

基于石墨烯的光纤湿度传感研究

肖毅^{1,2} 张军^{1,2} 蔡祥³ 谭绍早⁴ 陈哲^{1,2} 余健辉^{1,2} 卢惠辉^{1,2} 廖国珍¹
李仕萍^{1,2} 唐洁媛^{1,2} 罗云瀚^{1,2}

¹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

²暨南大学光电工程系, 广东 广州 510632

³广东职业技术学院轻化工程系, 广东 佛山 528041

⁴暨南大学化学系, 广东 广州 510632

摘要 将还原氧化石墨烯(rGO)沉积在侧边抛磨光纤(SPF)上制作了一种新型的光纤湿度传感器。在高湿度区域[相对湿度(RH)为70%~95%],传感器的光功率变化达到6.9 dB,尤其在RH为75%~95%区域,传感器对湿度变化能实现相关系数为98.2%的线性响应,灵敏度可达0.31 dB/(%RH),响应速度快于0.13 (%RH)/s,并且具有很好的可重复性。对传感机理的理论分析可以解释实验结果,并且表明这种基于石墨烯的光纤传感器亦可广泛应用于其他种类化学气体的探测。这种全新机理的光学传感器是对石墨烯电化学传感器的一种很好的补充,并将促进石墨烯在化学传感技术中的应用。

关键词 光纤光学;光纤湿度传感器;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/AOS201535.0406005

Fiber-Optic Humidity Sensing Based on Graphene

Xiao Yi^{1,2} Zhang Jun^{1,2} Cai Xiang³ Tan Shaozao⁴ Chen Zhe^{1,2} Yu Jianhui^{1,2}
Lu Huihui^{1,2} Liao Guozhen¹ Li Shiping^{1,2} Tang Jieyuan^{1,2} Luo Yunhan^{1,2}

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

²Department of Optoelectronic Engineering, Jinan University, Guangzhou, Guangdong 510632, China

³Department of Light Chemical Engineering, Guangdong Polytechnic, Foshan, Guangdong 528041, China

⁴Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou, Guangdong 510632, China

Abstract A novel fiber-optic humidity sensor is fabricated by using a side-polished fiber (SPF) coated with a film of reduced graphene oxide (rGO). The sensor can achieve power variation of up to 6.9 dB in the high humidity range [the relative humidity (RH) is 70% to 95%], and display linear response with correlation coefficient of 98.2%, sensitivity of 0.31 dB/(%RH), response speed of faster than 0.13 (%RH)/s, and good repeatability in RH from 75% to 95%. Theoretical analysis of sensing mechanism can explain the experimental results, and reveal the broad applying prospect of the sensor for other kinds of chemical vapor detections. Relying on novel sensing mechanism, this graphene-based optical sensor provides a beneficial complement to graphene-based electrical chemical ones, and can promote the employment of graphene in chemical sensing techniques.

Key words fiber optics; fiber-optic humidity sensor; reduced graphene oxide; side-polished fiber; chemical vapor sensor

OCIS codes 060.2370; 160.4236; 230.1150

收稿日期: 2014-11-10; 收到修改稿日期: 2014-12-04

基金项目: 国家自然科学基金(61475066, 61177075, 11004086, 61008057, 61405075, 21006038, 51172099, 61177074)、暨南大学大学生创新创业训练计划项目(201410559040)

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

1 引 言

石墨烯是厚度只有数层原子的碳膜,自从2004年利用机械剥离的方法将其从石墨晶体中分离出来^[1],迅速成为研究热点。作为一种二维的半导体晶体,石墨烯具有许多独特的电学和光学性质,例如双极性场效应^[1]、常温下的量子霍尔效应^[2-5]、极高的电荷迁移率^[6-8]、支持新的电磁传播模式^[9-12]等。石墨烯最引人注目的应用前景之一是制作传感器。多个基于石墨烯的化学传感器已经被报道^[13-20]。还原氧化石墨烯(rGO)是一种利用化学方法制备的石墨烯,由于其较低的生产成本以及较高的产出量而被更广泛地用于制作传感器^[14-19]。

二维结构特点使得石墨烯的电荷载流子(电子或空穴)密度对环境敏感,这构成了石墨烯传感器^[13-20]的主要传感机理。当石墨烯表面吸附了化学气体分子,其载流子密度将发生改变,从而其直流(DC)或交流(AC)的电频电导率也发生改变。基于直流电导率改变的石墨烯化学传感器^[13-19]能够达到极高的灵敏度(10^{-6} 量级),然而它们所面临的最大挑战是相当慢的响应以及恢复速度,典型的量级在数十到数百秒。基于交流电导率改变的石墨烯化学传感器也被报道可以达到 10^{-6} 量级的灵敏度以及具有较短的响应时间^[20]。除了最近报道的石墨烯湿度传感器^[21-23]之外,对石墨烯电化学传感器的研究多局限于探测低浓度目标气体。另外,石墨烯电化学传感器还具有制作技术复杂、成本高、不利于远距传感以及易受强电磁干扰等弱点。石墨烯载流子密度的变化不仅会导致其直流或交流的电频电导率发生改变,而且会导致其光频电导率发生改变。利用石墨烯光频电导率的环境敏感性,可以制作基于石墨烯与光波导消逝波相互作用的光学传感器,有望克服石墨烯电学传感器的种种弱点。

将石墨烯与光波导相结合,石墨烯的光频电导率会影响光波导的有效折射率,进而影响到光波导中的传输光场。利用石墨烯覆盖于矩形硅波导上可制成宽带光调制器^[24-25];利用石墨烯覆盖的微纳光纤制成的全光调制器甚至可以达到约为2.2 ps的响应速度^[26];利用光频电导率对TE和TM模式有效折射率的不同影响,可制成基于石墨烯的光波导偏振器件^[27-28];利用温度对光频电导率的影响^[29],可制成基于石墨烯的光纤温度传感器^[30]。

本文利用还原氧化石墨烯的酒精悬浮液,通过酒精的自然蒸发,在侧边抛磨光纤(SPF)的抛磨面上随机沉积形成石墨烯膜层。SPF是通过将一般通信光纤从一侧磨去一定长度及厚度的包层而制成。利用消逝波与抛磨区覆盖物的相互作用可制作基于SPF的传感器^[30-33]。SPF制作简单,成本低,与光纤系统高度兼容,并且具有平整的抛磨面,很适合与石墨烯相结合。水蒸气可作为理想的目标气体来研究这种新型的石墨烯覆盖的SPF(GCSPF)对化学气体的传感特性,这是因为:1)石墨烯的载流子密度对水分子的吸附有响应^[13, 21-23];2)水蒸气的浓度(湿度)可以在一个很宽的范围内调节而没有任何有毒有害效应。此外,将石墨烯作为敏感材料用于光纤湿度传感器尚未见文献报道。本文研究发现了GCSPF对湿度变化具有分段单调响应的特征,并且研究了其在灵敏度、响应速度、可恢复性等方面的特性,从理论上分析了GCSPF的传感机理,并讨论了这种新型传感器在其他化学气体传感方面的应用前景。

2 传感器的制作及表征

rGO的制备分为两步:氧化和还原。1)利用改进的Hummers法将石墨粉末氧化而得到氧化石墨(GO)粉末^[34-35],利用透析的方法去除残余的盐和酸之后,通过离心分离得到纯净的GO粉末并风干;2)将得到的纯净GO粉末混合于超纯水中,用超声处理3 h,大的GO颗粒分解剥离为纳米片,利用质量分数为5%的氢氧化铵将GO悬浮液的pH值调至11,然后加入水合肼形成混合物(0.1 mg/mL),将此混合物在水冷式冷凝器中加热到95℃~100℃,保持2 h后自然冷却到室温,利用介质多孔玻璃过滤得到rGO,先用水反复冲洗(5×100 mL),然后用甲醇反复冲洗(5×100 mL)。这种rGO单片的尺寸约2 μm×4 μm,电导率约为 1.43×10^2 S/m^[35]。将rGO混合于高纯酒精中形成悬浮液备用(每100 mL酒精中含10 g rGO)。

传感器中所用的SPF是利用轮式抛磨技术^[36]抛磨单模光纤(SMF)而制成。抛磨区的深度为60 μm(即抛磨面已进入纤芯约1.5 μm),抛磨区长度约为1 cm。将光纤抛磨段置于载玻片上,并保持抛磨面向上,利用紫外胶围绕光纤抛磨段形成一个尺寸约2.5 cm×1 cm×0.1 cm的凹槽,如图1所示。将rGO酒精悬浮液滴入凹槽直至其被充满,然后将此样品放置于室温环境下约10 h,让酒精自然蒸发。最后在光纤的抛磨面连同凹槽内的玻璃

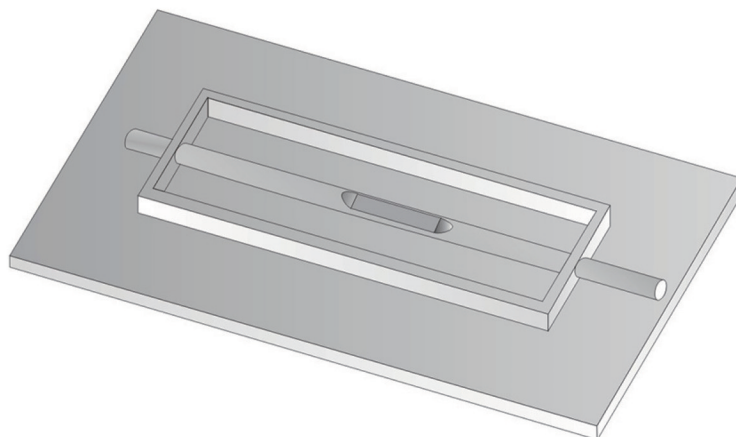


图1 传感器示意图

Fig.1 Sketch map of the sensor

表面上沉积一层 rGO 膜。沉积的随机性质使得此 rGO 膜的厚度介于 200~1000 nm 范围。图 2(a)是利用场发射扫描电子显微镜(SEM 型号:ultra55,公司:ZEISS)所拍摄抛磨区横断面的照片(放大倍率为 585),图 2(b)则是(a)中绿色方框区域的放大照片(放大倍率 20570),其中显示 rGO 膜厚约为 454 nm(即 $|AB|=454.0$ nm)。图 2(b)显示在 rGO 膜层与光纤抛磨面之间存在间隙,这是由于对光纤抛磨区破坏性的折断造成的。

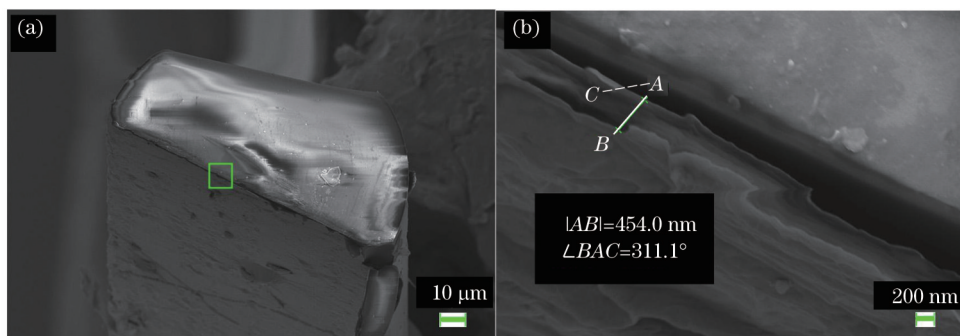


图2 (a)GCSPF横断面的SEM照片,放大倍数为 585;(b)图 2(a)图中绿色矩形区域的放大照片,放大倍数为 20570

Fig.2 (a) SEM photo of the cross section of GCSPF with magnification of 585; (b) enlarged view of the region marked by the green square in Fig.2 (a) with magnification of 20570

在室温条件下利用 $\lambda=633$ nm 激光照射所获得的抛磨区附着的 rGO 纳米片的拉曼光谱(拉曼光谱仪型号:inVia,公司:RENISHAW)如图 3 所示。D 峰和 G 峰分别位于 1327 cm^{-1} 和 1602 cm^{-1} 处。突出的 D 峰(对于机械剥离法得到的石墨烯该峰不存在)是由沉积 rGO 的边缘效应^[37]以及 rGO 表面残留的环氧化物和羟基^[35]造成的。2D 峰相对于 D 峰和 G 峰具有较小的强度,与文献[18]相同,这是由于 rGO 纳米片排列的无序造成的。然而,观测该峰位置的偏移可用来无损检测 rGO 纳米片的厚度。通过将图 3 中 2D 峰(中心位于 2660 cm^{-1})与文

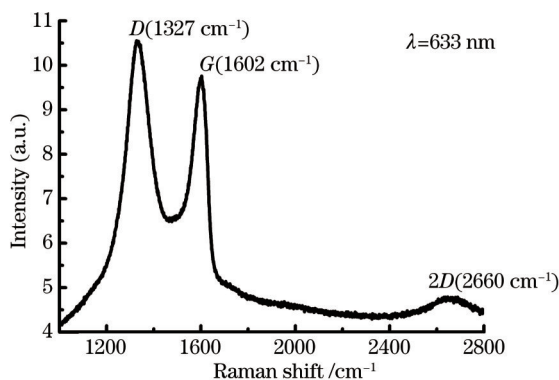


图3 覆盖于 SPF 上的 rGO 的拉曼光谱

Fig.3 Raman spectrum of the rGO on the SPF

献[37]中的图片做比较,可以估算出抛磨区沉积的 rGO 纳米片的厚度介于 1~5 个原子层。它们沉积形成较“厚”的 rGO 膜层覆盖于光纤抛磨面上。在湿度传感实验中, rGO 膜层外层中的 rGO 纳米片将起到关键作用。

3 实验结果及讨论

湿度传感实验装置由一个高稳定激光光源(1550 nm),一个 1×3 光耦合器,一个可调温度和湿度的恒温恒湿箱,3 台光功率计和一台电脑组成,另外一只作为标准用的湿度/温度计也被放入恒温恒湿箱中以测量实时湿度,如图 4 所示。

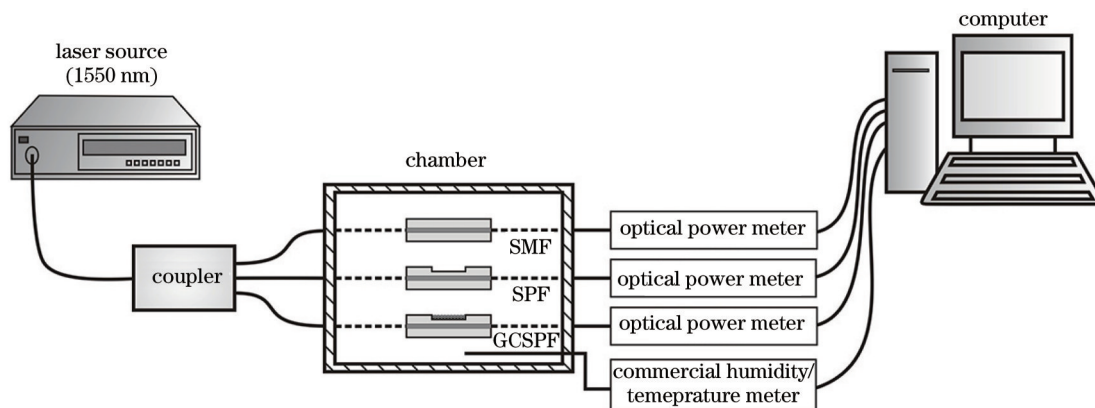


图 4 实验装置图

Fig.4 Experimental set-up

光耦合器的 3 个输出端分别连接 3 个光纤样品:未抛磨的单模光纤(SMF)、裸露空气中的 SPF、覆盖石墨烯的 SPF。恒温恒湿箱中温度设定为 25 °C 并保持不变,相对湿度(RH, f_{RH})则经历一个循环,即从 40% 逐步调升至 95%,然后再逐步调回至 40%,每一步调节幅度为 5%。每一步都包含一段过渡时间(2 min 左右)以及稳定于设定湿度的时间(10 min)。放置于恒温恒湿箱中的湿度/温度计所测量的实时湿度由电脑保存,其与时间的关系曲线如图 5(a)所示。在每一段湿度稳定保持时间内湿度曲线都出现了一些波动,这是由于恒温恒湿箱在湿度保持时期的微小反馈调节造成的。另外,由于湿度/温度计在高湿度范围测量值偏大的误差,导

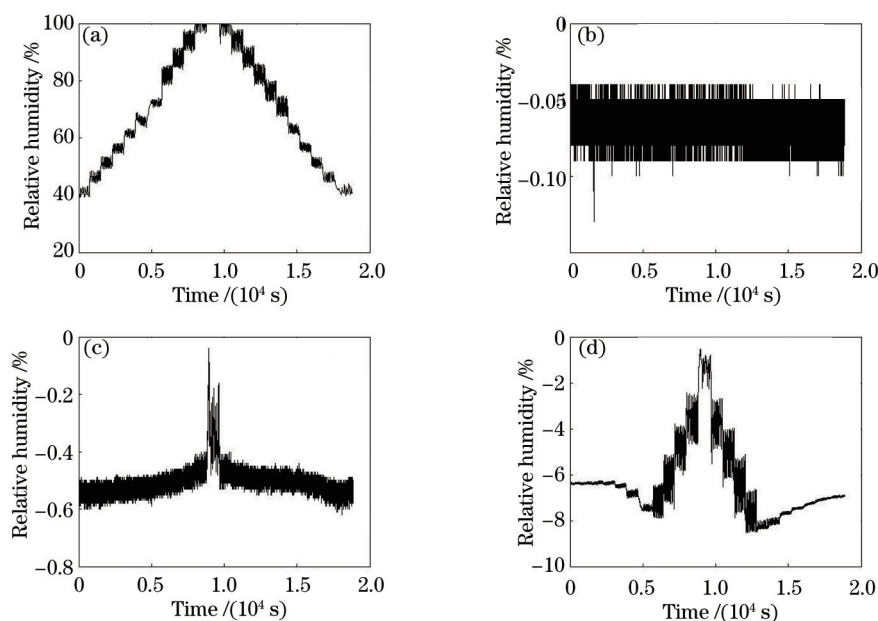


图 5 (a)湿度/温度计所记录的恒温恒湿箱中相对湿度的时间变化曲线;(b)SMF 输出光功率的时间变化曲线;(c)裸露于空气中的 SPF 输出光功率的时间变化曲线;(d)GCSPF 输出光功率的时间变化曲线

Fig.5 (a) Variation of relative humidity in the chamber measured by commercial humidity/temperature meter; (b)~(d) variation of relative output optical power through unpolished SMF, SPF, GCSPF, respectively

致RH不小于90%时实时湿度曲线有些失真(例如RH为95%时没有记录到湿度波动,而呈一条直线)。3个光纤样品的输出光功率分别由3台光功率计测量,并由电脑连续记录保存,它们与时间的关系曲线也绘制于图5。对于未抛磨的SMF[见图5(b)],除了很轻微的波动(约0.05 dB),其输出光功率几乎保持不变,这反映湿度变化对其没有影响,同时也反映光源是稳定的。对于裸露空气中的SPF[见图5(c)],随湿度的上升其输出光功率轻微升高,在整个湿度循环中,光功率-时间曲线的最大波动约为0.6 dB。对于GCSPF[见图5(d)],在整个湿度循环中,输出光功率的最大变化达到6.9 dB,即相当于裸露空气中SPF的10倍多。

将湿度调升阶段3000~7300 s时间段的实时相对湿度与GCSPF的相对输出光功率相对比,如图6所示,输出功率可以即时跟踪由于恒温恒湿箱的微小反馈调节所导致的湿度波动。当相对湿度保持在75%,80%时,GCSPF的输出光功率与湿度具有同相的波动;而当相对湿度保持在60%,65%时,光功率和湿度的波动却是反相的;当相对湿度保持在70%时则似乎是前述两种情形的过渡情形。

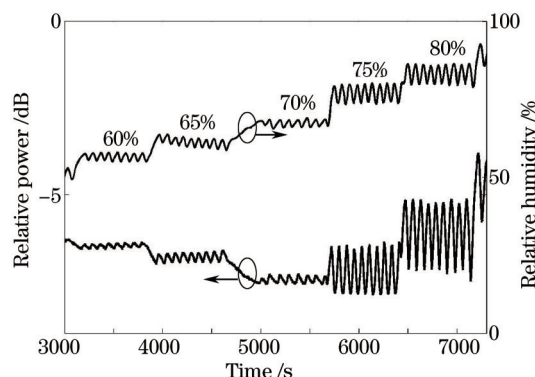


图6 在湿度调升阶段3000~7300 s时间段内相对湿度以及GCSPF的输出光功率随时间变化曲线的对比图

Fig.6 Variation of actual relative humidity and relative output optical power of GCSPF during 3000 s to 7300 s in ascending humidity order

从图5(d)可以得到GCSPF的相对输出光功率和相对湿度之间的关系,如图7所示。加号标记(圆圈标记)代表湿度调升(调降)阶段每一个湿度稳定保持时间段内光功率的时间平均值。在湿度调升阶段,当相对湿度由40%升至50%时,相对输出光功率几乎保持不变;当相对湿度由50%升至70%,相对输出光功率缓慢下降(约1.1 dB);当相对湿度由70%升至95%,相对输出光功率陡峭地升高(约6.15 dB)。在湿度调降阶段,当相对湿度由95%降至70%,相对输出光功率陡峭地下降(约6.93 dB);当相对湿度由70%降至40%,相对输出光功率又缓慢地升高(约1.29 dB)。可以看出在相对湿度RH不大于70%时,GCSPF的可恢复性表现不是很好,这很可能是由于湿度下降时,一些水分子仍滞留于rGO膜层内部造成的。图7中的虚直线(实直线)是湿度调升(调降)阶段RH在75%~95%范围内相对输出光功率P与相对湿度RH之间的拟合直线,相关系数均为98.2%,可以看出GCSPF在RH为75%~95%范围内可以达到最高0.31 dB/(%RH)的灵敏度(即相对湿度改变1%会导致光功率改变0.31 dB)。这个灵敏度高于某些文献中光纤湿度传感器的灵敏度,如以琼脂糖胶为敏感物质而达到的0.13 dB/(%RH)(RH在30%~80%范围内功率变化6.5 dB)^[38],以酚红掺杂的聚甲基丙烯酸

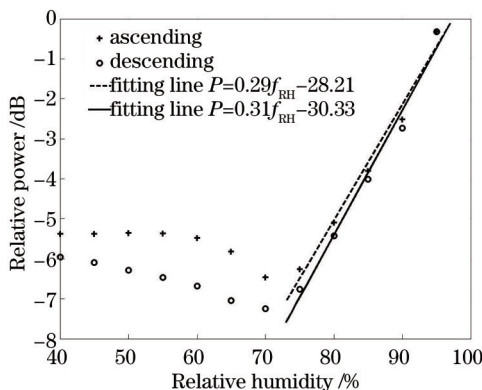


图7 GCSPF的输出光功率与相对湿度的关系图

Fig.7 Relative output optical power of GCSPF as a function of relative humidity

酸甲脂(PMMA)膜为敏感物质而达到的0.15 dB/(%RH)(RH在20%~80%范围内功率变化8.8 dB)^[39],以CoCl₂掺杂的聚乙烯醇(PVA)膜为敏感物质而达到的0.04 dB/(%RH)(RH在20%~92%范围内功率变化3 dB)^[40],以羟乙基纤维素/氟化聚乙烯(HEC/PVDF)水凝胶为敏感物质而达到的0.196 dB/(%RH)(RH在40%~90%范围内功率变化8.58 dB)^[41];但是低于另一些文献中光纤湿度传感器的灵敏度,如以PVA膜为敏感物质而达到的0.5 dB/(%RH)(RH在70%~90%范围内功率变化10 dB)^[31],以氯化丙烯酸酯/聚合染料478(PDDA/Poly R-478)膜为敏感物质而达到的0.52 dB/(%RH)(RH在75%~100%范围内功率变化13 dB)^[42]。

调节恒温恒湿箱内的相对湿度分别在75%~95%,以及在40%~75%之间来回升降若干次,GCSPF的相对输出光功率分别如图8(a)和(b)所示。从图8(a)可以看到GCSPF的响应在75%~95%范围具有很好的可重复性及可恢复性。而图8(b)则显示当湿度回到40%,即便过了相当长的时间(数千秒),GCSPF的输出光功率仍不能回到初始值;同时也显示GCSPF对湿度升高的可恢复性要好于对湿度降低的可恢复性。图8显示,越是在低湿度,石墨烯上滞留水分子的解吸附越不易实现。恒温恒湿箱对湿度的最大调节速度是0.13 (%RH)/s(即每0.13%的相对湿度改变需时1 s),从图6又可以看到GCSPF的输出光功率可以即时跟踪湿度的波动变化,故可以推测GCSPF对湿度的响应速度应当快于0.13 (%RH)/s。这个推测在更低的湿度范围仍是有效的,因为GCSPF的输出光功率仍可以即时跟踪湿度的波动变化(尽管随着湿度的降低,光功率的波动幅度越来越小)。由于石墨烯极高的电荷迁移率,其光频电导率可以被快速调制,仅仅受限于皮秒量级的载流子复合时间^[24,26]。故可以得出GCSPF的响应速度仅仅受限于水分子吸附于石墨烯上或从石墨烯上解吸附的速度。

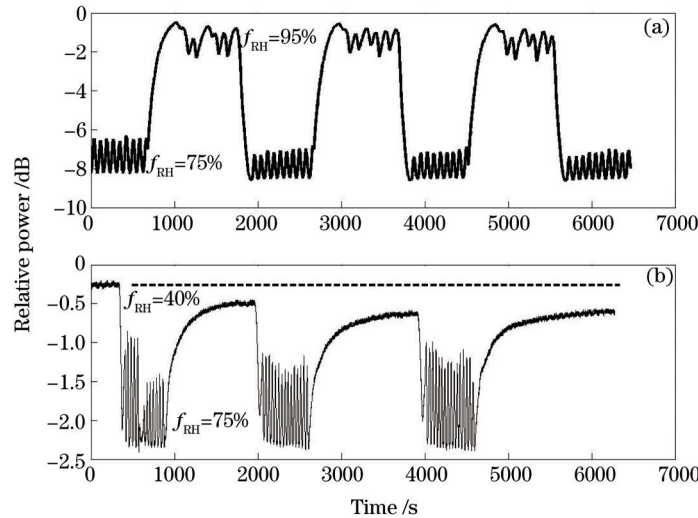


图8 将恒温恒湿箱中的相对湿度在(a)75%和95%之间,(b)40%和75%之间,来回调节若干次时GCSPF的输出光功率随时间变化的曲线,温度保持在25℃

Fig.8 Variation of relative output optical power with time when adjusting the relative humidity between (a) 75% and 95%, (b) 40% and 75%, back and forth for several times with temperature keeping 25℃

光纤抛磨区覆盖的rGO膜层的外表层可被认为是拼接起来的多原子层石墨烯,其在湿度传感中发挥了关键作用。根据文献[16],rGO具有p型半导体导电特性,而水分子则是电子的受主^[13],所以水分子在rGO表面的吸附会增加rGO表面载流子(空穴)的密度。随着湿度的增加,越来越多的水分子被吸附于rGO膜层的表面,rGO载流子密度随之增加。根据文献[29],石墨烯的化学势 μ_c 由载流子密度 n 决定,即

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

式中 $v_F \approx 9.5 \times 10^5$ m/s是费米速度, $f_d(\varepsilon) = \{\exp[(\varepsilon - \mu_c)/k_B T] + 1\}^{-1}$ 是费米-狄拉克分布, ε 是能量, k_B 是玻尔兹曼常数, T 是绝对温度。石墨烯的光频电导率由Kubo公式给出^[40]:

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

式中 j 为虚单位, ω, Γ 分别代表传输光圆频率、散射率, $-e$ 是电子电量, $\hbar = h/2\pi$ 是约化普朗克常量。公式第一项代表带内跃迁的贡献, 第二项代表带间跃迁的贡献。在条件 $k_B T \ll |\mu_c|, \hbar\omega$ 下, 公式(2)可近似表示为

$$\sigma(\omega, \mu_c, \Gamma, T) = \frac{j e^2 k_B T}{\pi \hbar^2 (\omega - j 2\Gamma)} \left\{ \frac{\mu_c}{k_B T} + 2 \ln \left[\exp(-\mu_c/k_B T) + 1 \right] \right\} + \frac{j e^2}{4\pi \hbar} \ln \left[\frac{2|\mu_c| - (\omega + j 2\Gamma)\hbar}{2|\mu_c| + (\omega + j 2\Gamma)\hbar} \right]. \quad (3)$$

取 $T=298$ K, $\omega/2\pi=1.94 \times 10^{14}$ Hz, 并假设 $G=10^{12}$ Hz^[27], μ_c 和 n 之间的理论关系曲线可由(1)式计算得出, 如图9(a); 而当 $\mu_c \geq 0.1\hbar\omega$ 时电导率 σ 和化学势 μ_c 之间的关系曲线也可近似利用(3)式计算得出, 如图9(a)中的插图, 该结果与文献[9]是一致的。

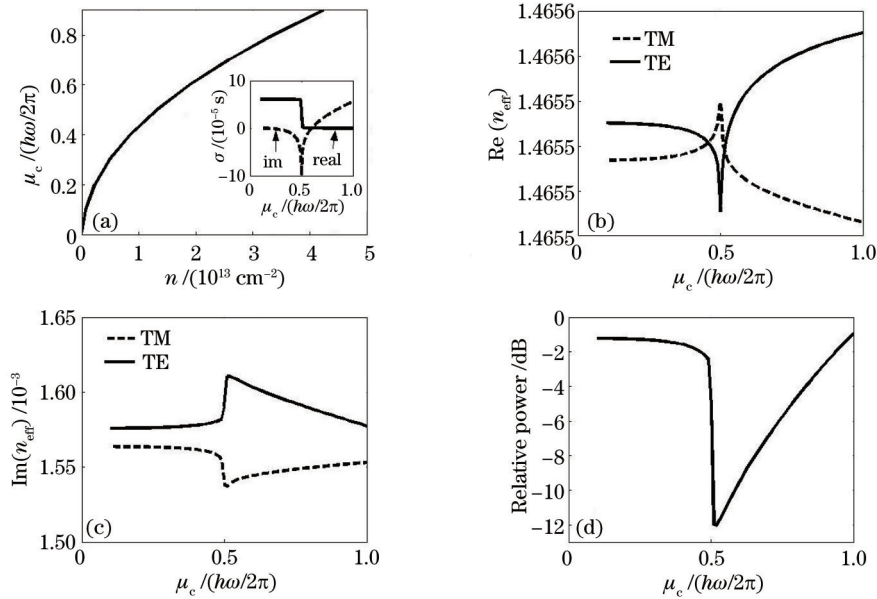


图9 在条件 $G=10^{12}$ Hz, $T=298$ K, $\omega/2\pi=1.94 \times 10^{14}$ Hz 下的理论计算曲线: (a) μ_c 和 n , σ 和 μ_c (插图), (b) $\text{Re}(n_{\text{eff}})$ 和 μ_c , (c) $\text{Im}(n_{\text{eff}})$ 和 μ_c , (d) 相对功率和 μ_c .

Fig. 9 Calculated theory relation between (a) μ_c and n , σ and μ_c (inset), (b) $\text{Re}(n_{\text{eff}})$ and μ_c , (c) $\text{Im}(n_{\text{eff}})$ and μ_c , (d) relative power and μ_c , with $G=10^{12}$ Hz, $T=298$ K, $\omega/2\pi=1.94 \times 10^{14}$ Hz

根据文献[27], 在石墨烯-SPF复合波导中, 石墨烯的耦合及限制作用将诱导产生高阶的泄露模, 而对于波长为 1550 nm 的传输光, 一阶模 ($m=1$) 的损耗对复合波导的输出功率变化的贡献最大。将石墨烯覆盖的光纤抛磨区等效为一个具有导电表面的平板波导, 石墨烯与消逝波相互作用带来的影响可以通过求解麦克斯韦方程组加以研究。利用边界条件, 可以得到这种表面覆盖石墨烯的平板波导的色散方程(参看文献[27]提到的补充材料):

$$a \tan \left(-j \frac{C_a + C_b}{1 + C_a C_b} \right) + m\pi = \gamma_2 d, \quad (4)$$

对于 TM 模式:

$$C_a = \left(\frac{\gamma_1 \varepsilon_2}{\gamma_2 \varepsilon_1} \right) \left(1 + \frac{\sigma \gamma_1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} \right)^{-1}, \quad C_b = \frac{\gamma_3 \varepsilon_2}{\gamma_2 \varepsilon_3}, \quad (5)$$

对于 TE 模式:

$$C_a = \frac{\gamma_1 + \omega \mu_0 \sigma}{\gamma_2}, \quad C_b = \frac{\gamma_3}{\gamma_2}, \quad (6)$$

式中 m 是传播模式的阶数, μ_0 是真空磁导率, ε_i 是 i 区域的相对电容率(参看文献[27]中图3), $\gamma_1 = \sqrt{\beta^2 - \varepsilon_1 k_0^2}$, $\gamma_2 = \sqrt{\varepsilon_2 k_0^2 - \beta^2}$, $\gamma_3 = \sqrt{\beta^2 - \varepsilon_3 k_0^2}$, $\beta = n_{\text{eff}} k_0$ 是有效传播常数, $k_0 = \omega/c$ 是传输光在真空中的波数, c 是真空光速, d 是界面 a 和 b 之间的距离(参看文献[27]图3)。在这种半经典模型中, 多层石墨烯的层间

耦合效应可以被忽略, N 层石墨烯的电导率可近似表为 $\sigma_{N\text{-layer}} = N\sigma_{\text{monolayer}}$, 计算中取 $N=15$ 。利用迭代法求解方程(4)式, 可以解出 TM 和 TE 模的一阶模的有效折射率 $n_{\text{eff}}^{\text{TM}}$ 和 $n_{\text{eff}}^{\text{TE}}$, 它们的实部与虚部随化学势增加的变化曲线分别如图 9(b)和(c)所示。石墨烯-SPF 复合波导的输出光功率可由(7)式近似计算:

$$p = -10 \lg \frac{P}{P_0} \approx -10 \lg \left\{ \frac{1}{2} \left[\left| \exp(-jk_0 n_{\text{eff}}^{\text{TM}} L) \right|^2 + \left| \exp(-jk_0 n_{\text{eff}}^{\text{TE}} L) \right|^2 \right] \right\}, \quad (7)$$

式中 L 表示光纤抛磨区长度, P 和 P_0 分别表示 GCSPF 的输出和输入光功率, 计算得到的相对输出功率与化学势之间的关系如图 9(d)所示。

通过比较图 7 和图 9(d), 可以看到, 如果把化学势类比于湿度, 则两图所反映出的光功率的变化趋势是相同的, 即随着化学势(或湿度)的增加, 光功率先下降, 然后再上升。不同点在于, 图 9(d)中理论曲线的功率下降部分幅度比图 7 中的要大, 造成这种现象的原因很大可能是因为在计算中忽略了一些影响因素, 例如没有将别的模式(除了一阶模式之外)的损耗考虑在内, 多层石墨烯的层间耦合对电导率的影响也未考虑在内, rGO 相对于机械剥离法得到的石墨烯的不完美性也未考虑在内等。有理由猜测在温度 25 °C、相对湿度 70% 时, 石墨烯的化学势达到了 $0.5\hbar\omega$, 这可以通过估算水分子的吸附所引起的石墨烯载流子(空穴)密度变化, 以及参照图 9(a)中 μ_c 和 n 之间的关系曲线来验证。当石墨烯的化学势小于且远离 $0.5\hbar\omega$ 时, 光功率对化学势变化的响应较微弱; 当化学势大于 $0.5\hbar\omega$ 或在其附近时, 光功率对化学势变化的响应较大。这反映出 GCSPF 用于高浓度目标气体的检测或传感时具有较高的灵敏度; 而当 GCSPF 用于低浓度目标气体的检测或传感时, 需要用到更精密的光功率计。

考虑到对湿度的分段单调响应特点, GCSPF 可用于某局部湿度范围内的传感, 例如 RH 为 75%~95%。若要实现 GCSPF 在全湿度范围 0%~100% 内对湿度的单调响应, 一个可能的解决方案是通过化学掺杂或施加偏置电压的方法改变石墨烯的初始载流子(空穴)的密度, 使得 RH 在 0% 时石墨烯的化学势就达到 $0.5\hbar\omega$ 。当 GCSPF 用于其他种类化学气体的探测时, 根据化学气体是电子“施主”类型或电子“受主”类型, GCSPF 的输出光功率响应在低浓度探测时会稍有不同; 而在高浓度探测时, GCSPF 的输出光功率响应与本文描述情形将会是相似的。

4 结 论

利用在 SPF 的抛磨面上沉积一层 rGO 膜制作了一种新型的光纤湿度传感器, 其对湿度变化具有分段单调响应的特点。在 RH 为 70%~95% 湿度范围, 传感器可实现最大 6.9 dB 的光功率变化, 尤其在 RH 为 75%~95% 湿度范围, 传感器对湿度变化能实现相关系数为 98.2% 的线性响应, 灵敏度可达 0.31 dB/(%RH), 响应速度快于 0.13 (%RH)/s, 并且具有很好的可重复性。对传感机理的理论分析可以解释实验结果, 同时也揭示了 GCSPF 在探测别的化学目标气体方面的应用前景。基于新的传感机理, GCSPF 有望成为目前广泛提出的基于石墨烯的电化学传感器的有益补充, 它不仅有助于克服石墨烯电化学传感器在响应及恢复速度方面较慢的缺点以及仅限于低浓度探测的局限, 而且具有制作简单、成本低、可以远距离传感、抗电磁干扰、易于复用等优点。本工作也将对今后研制更加优化的基于石墨烯的光纤传感器、光纤调制器、光纤偏振器等新型光学器件产生积极影响。

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 K S Novoselov, Z Jiang, Y Zhang, *et al.*. Room-temperature Quantum Hall effect in graphene [J]. *Science*, 2007, 315(5817): 1379.
- 3 Y B Zhang, Y W Tan, H L Stormer, *et al.*. Experimental observation of the Quantum Hall effect and Berry's phase in graphene [J]. *Nature*, 2005, 438(7065): 201-204.
- 4 K S Novoselov, E McCann, S V Morozov, *et al.*. Unconventional Quantum Hall effect and Berry's phase of 2p in bilayer graphene [J]. *Nature Physics*, 2006, 2(3): 177-180.
- 5 Z Jiang, Y Zhang, H L Stormer, *et al.*. Quantum Hall states near the charge-neutral Dirac point in graphene [J]. *Phys Rev Lett*,

- 2007, 99(10): 106802.
- 6 K S Novoselov, A K Geim, S V Morozov, *et al.*. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene [J]. *Nature*, 2005, 438 (7065): 197–200.
- 7 S V Morozov, K S Novoselov, M I Katsnelson, *et al.*. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer [J]. *Phys Rev Lett*, 2008, 100(1): 016602.
- 8 K I Bolotin, K J Sikes, Z Jiang, *et al.*. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene [J]. *Solid State Commun*, 2008, 146(9–10): 351–355.
- 9 S A Mikhailov, K Ziegler. New electromagnetic mode in graphene [J]. *Phys Rev Lett*, 2007, 99(1): 016803.
- 10 M Jablan, H Buljan, M Soljacic. Plasmonics in graphene at infrared frequencies [J]. *Phys Rev B*, 2009, 80(24): 245435.
- 11 F H L Koppens, G E Chang, F J G de Abajo. Graphene plasmonics: A platform for strong light-matter interacting [J]. *Nano Lett*, 2011, 11(8): 3370–3377.
- 12 A Vakil, N Engheta. Transformation optics using graphene [J]. *Science*, 2011, 332(6035): 1291–1294.
- 13 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.
- 14 L A Mashat, K Shin, K K Zadeh, *et al.*. Graphene/Polyaniline nanocomposite for hydrogen sensing [J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114 (39): 16168–16173.
- 15 J T Robinson, F K Perkins, E S Snow, *et al.*. Reduced graphene oxide molecular sensors [J]. *Nano Lett*, 2008, 8(10): 3137–3140.
- 16 G H Lu, L E Ocola, J H Chen. Reduced graphene oxide for room-temperature gas sensors [J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(44): 445502.
- 17 G H Lu, L E Ocola, J H Chen. Gas detection using low-temperature reduced graphene oxide sheets [J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 94(8): 083111.
- 18 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.
- 19 H Y Jeong, D S Lee, H K Choi, *et al.*. Flexible room-temperature NO₂ gas sensors based on carbon nanotubes/reduced graphene hybrid films [J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 96(21): 213105.
- 20 G S Kulkarni, K Reddy, Z H Zhong, *et al.*. Graphene nanoelectronic heterodyne sensor for rapid and sensitive vapour detection [J]. *Nature Communications*, 2014, 5(4376): 1–7.
- 21 M C Chen, C L Hsu, T J Hsueh. Fabrication of humidity sensor based on bilayer graphene [J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2014, 35(5): 590–592.
- 22 P G Su, C F Chiou. Electrical and humidity-sensing properties of reduced graphene oxide thin film fabricated by layer-by-layer with covalent anchoring on flexible substrate [J]. *Sensors and Actuators B*, 2014, 200: 9–18.
- 23 D Z Zhang, J Tong, B K Xia. Humidity-sensing properties of chemically reduced graphene oxide/polymer nanocomposite film sensor based on layer-by-layer nano self-assembly [J]. *Sensors and Actuators B*, 2014, 197: 66–72.
- 24 M Liu, X B Yin, E U Avila, *et al.*. A graphene-based broadband optical modulator [J]. *Nature*, 2011, 474(7349): 64–67.
- 25 S J Koester, M Li. High-speed waveguide-coupled graphene-on-graphene optical modulators [J]. *Appl Phys Lett*, 2012, 100(17): 171107.
- 26 W Li, B G Chen, C Meng, *et al.*. Ultrafast all-optical graphene modulator [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(2): 955–959.
- 27 Q L Bao, H Zhang, B Wang, *et al.*. Broadband graphene polarizer [J]. *Nature Photonics*, 2011, 5(7): 411–415.
- 28 J T Kim, C G Choi. Graphene-based polymer waveguide polarizer [J]. *Opt Express*, 2012, 20(4): 3556–3562.
- 29 G W Hanson. Dyadic Green's functions and guided surface waves for a surface conductivity model of graphene [J]. *J Appl Phys*, 2008, 103(6): 064302.
- 30 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.
- 31 A Gaston, F Perez, J Sevilla. Optical fiber relative-humidity sensor with polyvinyl alcohol film [J]. *Appl Opt*, 2004, 43(2): 4127–4132.
- 32 Han Yuqi, Chen Zhe, Yu Jianhui, *et al.*. Side-polished fiber sensing for measurement of nematic liquid crystal orientation [J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(2): 0206006.

- 韩玉琪, 陈 哲, 余健辉, 等. 用于向列相液晶取向测量的侧边抛磨光纤传感特性研究[J]. 光学学报, 2014, 34(2): 0206006.
- 33 Chen Xiaolong, Luo Yunhan, Xu Mengyun, *et al.*. Refractive index and temperature sensing based on surface plasmon resonance fabricated on a side-polished fiber [J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(2): 0206005.
- 陈小龙, 罗云瀚, 徐梦云, 等. 基于侧边抛磨光纤表面等离子体共振的折射率和温度传感研究[J]. 光学学报, 2014, 34(2): 0206005.
- 34 W S Hummers, Jr R E Offeman. Preparation of graphitic oxide [J]. *J Am Chem Soc*, 1958, 80(6): 1339.
- 35 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.
- 36 Jiang Peifan, Chen Zhe, Zeng Yingxin, *et al.*. Optical propagation characteristics of side-polished fibers [J]. *Semiconductor Optoelectronics*, 2006, 27(5): 578-581.
- 江沛凡, 陈 哲, 曾应新, 等. 侧边抛磨光纤的光传输特性研究[J]. 半导体光电, 2006, 27(5): 578-581.
- 37 A C Ferrari, J C Meyer, V Scardaci, *et al.*. Raman spectrum of graphene and graphene layers [J]. *Phys Rev Lett*, 2006, 97(18): 187401.
- 38 C Bariaín, I R Matias, F I Arregui, *et al.*. Optical fiber humidity sensor based on a tapered fiber coated with agarose gel [J]. *Sensors and Actuators B*, 2000, 69(1-2): 127-131.
- 39 B D Gupta, Ratnanjali. Novel probe for a fiber optic humidity sensor [J]. *Sensors and Actuators B*, 2001, 80(2): 132-135.
- 40 S K Khijwania, K L Srinivasan, J P Singh. An evanescent-wave optical fiber relative humidity sensor with enhanced sensitivity [J]. *Sensors and Actuators B*, 2005, 104(2): 217-222.
- 41 L Xia, L C Li, W Li, *et al.*. Novel optical fiber humidity sensor based on a no-core fiber structure [J]. *Sensors and Actuators A*, 2013, 190: 1-5.
- 42 J M Corres, J Bravo, I R Matias. Nonadiabatic tapered single-mode fiber coated with humidity sensitive nanofilms [J]. *IEEE Photon Technol Lett*, 2006, 18(8): 935-937.

栏目编辑: 王晓琰