包层模有效折射率减小的同时基模有效折射率基本不变。因此，两束信号的干涉谐振谱向短波长方向移动。

3.2 实验测量

图 3 为传感单元引入 PCF 的反射式全光纤氢气传感器实验光路原理图，插图为该光子晶体光纤干涉仪的实物图，其中颜色较深的一段为镀有钯膜的部分。所用光源为超连续光源，输出波长范围可达 $600\sim 1700\ \text{nm}$ 。光源发出的宽谱光信号，通过单模光纤 (SMF) 经光纤环路器进入传感单元，然后经传感单元 PCF 端面反射后通过光纤环路器另一端导入光谱分析仪。

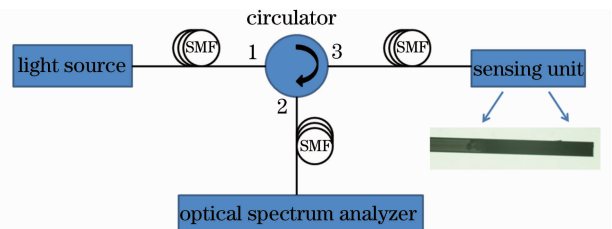


图3 氢气传感实验光路简图

Fig. 3 Optical path of the hydrogen sensing experiment

实验中所需氢气通过 GH-300 高纯氢气发生器电解氢氧化钾水溶液制备,传感单元内置并固定于密闭的气室中,测量在室温条件下进行。为了检测氢气对传感单元的影响,向气室中通入不同浓度的氢气。

图 4 显示了该光子晶体光纤干涉仪在不同氢气浓度下的反射谱。结果表明,随着氢气浓度的增加,PCF 基模与包层模干涉谱向短波长方向移动。同时,由于钯膜吸收氢气后有效折射率降低,检测到的反射光强也随氢气浓度的增加而减小。图 5 显示了不同氢气浓度下对应的干涉谐振波长的移动。灵敏度大约为:氢气浓度(体积分数)每增加 1%,谐振波长移动 0.25 nm。当氢气浓度达到 5% 时,谐振波长移动超过了 1.2 nm。而大多数基于布拉格光栅的波长调制型氢气传感器,在同样条件下,对应的波长移动仅为皮米量级^[19-20]。

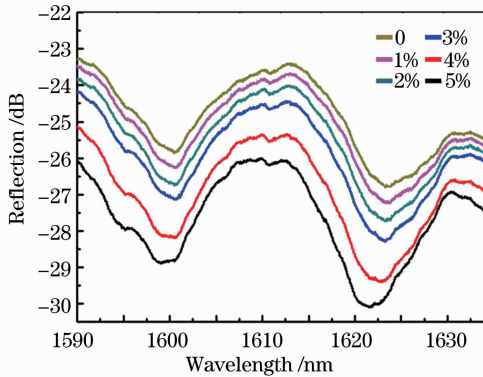


图 4 不同氢气浓度下的反射谱

Fig. 4 Reflection spectra at different hydrogen concentrations

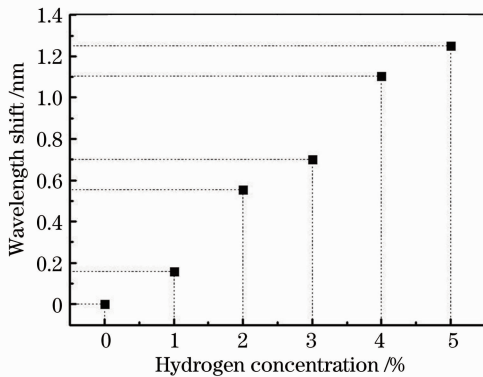


图 5 不同氢气浓度下的波长移动

Fig. 5 Wavelength shifts at different hydrogen concentrations

备了一种新型光纤氢气传感器。该氢气传感系统采用全光纤光路设计,未引入任何分立的光学元件。传感单元结构简单易制备,不需将光纤拉锥或刻蚀,成本低廉。此外,系统采用波长调制方式,相对于强度调制型光纤传感器,具有更高的稳定性与准确性。实验结果表明,氢气浓度从 0 到 5% 变化时,传感器的灵敏度为氢气浓度每增加 1%,波长移动 0.25 nm,在氢气爆炸极限浓度下,谐振波长移动超过 1 nm。相比大多数基于布拉格光栅的波长调制型氢气传感器,该系统在灵敏度上有很大的提高。

参 考 文 献

- 1 K Luongo, A Sine, S Bhansali. Development of a highly sensitive porous Si-based hydrogen sensor using Pd nano-structures [J]. Sens Actuators B, 2005, 111-112: 125-129.
- 2 B Xie, L L Liu, X Peng, *et al.*. Optimizing hydrogen sensing behavior by controlling the coverage in Pd nanoparticle films [J]. J Phys Chem C, 2011, 115(32): 16161-16166.
- 3 D J Sirbully, S E Létant, T V Ratto. Hydrogen sensing with subwavelength optical waveguides via porous silsesquioxane-palladium nanocomposites [J]. Adv Mater, 2008, 20 (24): 4724-4727.
- 4 Z Zhao, Y Sevryugina, M A Carpenter, *et al.*. All-optical hydrogen-sensing materials based on tailored palladium alloy thin films [J]. Anal Chem, 2004, 76(21): 6321-6326.
- 5 D Y Wang, Y M Wang, J M Gong, *et al.*. Fully distributed fiber-optic hydrogen sensing using acoustically induced long-period grating [J]. IEEE Photon Technol Lett, 2011, 23(11): 733-735.
- 6 S Sumida, S Okazaki, S Asakura, *et al.*. Distributed hydrogen determination with fiber-optic sensor [J]. Sens Actuators B, 2005, 108(1-2): 508-514.
- 7 M A Butler. Fiber optic sensor for hydrogen concentrations near the explosive limit [J]. J Electrochem Sol, 1991, 138(9): L46-L47.
- 8 K Schroeder, W Ecke, R Willsch. Optical fiber Bragg grating hydrogen sensor based on evanescent-field interaction with palladium thin-film transducer [J]. Opt Laser Eng, 2009, 47 (10): 1018-1022.
- 9 C Perrotton, R J Westerwaal, N Javahiraly, *et al.*. A reliable, sensitive and fast optical fiber hydrogen sensor based on surface plasmon resonance [J]. Opt Express, 2013, 21(1): 382-390.
- 10 A Trouillet, E Marin, C Veillas. Fibre gratings for hydrogen sensing [J]. Meas Sci Technol, 2006, 17(5): 1124-1128.
- 11 D Nau, A Seidel, R B Orzekowsky, *et al.*. Hydrogen sensor based on metallic photonic crystal slabs [J]. Opt Lett, 2010, 35 (18): 3150-3152.
- 12 P Tobiška, O Hugon, A Trouillet, *et al.*. An integrated optic hydrogen sensor based on SPR on palladium [J]. Sens Actuators B, 2001, 74(1-3): 168-172.
- 13 A Chtanov, M Gal. Differential optical detection of hydrogen gas in the atmosphere [J]. Sens Actuators B, 2001, 79(2-3): 196-199.
- 14 J Villatoro, D Monzón-Hernández. Fast detection of hydrogen with nano fiber tapers coated with ultra thin palladium layers [J]. Opt Express, 2005, 13(13): 5087-5092.
- 15 S F Silva, L Coelho, O Frazão, *et al.*. A review of palladium-based fiber-optic sensors for molecular hydrogen detection [J]. IEEE Sens J, 2012, 12(1): 93-102.

4 结 论

实验引入光子晶体光纤干涉仪作为传感单元制

- 16 Cui Lujun. Study on the Reflective Optical Fiber Bundle Hydrogen Sensor [D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2010. 35—36.
崔陆军. 反射式光纤束氢气传感器的研究与实现[D]. 武汉: 华中科技大学, 2010. 35—36.
- 17 M Tabib-Azar, B Sutapun, R Petrick, *et al.*. Highly sensitive hydrogen sensors using palladium coated fiber optics with exposed cores and evanescent field interactions [J]. *Sens Actuators B*, 1999, 56(1-2): 158—163.
- 18 S Sekimoto, H Nakagawa, S Okazaki, *et al.*. A fiber-optic evanescent-wave hydrogen gas sensor using palladium-supported tungsten oxide [J]. *Sens Actuators B*, 2000, 66(1-3): 142—145.
- 19 B Sutapun, M T Azar, A Kazemi. Pd-coated elasto-optic fiber optic Bragg grating sensors for multiplexed hydrogen sensing [J]. *Sens Actuators B*, 1999, 60(1): 27—34.
- 20 M Buric, K P Chen, M Bhattarai, *et al.*. Active fiber Bragg grating hydrogen sensors for all-temperature operation [J]. *IEEE Photon Technol Lett*, 2007, 19(5): 255—257.

栏目编辑：张 腾