拉锥 Ge15 Sb20 Se65 硫系玻璃光纤对乙醇溶液检测的 光谱分析研究

王晓美^{1,2},杨晨风^{1,2},戴世勋^{1,2},王莹莹^{1,2},徐栋^{1,2},尤晨阳^{1,2}

宁波大学高等技术研究院红外材料及器件实验室,浙江 宁波 315211;

²浙江省光电探测材料及器件重点实验室,浙江宁波 315211

摘要 采用熔融淬冷法制备了 Ge₁₅Sb₂₀Se₆₅ 硫系玻璃,并拉制成直径为 500 μm 的裸玻璃光纤,损耗测量结果显示 光纤在 6 μm 波长处的最低损耗为 1.68 dB/m。利用自行搭建的自动光纤拉锥平台拉制了腰锥直径分别为 20, 100,250 μm 的拉锥光纤,并对不同浓度的乙醇溶液进行了光谱分析检测实验,最后基于光纤倏逝波理论用 COMSOL Multi physics 软件仿真了三种不同腰锥直径的锥形光纤对乙醇溶液的传感灵敏特性,与实验结果进行 了对比。

关键词 光纤光学; 硫系玻璃光纤; 红外传感; 拉锥光纤; 红外光谱 中图分类号 TN253 **文献标识码** A

doi: 10.3788/AOS201838.0606001

Spectroscopic Analysis of Ethanol Solution Detection with Ge₁₅Sb₂₀Se₆₅ Chalcogenide Glass Tapered Fiber

Wang Xiaomei^{1,2}, Yang Chenfeng^{1,2}, Dai Shixun^{1,2}, Wang Yingying^{1,2},

Xu Dong^{1,2}, You Chenyang^{1,2}

¹Laboratory of Infrared Material and Devices, Advanced Technology Research Institute, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China;

² Key Laboratory of Photoelectric Materials and Devices of Zhejiang Province, Ningbo, Zhejiang 315211, China

Abstract In this work, $Ge_{15}Sb_{20}Se_{65}$ glass is synthesized by the melt-quenching method and then drawn into a bare glass fiber with a diameter of 500 μ m. The minimum transmission loss of this fiber is about 1.68 dB/m at the wavelength of 6 μ m. A homemade tapering platform allows to taper the chalcogenide fibers into different waist diameters of 20, 100 and 250 μ m, respectively. The spectroscopic analysis of the tapered fibers in ethanol solution with different concentrations is presented. Based on the theory of fiber evanescent wave, the sensing characteristics of the tapered fiber in the ethanol solution are simulated by COMSOL Multiphysics software. The results of simulation and experiment are compared and discussed.

Key words fiber optics; chalcogenide glass fiber; infrared sensing; tapered fiber; infrared spectroscopy **OCIS codes** 060.2280; 060.2370; 060.2390

1 引 言

硫系玻璃是一种以硫族元素 S、Se 和 Te 为主 并引入一定量的电负性较弱的元素如 As、Ga 等形 成的玻璃,具有高折射率(2.0~3.5)、低声子能量 (150~380 cm⁻¹)和良好的中远红外透过性能 (0.5~20 μ m)等特性。硫系玻璃光纤具有优良的中 远红外透过特性以及抗腐蚀、抗析晶、对微波不敏感

收稿日期: 2017-11-21; 收到修改稿日期: 2018-01-04

基金项目:国家自然科学基金(61435009,61627815)、浙江省重中之重学科开放基金(xkxl1536)、宁波大学王宽诚幸福基金 作者简介:王晓美(1987—),女,博士研究生,主要从事红外硫系玻璃光纤传感方面的研究。

E-mail: wangxiaomei@nbu.edu.cn

导师简介:戴世勋(1974—),男,博士,研究员,博士生导师,主要从事红外硫系玻璃及其光纤器件研究。 E-mail: daishixun@nbu.edu.cn(通信联系人)

等优点,在液体、气体监测以及生物化学、微生物学、 医疗诊断等领域引起了研究者的广泛关注^[1-5]。

Compton 等^[6]首次利用 As-Ge-Se 硫系光纤对 甲基乙基酮溶液进行检测,随后 Heo 等^[7]采用直径 为 380 µm 的 Ge27 Se18 Te55 裸玻璃光纤对丙酮溶液 进行了红外光谱检测,可检测的最小体积分数为 5%; Sanghera 等^[2]研制了 Ge30 As10 Se30 Te30 硫系裸 光纤,并对异丙醇、丙酮、氯仿等有机溶液进行了检 测。另外,Ge-Te-Se 硫系光纤也用于各种有机溶剂 的检测[8-9]。硫系拉锥光纤与普通硫系光纤相比具 有更高的测量传感灵敏度[10-11],它利用光纤表面的 倏逝波与其周围吸收介质相互作用,通过检测倏逝 波能量的衰减来获得纤芯表面物质的相关性质[12]。 近年来,各类硫系拉锥光纤探测有机溶液的研究被 相继报道,如 Te₂As₃Se₅ 拉锥光纤检测氯仿溶 液^[10,13]、As₂Se₃拉锥光纤检测人类肺细胞中的生 物分子[14]、As38 Se62 拉锥光纤检测丙酮和乙二醇有 机溶液[15]等。但已报道的用于光纤传感的拉锥硫 系光纤基质中普遍含有有毒成分砷(As),这在光纤 制备及应用过程中存在安全隐患,有必要研制新型 的、环境友好型的硫系拉锥光纤。此外,在已报道的 拉锥硫系光纤对有机溶液探测的研究中,未见拉锥 硫系光纤参数对有机溶液的红外传感特性影响的 研究。

本文基于实验室自制商用环境友好型 Ge₁₅Sb₂₀ Se₆₅玻璃拉制的直径为 500 µm 的裸玻璃光纤,光纤 在 6 µm 波长处的最低损耗为 1.68 dB/m。利用自 行搭建的光纤拉锥自动平台拉制了不同腰锥直径的 拉锥光纤,并对不同浓度的乙醇溶液进行光谱分析 测试,最后利用光纤倏逝波理论仿真了三种不同腰 锥直径的锥形光纤对乙醇溶液传感灵敏特性,与实 验结果进行了对比。

2 拉锥光纤红外传感原理

红外硫系光纤传感主要基于全内反射和光纤倏 逝波原理,当光在光纤中以全内反射的方式进行传 播时,会产生横贯光纤的波,该波传输到光纤表面并 快速衰减,即倏逝波;在光纤表面,光纤周围介质会 与倏逝波发生耦合,若倏逝波与介质振动模式产生 共振发生能量转移,则倏逝波强度减小。根据倏逝 波传感机理,光纤全内反射数量的增加会增强光纤 表面倏逝波的强度,待测物质与倏逝波接触范围更 大,从而对光的吸收强度增强,提高了传感器的灵敏 度。拉锥光纤中锥形区域的传感灵敏度要高于非锥 形区,这是由于锥形区域的全内反射次数和密集度 明显增加,如图1所示,使得光纤表面的倏逝波强度 增强,待测物质吸收增强^[16]。



图 1 光纤倏逝波原理。(a)普通光纤;(b)锥形光纤

Fig. 1 Principles of evanescent wave.(a) Normal fiber; (b) tapered fiber

光纤L长度范围内光的反射数量方程^[17]为

$$N(\theta, d, L) = L \frac{\tan(90^\circ - \theta)}{d}, \qquad (1)$$

式中:N 为全内反射的数量; θ 为光纤端面处光纤的 人射角; d 为光纤纤芯直径。

从(1)式可看出,当光纤长度、入射角固定时,光 纤传感灵敏度与光纤直径成反比。但是光纤锥区的 直径过小时,光纤的机械性能会迅速下降,不适应于 光纤倏逝波传感应用。

光纤表面倏逝波电磁场 E 在表面低折射率介质中呈指数衰减^[16],可表示为

$$E(\delta) = E_0 \exp(-\delta/d_p), \qquad (2)$$

式中:δ 为倏逝波距介质界面的距离。这一存在于 低折射率介质中的呈指数衰减的场就是所谓的倏逝 场。它的传播方向沿光纤的轴向,在与纤芯包层界 面垂直的方向呈指数衰减,其有效进入深度又称穿 透深度,记为 d_p:穿透深度 d_p 定义为在光纤表面的 场强 E 减小到 1/e 时电磁场达到的深度,可表示为

$$d_{\rm p} = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{n_2^2 \sin^2 \theta - n_1^2}}, \qquad (3)$$

式中;λ 为入射光的波长,n₂ 为光纤折射率,n₁ 为光 纤周围介质折射率,θ 为光纤表面光束入射角。

3 实 验

 $Ge_{15}Sb_{20}Se_{65}$ 硫系玻璃采用高纯(5N)Ge、Sb、Se 原料通过熔融淬冷法制得,具体制备方法详见文献 [18-19]。玻璃的红外透过光谱采用傅里叶红外光 谱仪(FTIR,美国 Nicolet 380 型)测试,测试范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。采用特种拉丝机(英国 SG 公司) 拉制裸玻璃光纤,拉制光纤直径为 500 μ m(误差为 ±1 μ m)。采用 FTIR(美国 Nicolet 5700 型)测量 硫系光纤损耗,测试范围为 350~7000 cm⁻¹。采用 实验室自行设计的电加热圈自动拉锥平台^[19]进行 光纤拉锥,加热圈的加热温度约为 310 ℃,拉锥前的 光纤长度为 30 cm,拉锥后的光纤腰锥直径为 (250±2)、(100±2)、(20±2) μ m,其拉锥比分别为 2:1、5:1、25:1。 拉锥硫系光纤对乙醇溶液的传感实验装置原理 如图 2 所示,FTIR 光谱仪发射的宽带红外光源经 ZnS透镜聚焦,耦合进入固定在三维调整架上的拉 锥光纤,拉锥光纤拉锥区域置于可盛装乙醇的样品 池中,光纤输出端 HgCdTe 探测器检测光信号。试 验中配置了不同浓度的乙醇溶液,采用无水乙醇(质 量分数大于等于 99.7%)与一定量的蒸馏水配制 而成。



图 2 硫系拉锥光纤测量乙醇溶液浓度的测量装置原理图 Fig. 2 Experimental setup for ethanol solution detection with chalcogenide tapered fiber

4 结果与讨论

4.1 Ge15 Sb20 Se65 玻璃红外透过光谱及光纤损耗

Ge₁₅Sb₂₀Se₆₅硫系玻璃的红外透过光谱如图 3 所示,可看出其红外透过区域可达 16 μ m,在 7~ 11 μ m区域的平均透过率大于 63%,在 3~16 μ m 区域存在一些杂质吸收峰,包括:4.5 μ m 处 Se—H 键吸收、6.3 μ m 处 H₂O 吸收和 13 μ m 处 Ge—O 键吸 收;在 16 μ m 以上区域红外透过率急剧下降,主要是 由 Ge—Se 键的伸缩振动引起的多声子吸收导致^[20]。

截断法测量直径为 500 μm 的 Ge₁₅ Sb₂₀ Se₆₅ 裸





玻璃光纤损耗如图 4 所示,光纤最低损耗约为 1.68 dB/m,对应波长为 6 μm。光纤在 2~8 μm 区 域存在多处明显的杂质(包括 O-H、Se-H、Ge-O、 CO₂等)吸收峰,这些杂质吸收可以通过高温蒸馏 和掺杂 Mg 除去玻璃中的杂质及 O 元素^[21]、优化光 纤拉制过程各参数等方式来降低损耗。本实验测量 对象 是乙醇溶液,其红外光谱特征吸收峰位于





the cross-section of the fiber)

9.2 μm和 9.53 μm^[22],光纤在这两处波长的损耗分 别为 3.34 dB/m 和 5.17 dB/m。

4.2 拉锥光纤特性

通过控制拉锥牵引速度和拉锥距离,将直径 500 μ m的Ge₁₅Sb₂₀Se₆₅硫系裸光纤分别拉制成三种 不同锥腰直径的锥形光纤(I、II、III),其具体结构参数如表1所示。

表 1 三种不同锥腰直径的 Ge₁₅ Sb₂₀ Se₆₅ 拉锥光纤参数 Table 1 Parameters of three Ge₁₅ Sb₂₀ Se₆₅

taper fibers with different taper diameters

Taper fiber	Cone	Cone waist	Tapered
type	length /cm	diameter $/\mu m$	ratio
I	2.4271	244.95	2:1
II	4.0203	110.44	5:1
III	7.4109	20.27	25:1

图 5 为拉锥光纤 III 的表面相貌图,从锥区渐变 照片可以看出拉锥光纤直径渐变明显,最细腰锥区 照片显示其腰锥直径为 20.27 μm。



图 5 Ge₁₅ Sb₂₀ Se₆₅ 拉锥光纤 III 的 表面相貌图。(a)拉锥渐变区;(b)腰锥区 Fig. 5 Surface images of Ge₁₅ Sb₂₀ Se₆₅

tapered fiber-III. (a) Tapered transition; (b) taper waist

4.3 拉锥光纤对乙醇溶液的探测传感实验

实验中配制了体积分数分别为 10%,20%, 30%,50%,70%,100%的乙醇溶液,分别用未拉锥 光纤、拉锥 I、II、III 光纤对其进行了光谱吸收测试, 其结果分别如图 6(a)~(d)所示,通过测试分析和 结果对比,可看出以下规律:1)未拉锥硫系光纤和三



图 6 裸光纤及拉锥光纤对不同体积分数的乙醇溶液测量 的红外光谱。(a)未拉锥光纤;(b)拉锥光纤 I; (c)拉锥光纤 II;(d)拉锥光纤 III

Fig. 6 IR spectra of bare fiber and tapered fibers for measuring ethanol solution with different volume fractions.

- (a) Untapered fiber; (b) tapered fiber I;
- (c) tapered fiber II; (d) tapered fiber III

种拉锥光纤均能测出乙醇溶液的两个红外光谱特征 吸收峰,分别位于 9.20 μm 和 9.53 μm,由乙醇分子 中的 C-C-O 键和 C-O 键伸缩振动产生^[22];2) 三种拉锥光纤与未拉锥光纤相比,能更敏感地测量 出乙醇溶液的浓度变化;3)三种拉锥光纤随着光纤 拉锥比增加,测量浓度变化的灵敏度增加,例如:对 拉锥比为 2:1的拉锥 I 光纤而言,当体积分数从 10%增加到 100%时,在 9.53 µm 处的吸收强度从 1.3788增加到 1.5784,差值变化仅 0.2096;而同样情况 下,对于拉锥比为 25:1的拉锥 III 光纤,吸收强度从 2.4933增加到 3.5393,差值变化 1.0460,是前者5 倍。 从拉锥光纤红外传感原理可知,随着光纤拉锥比的不 断增大,光纤腰锥直径越小,拉锥光纤全内反射的数 量和密集度增加,从而增强了其传感灵敏度。

图 7 为不同拉锥光纤测量不同浓度乙醇溶液时 在 9.53 µm 处的吸光度值与浓度的变化关系,可以 看出:拉锥比越大的拉锥光纤测量的特征吸收峰强 度随乙醇浓度的变化越明显,说明其灵敏度增加;对 于特定拉锥比的拉锥光纤,检测的乙醇溶液特征吸 收峰强度与乙醇浓度之间呈线性关系,以拉锥比为 25:1的拉锥光纤 III 为例,其线性关系为 y=1.24x+ 2.28825,x 为乙醇的体积分数,y 为乙醇特征吸收 峰处吸光度值。



图 7 不同拉锥光纤测量不同体积分数的乙醇溶液时在
9.53 μm 处的光吸收度与浓度关系;(a) 未拉锥光纤;
(b) 拉锥光纤 I; (c) 拉锥光纤 II; (d) 拉锥光纤 III
Fig. 7 Relationship between absorbance and different volume

fractions of ethanol solution at 9.53 μm with bare fiber and tapered fibers. (a) Untapered fiber; (b) tapered fiber I; (c) tapered fiber II; (d) tapered fiber III

随后,采用拉锥光纤 III 对低浓度乙醇溶液进 行检测,分别配制了体积分数分别为 0.2%,0.5%, 0.8%,1%,2%,3%,5%,7%的乙醇溶液,测量的乙 醇特征吸收峰在 9.53 μ m 处的吸光度变化如图 8 所 示。可以看出,随着乙醇体积分数从 7.0%降低到 1.0%,吸光度值线性减小;乙醇体积分数继续由 1.0%减小至 0.2%,吸光度值呈波动变化,因此可推 断出,腰锥直径为 20 μ m 的拉锥光纤 III 可检测乙 醇的最低体积分数为 1.0%。

4.4 拉锥光纤仿真实验

采用有限元软件 COMSOL Multiphysics 中的



Fig. 8 Relationship between absorbance and low volume fraction of ethanol solution at 9.53 µm with tapered fiber III 电磁波频域模块对拉锥光纤进行传感仿真模 拟^[23-24],分别在拉锥 I、II、III 光纤的腰锥及过渡区 域(即倏逝场区域)设置不同浓度乙醇的折射率, 进行光纤传感仿真实验;通过计算光纤接收端光 场强度,获得乙醇溶液浓度与光纤接收端光场强 度的关系,仿真结果如图9所示,可以看出:1)随着 倏逝场介质乙醇溶液浓度增大(即折射率增大),光 纤接收端光场强度减小,这表明在光纤倏逝场区域 光场能量的损耗增加,同时根据(3)式可知,若光纤 周围介质折射率 n1 增大,则倏逝波穿透深度 d。增 大,倏逝场的光场能量损耗增加;2)拉锥比越大的拉 锥光纤接收端光场强度随乙醇浓度的变化越明显, 说明其灵敏度增加;3)对于特定拉锥比的拉锥光纤 而言,仿真的拉锥光纤接收端光场强度与乙醇浓 度之间呈线性关系,以拉锥比为25:1的拉锥光纤 III 为例,其线性关系为 y = 0.54848 - 0.19045x, x 为乙醇的体积分数, y 为拉锥光纤接收端光场强 度 I_0 。



图 9 不同拉锥光纤的接收端光场强度与不同浓度乙 醇溶液光纤的仿真结果



5 结 论

研究了三种不同腰锥直径的 Ge₁₅ Sb₂₀ Se₆₅ 硫系 拉锥光纤对乙醇溶液传感实验,并与仿真结果进行 了对比。研究结果表明:拉锥光纤相对于未拉锥光 纤,其对乙醇溶液的检测灵敏度随着拉锥光纤腰锥 直径减小而增加,拉锥比为 25:1、拉锥直径为20 µm 的拉锥光纤对乙醇溶液检测的灵敏度为 1.24,最低 可检测液体体积分数为 1.0%。数值仿真结果表明: 拉锥比越大的光纤接收端光场强度随乙醇浓度的变 化越明显,与实验结果变化规律相一致。本研究成 果为今后开发环境友好型红外硫系拉锥光纤传感器 提供了参考。

参考文献

- Lucas P, Riley M R, Boussard-Pledel C, et al. Advances in chalcogenide fiber evanescent wave biochemical sensing[J]. Analytical Biochemistry, 2006, 351(1): 1-10.
- [2] Sanghera J S, Kung F H, Pureza P C, et al. Infrared evanescent-absorption spectroscopy with chalcogenide glass fibers[J]. Applied Optics, 1994, 33 (27): 6315-6322.
- [3] Mizaikoff B. Mid-IR fiber-optic sensors[J]. Analytical Chemistry, 2003, 75(11): 258A-267A.
- [4] Eggleton B J, Luther-Davies B, Richardson K. Chalcogenide photonics[J]. Nature Photonics, 2011, 5(3): 141-148.
- [5] Ying D M, Dai S X, Wang X S, et al. Research process of infrared chalcogenide glass fibers in sensing fields[J]. Laser and Optoelectronics Process, 2013, 50(2): 020010.
 尹冬梅,戴世勋, 王训四, 等. 红外硫系玻璃光纤在 传感领域的研究进展[J].激光与光电子学进展, 2013, 50(2): 020010.
- [6] Compton D A C, Hill S L, Wright N A, et al. In situ FT-IR analysis of a composite curing reaction using a mid-infrared transmitting optical fiber [J]. Applied Spectroscopy, 1988, 42(6): 972-979.
- [7] Heo J, Rodrigues M, Saggese S J, et al. Remote fiber-optic chemical sensing using evanescent-wave interactions in chalcogenide glass fibers [J]. Applied Optics, 1991, 30(27): 3944-3951.
- [8] Rodrigues M, Sigel G H. Chalcogenide glass fibers for remote spectroscopic chemical sensing [C]. SPIE, 1992, 1591: 225-236.
- [9] Maurugeon S, Bureau B, Boussard-Pledel C, et al. Selenium modified GeTe₄ based glasses optical fibers for far-infrared sensing[J]. Optical Materials, 2011,

33(4): 660-663.

907-913.

- [10] Hocdé S, Boussard-Pledel C, Fonteneau G, et al. Recent developments in chemical sensing using infrared glass fibers [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, 274(1/2/3): 17-22.
- [11] Le Coq D, Michel K, Fonteneau G, et al. Infrared chalcogen glasses: chemical polishing and fibre remote spectroscopy[J]. International Journal of Inorganic Materials, 2001, 3(3): 233-239.
- [12] Zhao M F, Jiao L Z, Dong D M, et al. The analysis of sensitivity for evanescent wave sensors[J]. Piezoelectrics and Acoustoortics, 2012, 34(1): 23-26.
 赵明富,矫雷子,董大明,等.线性锥形光纤倏逝波 传感器的灵敏度分析[J]. 压电与声光, 2012, 34
- (1): 23-26.
 [13] Le Coq D, Michel K, Keirsse J, et al. Infrared glass fibers for in-situ sensing, chemical and biochemical reactions[J]. Comptes Rendus Chimie, 2002, 5(12):
- [14] Bureau B, Zhang X H, Smektala F, et al. Recent advances in chalcogenide glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 345(20): 276-283.
- [15] Toupin P, Brilland L, Boussard-Pledel C, et al. Comparison between chalcogenide glass single index and microstructured exposed-core fibers for chemical sensing[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2013, 377(10): 217-219.
- Bureau B, Boussard-Pledel C, Cui S, et al.
 Chalcogenide optical fibers for mid-infrared sensing
 [J]. Optical Engineering, 2014, 53(2): 027101.
- [17] MacDonald S, Michel K, Le Coq D, et al. Optical analysis of infrared spectra recorded with tapered chalcogenide glass fibers [J]. Optical Materials, 2004, 25(2): 171-178.
- [18] Dai S X, Chen F F, Xu Y S, et al. Mid-infrared optical nonlinearities of chalcogenide glasses in Ge-Sb-Se ternary system[J]. Optics Express, 2015, 23(2): 1300-1307.
- [19] Luo B H, Wang Y Y, Sun Y N, et al. Fabrication and characterization of bare Ge-Sb-Se chalcogenide glassfiber taper[J]. Infrared Physics and Technology, 2017, 80: 105-111.
- [20] Sanghera J S, Shaw L B, Busse L E, et al. Infraredtransmitting fiber optics for biomedical applications
 [C]. SPIE, 1999, 3596: 178-188.
- [21] Troles J, Shiryaev V, Churbanov M, et al. GeSe₄ glass fibres with low optical losses in the mid-IR[J]. Optical Materials, 2009. 32(1): 212-215.
- [22] Hocdé S, Boussard-Pledel C, Fonteneau G, *et al*. Chalcogens based glasses for IR fiber chemical

sensors[J]. Solid State Sciences, 2001, 3(3): 279-284.

- [23] Wang H, Zhou W C, Li K W, et al. Label-free biosensing characteristics of micro/nano-fiber coupler
 [J]. Acta Optica Sinica, 2017, 37(3): 0306005.
 汪海,周文超,李凯伟,等. 微纳光纤耦合器无标生物传感特性[J].光学学报, 2017, 37(3): 0306005.
- [24] Fu X H, Zhang J P, Fang Y C, et al. Tapered double-cladding fiber temperature sensor based on surface temperature sensitive thin-film [J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(8): 0810001.
 付兴虎,张江鹏,方一程,等.基于表面温敏薄膜的 锥形双包层光纤温度传感器[J].中国激光, 2017, 44(8): 0810001.