基于 Sagnac 干涉仪的保偏光子晶体光纤氢气传感器

杨远洪1 王 欢1 杨福铃1 刘齐荣2 刁训刚2 张 毅3 庄 志3 毛勇建3

①北京航空航天大学仪器科学与光电工程学院,北京 100191

- ² 北京航空航天大学物理与核能源工程学院,北京 100191 ³ 中国工程物理研究院总体工程研究所,四川 绵阳 621900

摘要 提出了一种基于 Sagnac 干涉仪的保偏光子晶体光纤(PM-PCF)氢气传感器,建立了传感模型并进行了实验 研究和验证。采用对靶磁控溅射技术将钯银(Pd/Ag)合金快速均匀地沉积在保偏光子晶体光纤侧面,并利用 Pd 吸收氢气后的形变调制保偏光子晶体光纤的双折射,通过测量 Sagnac 干涉仪输出光谱峰值的变化实现氢气浓度 的测量。实验结果表明该传感器可检测的氢气浓度范围为0%~4%,且具有良好的重复性。室温下对低浓度氢气 具有较高的灵敏度,氢气浓度由 0%变化到 1%时的波长偏移量达 1.307 nm。采用双折射温度不敏感的保偏光子 晶体光纤,可很好地抑制外界温度变化对传感器的干扰。

关键词 光纤光学;氢气传感器;光子晶体光纤;对靶磁控溅射;Pd/Ag 合金膜

中图分类号 〇436 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201434.0806004

Polarization-Maintaining Photonic Crystal Fiber Hydrogen Sensor **Based on Sagnac Interferometer**

Wang Huan¹ Yang Fuling¹ Liu Qirong² Yang Yuanhong¹ Diao Xungang² Zhang Yi³ Zhuang Zhi³ Mao Yongjian³

¹ School of Instrument Science and Opto-Electronics Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China ² School of Physics and Nuclear Energy Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China ³ Institute of Systems Engineering, China Academy of Engineering Physics, Mianyang, Sichuan 621900, China

A polarization-maintaining photonic crystal fiber (PM-PCF) hydrogen sensor based on Sagnac Abstract interferometer is proposed. A sensing model is established and experimentally studied and tested. With the facing target sputtering process, Pd/Ag composite film is deposited on PM-PCF fast and uniformly. The birefringence of PM-PCF can be modified by the deformation of film after absorbing hydrogen, realizing the measurement of hydrogen concentration by detecting the wavelength shift of one specific valley. The results show that good repeatability is obtained within the measuring range of 4%. This sensor's sensitivity is higher at low hydrogen concentration and the wavelength shift is 1.307 nm when the hydrogen concentration increases from 0% to 1%. The birefringence of the PM-PCF is not sensitive to temperature, restraining the interference brought up by the fluctuation of environment temperature.

Key words fiber optics; hydrogen sensor; photonic crystal fiber; facing target sputtering; Pd/Ag composite film **OCIS codes** 060.2310; 060.2370; 060.5295; 120.5790

引

光纤氡气传感器由于其在航空航天、燃料电池、 核能源等领域的潜在应用而得到了广泛的关注和研 究[1]。

近几年光纤氢气传感器的研究主要集中在干涉 型[2-4]和光纤光栅型[5-7]。干涉型以及早期的光纤 布拉格光栅(FBG)型光纤氡气传感器主要是将钯 (Pd)吸氢后的体积变化转换为光波长的变化实现

收稿日期: 2014-03-17; 收到修改稿日期: 2014-04-18

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项(2013YQ04081504)、创新团队发展计划(IRT1203)

作者简介: 杨远洪(1969—),男,教授,博士生导师,主要从事光纤传感技术及激光技术方面的研究。

E-mail: yhyang@buaa.edu.cn(中国光学学会会员号: S040420656S)

传感。而近几年的光纤布拉格光栅型氢气传感器则采用研磨、刻蚀等技术^[8-9]将大部分的栅区包层去除,沉积 Pd 或者 Pd 的合金作为新包层,通过氢气氛围中 Pd 的折射率变化来改变栅区的有效折射率实现氢气传感。与此类似,最近提出的长周期光栅(LPG)型^[10]光纤氢气传感器也是通过 Pd 吸氢后的折射率变化实现外界氢气浓度对长周期光栅透射谱的调制。

这些类型的光纤氢气传感器灵敏度大都在几十皮米每百分比,检测浓度范围可达到 4%,而且对温度敏感,需要采取温度补偿措施来抑制外界温度的影响^[11]。另外,常温下纯 Pd 在吸氢过程中存在 α - β 相变、氢脆等不利于氢气传感的现象,需加入其他金属对其性质进行改善 $\frac{12-13}{3}$ 。

针对以上问题,提出了一种基于 Sagnac 干涉仪的保偏光子晶体光纤(PM-PCF)氢气传感器,利用Pd 吸氢后体积膨胀这一性质,氢敏膜在氢气氛围中挤压保偏光子晶体光纤调制其双折射,通过测量Sagnac 干涉仪输出光谱中特定波谷的波长值实现氢气传感。氢敏膜的制备采用对靶磁控溅射技术以及特制的靶材结构,可实现 Pd/Ag 合金在保偏光子晶体光纤上的快速沉积。保偏光子晶体光纤良好的温度特性则可以有效抑制外界温度变化对光纤氢气传感器的影响。

2 工作原理

基于 Sagnac 干涉仪的光纤氢气传感器如图 1 所示:宽谱光源(BBS)发出的光经 3 dB 耦合器分为两束,分别在光纤环中沿顺时针和逆时针方向传输一周后,再次在耦合器透射端处汇合并发生干涉,光谱仪(OSA)检测到的干涉光谱中峰值波长由保偏光子晶体光纤引入的两正交传输模式之间的相位差决定。

图 1 所示 Sagnac 干涉仪的典型干涉光谱如图 2所示, λ_m 为相位差 $\delta = 2m\pi$ 时干涉谱的波谷值,

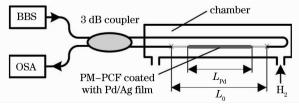


图 1 基于 Sagnac 干涉仪的光纤氢气传感器原理图 Fig. 1 Schematic diagram of optical fiber hydrogen sensor based on Sagnac interferometer

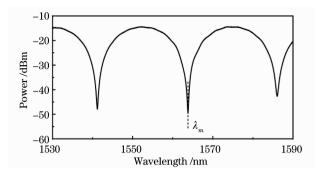


图 2 Sagnac 干涉仪透射谱

Fig. 2 Spectrum of the Sagnac interferometer 在文中作为氢气传感的指示波谷波长值。

 δ 是保偏光子晶体光纤中两正交偏振模式之间的相位差,可表示为 $^{[14]}$

$$\delta = \frac{2\pi B_0 L_0}{\lambda_m} + \frac{2\pi B_{\rm Pd} L_{\rm Pd}}{\lambda_m} = 2m\pi,$$
 (1)

式中 B_0 、 L_0 分别为所用保偏光子晶体光纤的固有 双折射和长度, B_{Pd} 为镀膜产生的附加双折射, L_{Pd} 为 保偏光子晶体光纤镀膜部分的长度,整数 m 为干涉 级数。

当外界氢气浓度增大时,Pd/Ag 氢敏膜吸收氢气体积膨胀,引起镀膜部分保偏光子晶体光纤的双折射和长度变化, λ_m 的值变为 λ_m' ,且满足

$$\delta = \frac{2\pi B_0 L_0}{\lambda'_m} + \frac{2\pi (B_{Pd} + \Delta B_{Pd}) (L_{Pd} + \Delta L_{Pd})}{\lambda'_m} = 2m\pi, \tag{2}$$

式中 ΔB_{Pd} 、 ΔL_{Pd} 分别为 Pd 吸氢后镀膜部分保偏光子晶体光纤的双折射和长度的变化量。

结合(1)式和(2)式,可得波长偏移量

$$\Delta \lambda = \lambda_m' - \lambda_m = \frac{\lambda_m}{B_0 L_0 + B_{Pd} L_{Pd}} (L_{Pd} \Delta B_{Pd} + B_{Pd} \Delta L_{Pd}),$$

$$(3)$$

式中 L_{Pd} 的量级为 $10 \sim 100$ mm, B_{Pd} 的量级为 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 。经有限元仿真及计算, ΔL_{Pd} 的量级为 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ mm, ΔB_{Pd} 的量级为 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ 。相比 $L_{Pd} \Delta B_{Pd}$ 而言, $B_{Pd} \Delta L_{Pd}$ 和 $\Delta B_{Pd} \Delta L_{Pd}$ 两项可忽略不计, (3) 式可改写为

$$\Delta \lambda = \frac{\lambda_m L_{Pd} \cdot \Delta B_{Pd}}{B_0 L_0 + B_{Pd} L_{Pd}}.$$
 (4)

根据应力诱导双折射原理,保偏光子晶体光纤在受到四周均匀应力时可产生明显的双折射变化^[15]。Pd/Ag 氢敏膜吸收氢气后膨胀并挤压保偏光子晶体光纤,双折射减小使 λ_m 变短。所以 λ_m 会随着外界氢气浓度的增加而减小,波长偏移量与外界的氢气浓度具有一一对应的关系,通过记录 λ_m 的变化可实现氢气浓度的测量。

3 对靶磁控溅射沉积 Pd/Ag 氢敏膜

采用对靶磁控溅射技术制备 Pd/Ag 氢敏膜^[16],对靶磁控溅射系统如图 3 所示。溅射靶材由Pd 基片和 Ag 基片相间组成,宽度分别为 15 mm 和5 mm,体积比为 3:1,如图 3(a)所示。由于光纤易弯曲,为了制备厚度均匀的氢敏膜,需通过光纤夹具

进行固定,由聚四氟乙烯(PTFE)制成的框型夹具如图 3(b)所示。Pd、Ag 具有良好的导电性,采用直流磁控溅射进行氢敏膜沉积,设定溅射电压和溅射电流分别为 800 V 和 0.54 A,溅射时间约为50 s。在光纤夹具旁边放置载玻片,用于检测镀膜的形貌、成分和厚度。

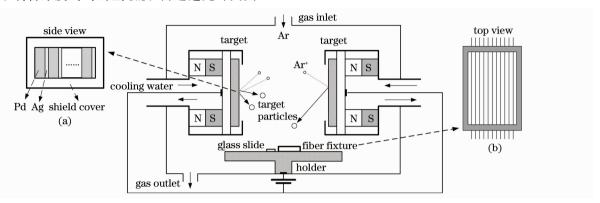


图 3 对靶磁控溅射系统原理图。(a)溅射靶侧视图;(b)光纤夹具俯视图

Fig. 3 Facing target sputtering system. (a) Side view of target; (b) top view of fiber fixture

采用对靶磁控溅射技术在约 200 mm 长的保偏光子晶体光纤上沉积了约 100 mm 长的 Pd/Ag 氢敏膜。图 4显示了由扫描电镜(JSM-6010LA)获得的 Pd/Ag 氢敏膜表面形貌,可以看出所得氢敏膜致密均匀,表面无裂痕。Pd/Ag 氢敏膜的成分分析由扫描电镜配备的能谱仪(EDS)检测载玻片获得,如图 5 所示。结果显示所得氢敏膜的 Pd:Ag 原子比约为91:9。该比值并不等于靶材中的 Pd:Ag 体积比,原因在于不同的靶材具有不同的溅射速率。通过 Dektak IIA 台阶仪检测载玻片,测得氢敏膜的厚度约 50 nm。由于该载玻片放置在光纤夹具附近,与保偏光子晶体光纤一同进行了 Pd/Ag 合金的沉积,因此保偏光子晶体光纤上沉积的氢敏膜厚度也在 50 nm 左右。

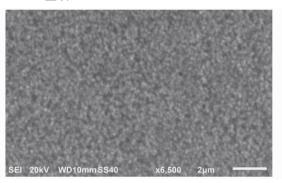


图 4 Pd/Ag 氢敏膜形貌
Fig. 4 Scanning electron microscope (SEM) image of Pd/Ag composite film

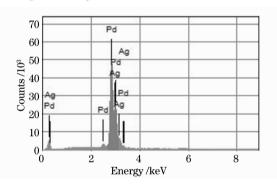


图 5 能谱仪成分构成图
Fig. 5 Energy dispersive spectrometer
(EDS) pattern

4 实验结果及讨论

采用的实验装置如图 6 所示,高精度的光谱测试系统(Micron Optics SM125)用于实时跟踪 λ_m 的波长变化,其精度为 1 pm。未通氢气时(即氢气浓度为 0%)透射谱中的波谷波长值 λ_m 为 1563. 779 nm。实验准备阶段先向气室内通入纯度为 99. 99%的氮气,排出内部残余的空气。随后依次通入标准浓度分别为 1%、2%、3%和 4%的氢气进行实验,实验过程中先持续稳定通入 1%浓度的氢气直到 λ_m 稳定,记录相应的波长值后再持续稳定通入 2%浓度的氢气,以此类推。

图 7显示了不同氢气浓度下干涉谱指示波谷间的相对位置关系。从图中可以看出,随着外界氢气

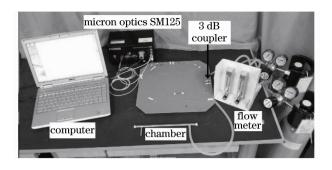


图 6 实验设备装置图 Fig. 6 Experimental setup

浓度的增大,波谷向短波长方向移动。图 8 显示了不同氢气浓度下 λ_m 的变化情况:氢气浓度由 0%变化至 1%时的波长偏移量为 1.307 nm;在 1%~4%氢气浓度范围内,该传感器的灵敏度约为0.133 nm/%。从图 8 可以看出,在 0%~4%氢气浓度范围内波长偏移量与氢气浓度不是线性关系,并且在 2%~4%氢气浓度范围内传感器的响应度降低,主要原因是使用的氢敏膜很薄(约为 50 nm),随着外界氢气浓度的升高,氢敏膜中 Pd 吸氢趋于饱和,从而使高浓度氢气下(2%~4%)的波长偏移量降低,影响了传感器的线性度以及灵敏度。

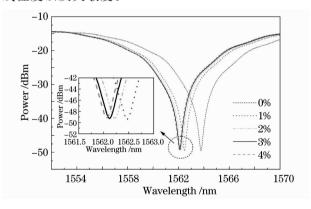


图 7 不同氢气浓度下干涉谱波谷的偏移 Fig. 7 Spectrum under different hydrogen concentrations

通过 3 次实验可以看出,该传感器在 $0\%\sim4\%$ 氢气浓度范围内具有良好的重复性。Ag 虽然对氢气不敏感,但它可以有效抑制 Pd 在吸氢过程中的 α - β 相变,并提高氢敏膜的机械性能。因此使用 Pd/ Ag 合金作为氢敏膜的光纤氢气传感器具有更好的重复性和更长的使用寿命。

采用的保偏光子晶体光纤是参考文献[17]中报道的3号样本,其结构通过特殊的设计,对外界温度变化不敏感。针对镀膜后该保偏光子晶体光纤的温度特性进行了验证实验,图9为温箱内的气室,通过温度传感器(DALLAS DS18B20)进行温箱内的温

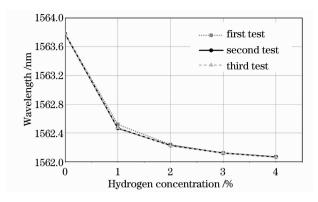


图 8 氢气传感实验结果 Fig. 8 Experiment results

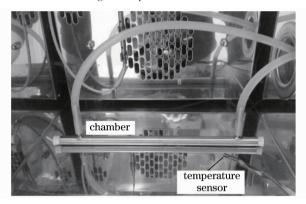


图 9 温箱内的气室

Fig. 9 Chamber in temperature test chamber 度标定。温度实验从 0 ℃升温至 60 ℃,以20 ℃为

步进间隔。每个温度点保持 30 min 后,记录相应的 λ_m 波长值,结果如图 10 所示。该传感器的温度系数约为 0.08 pm/ \mathbb{C} ,相比氢气浓度变化引起的波长偏移而言非常小。

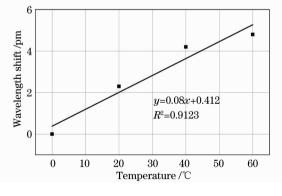


图 10 不同温度下 λ_m 的偏移量

Fig. 10 Wavelength shift against temperature

传统的基于光纤法布里-珀罗干涉仪的氢气传感器^[2]的灵敏度约为 7.5 pm/%,温度系数约为 0.667 pm/℃;基于马赫-曾德尔干涉仪的氢气传感器^[4]的灵敏度约为 70 pm/%;基于光纤布拉格光栅的氢气传感器^[8]的灵敏度约为 1.9 pm/%,为了抑

制温度对传感器的影响,需要在传感系统中加入温度补偿环节;基于长周期光栅型氢气传感器^[10]的灵敏度约为97 pm/%。通过比较可知,提出的氢气传感器具有较高的灵敏度,并且不需要额外增加温度补偿环节就可以有效地抑制温度变化对传感器性能的影响。

5 结 论

提出并论证了一种基于 Sagnac 干涉仪的光纤氢气传感器,通过选取结构经过特殊设计的、温度特性优良的保偏光子晶体光纤作为光纤环中的传感光纤,可抑制外界温度变化的影响。采用的对靶磁控溅射技术以及特殊的靶材结构可实现氢敏膜的快速沉积,经过 50 s 的溅射过程得到膜厚约 50 nm, Pd: Ag 原子比约91:9的氢敏膜。通过实验验证,该传感器可检测0%~4%浓度范围的氢气,并且在低浓度范围内具有较高的灵敏度,氢气浓度由 0%变化至 1%时的波长偏移量为 1.307 nm;在 1%~4%氢气浓度范围内,该传感器的灵敏度约为 0.133 nm/%;随着氢气浓度的增加, λ_m 的波长值不断减小。该传感器所用保偏光子晶体光纤的双折射对温度不敏感,温度系数仅约为 0.08 pm/ $^{\circ}$ C,有效抑制了外界温度变化对传感器的影响。

参考文献

- 1 T Hübert, L Boon-Brett, G Black, *et al.*. Hydrogen sensors a review [J]. Sensors and Actuators B. Chemical, 2011, 157(2): 329-352.
- 2 Wang Min, Yang Minghong, Cheng Jie, et al.. Fabry-Pérot interferometer sensor fabricated by femtosecond laser for hydrogen sensing [J]. IEEE Photon Technol Lett, 2013, 25(8): 713-716.
- 3 Zhang Yi, Zhuang Zhi, Li Qishen, et al.. A technique on Fabry-Perot optical fiber hydrogen measurement [J]. Chinese J Sensors and Actuators, 2010, 23(10): 1386—1389.
 - 张 毅, 庄 志, 黎启胜, 等. 光纤法布里-珀罗氢气检测技术 [J]. 传感技术学报, 2010, 23(10): 1386-1389.
- 4 Cheng Jie, Yang Minghong, Wang Min, et al.. Mach-Zehnder interference hydrogen sensor based on femtosecond laser processing [J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(7): 0706001.
- 成 洁,杨明红,王 闵,等.基于飞秒激光加工的马赫-曾德尔干涉氢气传感器[J].光学学报,2012,32(7):0706001.

- 5 B Sutapun, M Tabib-Azar, A Kazemi. Pd-coated elastooptic fiber optic Bragg grating sensors for multiplexed hydrogen sensing [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 1999, 60(1): 27—34.
- 6 Chen Ji'an, Zhang Xiaojing, Wu Zhanjun, et al.. Fiber Bragg grating sensor for detection of hydrogen leakage [J]. Optical Technique, 2005, 31(5): 688-690.
- 陈吉安,张晓晶,武湛君,等. 探测氢气泄漏的布拉格光栅型传感器[J]. 光学技术,2005,31(5):688-690.
- 7 Zhang Xiaojing, Zhang Boming, Chen Ji'an, et al.. Design and fabrication of micro-cantilever beam fiber Bragg grating hydrogen sensor based on coated-palladium film [J]. Chinese J Lasers, 2010, 37(7): 1784—1788.
 - 张晓晶,张博明,陈吉安,等.基于镀钯薄膜的微悬臂梁型光纤光栅氢传感器的设计和制备[J].中国激光,2010,37(7):1784-1788
- 8 Yang Minghong, Dai Jixiang, Cao Kun, et al.. Side-polished fiber Bragg grating hydrogen sensor with different sensitive thin films [C]. SPIE, 2012, 8351; 83511A.
- 9 Dai Jixiang, Yang Minghong, Yu Xun, et al.. Greatly etched fiber Bragg grating hydrogen sensor with Pd/Ni composite film as sensing material [J]. Sensors and Actuators B. Chemical, 2012, 174: 253-257.
- 10 Fang Yang, Duan Fajie, Zhang Min, et al.. Pd-Ag film coated LPG for hydrogen sensing [C]. SPIE, 2012, 8409; 840935.
- 11 Zhang Yi, Zhuang Zhi, Li Qisheng, et al.. Temperature compensation type optical fiber hydrogen concentration measurement technique [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2012, 33(7): 1573—1578.
 - 张 毅, 庄 志, 黎启胜, 等. 一种温度补偿式光纤氢气检测技术[J]. 仪器仪表学报, 2012, 33(7): 1573-1578.
- 12 Fang Yang. An Investigation of the Hydrogen Sensor by the Use of LPG Coated with a Thin Pd-Ag Film [D]. Tianjin: Tianjin University, 2012.
 - 方 杨. 镀钯银合金薄膜的长周期光纤光栅的氢气传感特性研究[D]. 天津: 天津大学, 2012.
- 13 Liu Hongliang, Yang Minghong, Dai Jixiang, et al.. Research on characteristic of fiber optic hydrogen sensor based on palladium and its composite films [J]. Acta Optica Sinica, 2010, 30(12): 3398-3402.
 - 刘宏亮,杨明红,代吉祥,等.基于钯及其复合膜的光纤氢气传感器特性研究[J].光学学报,2010,30(12):3398-3402.
- 14 Yang Yuanhong, Li Juan, Duan Weiqian, et al.. An embedded pressure sensor based on polarization maintaining photonic crystal fiber [J]. Meas Sci Technol, 2013, 24(9): 94004.
- 15 H Y Fu, H Y Tam, L Y Shao, et al.. Pressure sensor realized with polarization-maintaining photonic crystal fiber-based Sagnac interferometer [J]. Appl Opt, 2008, 47(15); 2835—2839.
- 16 C Lin, D C Sun, S L Ming, et al.. Magnetron facing target sputtering system for fabricating sinle-crystal films [J]. Thin Solid Flim, 1996, 279(1): 49-52.
- 17 Duan Weiqian, Yang Yuanhong, Zhang Xing, et al.. Experimental investigation of birefringence of solid core polarization maintaining photonic crystal fibers [C]. SPIE, 2012, 8561; 85610J.

栏目编辑: 张浩佳