

基于还原氧化石墨烯的干涉型光纤湿度传感器

柯伟铭, 李振华, 周智翔, 林艳梅, 肖毅*

暨南大学光电工程系, 广东 广州 510632

摘要 提出了一种利用微米光纤构成的 Mach-Zehnder 干涉光路结构, 并利用热还原方法将光纤上覆盖的氧化石墨烯(GO)膜层转变为还原氧化石墨烯(RGO)膜层, 实现了以干涉峰值对应波长为传感参量的湿度传感。传感器在相对湿度(RH)为 45%~95% 范围内达到的最大平均灵敏度为 0.2768 nm/%RH。传感器对湿度变化的响应及恢复时间分别为 6 s 及 30 s。研究显示, 传感器对湿度及温度的响应具有不同的特点。传感器在湿度传感中具有良好的时间稳定性及较好的可恢复性。这种微米光纤干涉结构以及在该型光纤上覆盖 RGO 膜层的工艺方法为制备干涉型石墨烯光纤传感器提供了新的思路。

关键词 光纤光学; 纳米材料; 光纤湿度传感器; 还原氧化石墨烯; 微米光纤

中图分类号 TN25

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201939.1206007

Reduced Graphene Oxide-Based Interferometric Fiber-Optic Humidity Sensor

Ke Weiming, Li zhenhua, Zhou Zhixiang, Lin Yanmei, Xiao Yi*

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

Abstract This study presents a microfiber-based Mach-Zehnder interferometric optical structure. The fiber-optic humidity sensing, which employs the wavelength corresponding to the interference peak as the sensing parameter, is realized using a thermal reduction method. The thermal reduction method changes graphene oxide (GO) film, which precovers the fiber, into a reduced graphene oxide (RGO) film. The sensor can achieve a maximum average sensitivity of 0.2768 nm/%RH in relative humidity range of 45%-95%. The response and recovery time of the sensor in humidity sensing are 6 s and 30 s, respectively. The humidity response and temperature response of the sensor exhibit different characteristics, and the sensor has good time stability and recoverability in humidity sensing. This study provides a novel interference-type graphene-based fiber-optic sensor fabrication method using the microfiber-based interference structure and process engineering that changes GO into RGO.

Key words fiber optics; nano materials; fiber-optic humidity sensor; reduced graphene oxide; microfiber

OCIS codes 060.2310; 160.4236; 230.1150

1 引 言

湿度的传感与监测在食品加工、制药、电子工业、精密仪器生产等许多领域有重要应用。光纤湿度传感器(OFHS)由于具有体积小、质量小、抗电磁干扰、耐腐蚀、可远距离传感、可多路复用等多方面的优点而受到极大关注。光纤湿度传感器可分为光学吸收型、光纤光栅型、干涉型以及谐振吸收型等类型。光学吸收型 OFHS^[1-4] 基于光纤上覆盖的湿敏材料与光纤消逝波场的相互作用, 具有

成本低、制备简单、操作简便等优点, 但其主要缺点是作为传感参量的光功率易受光源功率波动等不确定因素的影响。布拉格光纤光栅(FBG)型的 OFHS^[5-10] 是基于布拉格波长会受到覆盖其上的湿敏材料的影响, 进而利用波长参量表征湿度大小, 尽管灵敏度较小, FBG 型 OFHS 仍以其可复用性及高稳定性而受到人们的青睐; 基于长周期光纤光栅(LPG)的 OFHS^[11-15] 则具有相对较高的灵敏度, 光纤光栅型 OFHS 的主要缺点在于其对温度具有较大的交叉敏感性。干涉型 OFHS 又分为

收稿日期: 2019-06-06; 修回日期: 2019-07-29; 录用日期: 2019-09-02

基金项目: 国家自然科学基金(61675092)、广东省自然科学基金(2017A030313359)、广州市科技计划(201803020023)、暨南大学大学生创新创业训练计划(201810559003)

* E-mail: xiaoy109@sina.com

Fabry-Perot 干涉 (FPI)^[16-21]、Sagnac 干涉^[22-23]、Mach-Zehnder 干涉 (MZI)^[24-32] 以及 Michelson 干涉 (MI)^[33-35] 等类型。利用湿敏材料在光纤端面上形成谐振腔而制成的 FPI 型 OFHS 通常可以达到较高的灵敏度,但制备难度相对较大。当光子晶体光纤、空心光纤、拉锥或膨胀光纤等不同种类光纤熔接时,光纤内不同传输模式之间将形成干涉效应,再用湿敏材料覆盖就可以制备 MZI 或 MI 型 OFHS。无需附加任何湿敏材料,光纤拉锥所产生的多模干涉即可用于湿度传感^[30-32]。当某些湿敏材料膜层的高阶传导模式与光纤中某种波长传导模式下的有效折射率相互匹配时,会对该波长消逝波场形成谐振吸收效应,从而可以制成谐振吸收型 OFHS^[36-39]。

近年来石墨烯类的纳米材料也吸引了人们越来越多的关注,例如还原氧化石墨烯(RGO)、氧化石墨烯(GO)、CVD 石墨烯等新型湿敏材料。利用 RGO 覆盖的侧边抛磨光纤(SPF)可以制成光学吸收型 OFHS^[40];利用 GO 覆盖于倾斜布拉格光纤光栅上面可制成 FBG 型 OFHS^[41];将不同种类光纤相互熔接的同时利用 RGO 或 GO 作为湿敏材料可以制成干涉型 OFHS^[42-44];利用 GO 覆盖的 SPF 也可以制成谐振吸收型 OFHS^[45]。以石墨烯类纳米材料为湿敏物质的 OFHS 中,除了用 GO 覆盖 SPF 制备而成的谐振吸收型 OFHS^[45]是以谐振吸收峰的对应该波长漂移变化为传感参量之外,其他的类型均是以功率或干涉峰的强度变化作为传感参量。

本文通过在微米光纤上覆盖 RGO 膜层制备出干涉型 OFHS,该工艺方法简单,结构紧凑,无需熔接不同种类光纤,经该工艺制成的光路干涉峰具有较大的消光比以及自由光谱区。该型传感器以干涉峰对应波长位置漂移量为传感参量,在进行湿度传感时响应灵敏度较高。本文还研究了传感器的温度响应特性以及加热对传感器所造成的影响,最后对传感器在湿度传感中的响应、恢复时间及稳定性进行分析。

2 传感器的制备和表征

利用紫外胶将一个长度为 5 mm、直径为 3 mm 的金属圆柱垂直粘在载玻片上,然后将单模光纤保护层除去大约 1 cm,最后利用火焰熔融拉伸的方法拉制微米光纤,其中锥腰区直径约 20 μm 。借助金属圆柱先后将两根拉制好的微米光纤相向弯曲形成两个交叉耦合点,两根微米光纤的两端也用紫外胶固定于载玻片上,具体结构如图 1 所示。两个交叉

耦合点之间的直线距离约 1.5 cm。将微米光纤的两端(即 1,3,或 2,4)分别连接宽带光源和光谱分析仪,观察干涉图样,选择干涉图样较为理想(干涉峰消光比及相邻波峰间距都较大)的一根微米光纤,在其锥腰区滴加质量浓度为 2 mg/mL 的 GO 分散液(山东济宁利特纳米有限责任公司),并在室温条件下水平放置约 10 h,水分自然蒸发后会在光纤上覆盖一层 GO 膜层。将传感器样品放置于氩气环境中,加热至 80 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 1 h,然后自然冷却至室温。再加热至 250 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 1 h,然后自然冷却至室温,此时光纤上的 GO 膜层将被还原为 RGO 膜层,其中,加热阶段通入氩气的流量为 1 L/min,自然冷却阶段通入氩气流量为 0.5 L/min。先在较低温度(80 $^{\circ}\text{C}$)下加热是为了形成还原程度较低而成膜性较好的 RGO 膜层,若一开始就处于较高温度,则 RGO 膜层容易开裂起皮而损坏。通过拉曼光谱、X 射线衍射图谱(X-Ray Diffraction, XRD)、X 射线光电子能谱(X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)的检测可以证明 GO 还原为 RGO 的推断。图 2(a)为加热还原前后 GO 及 RGO 拉曼光谱的对比结果(拉曼光谱仪型号: inVia, 公司: RENISHAW)。同 GO 相比,RGO 的拉曼光谱的 D 峰(1348 cm^{-1})和 G 峰(1600 cm^{-1})的强度有所增大,并且 2D 峰(2710 cm^{-1})也出现。图 2(b)为加热还原前后 GO 及 RGO 的 XRD 图谱的对比结果(X 射线衍射仪型号: Miniflex 600 X, 公司: Rigaku)。GO 在 9.9 $^{\circ}$ 处存在特征峰,而 RGO 在 24.8 $^{\circ}$ 处存在较宽的特征峰,同时 9.9 $^{\circ}$ 处特征峰消失。图 2(c)和 (d)为加热还原前后 GO 及 RGO 的 XPS 图谱的对比结果(X 射线光电子能谱仪型号: ESCALAB 250Xi, 公司: Thermo Fisher Scientific)。同 GO 相比,RGO 在 284.7 eV 处的峰值(C—C 键能谱)强度有所增大,而在 286.9 eV 的峰值(C—O 键能谱)以及 532.65 eV 的峰值(表面吸附氧能谱)强度明显减

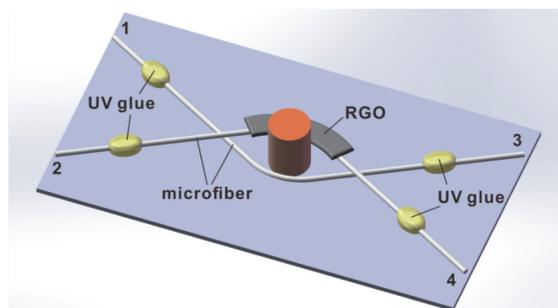


图 1 传感器示意图

Fig. 1 Schematic of sensor

小,显示 RGO 的氧元素含量比 GO 大大减少。通过拍摄覆盖 RGO 膜层的微米光纤的横截面的扫描电

子显微镜(SEM,型号:ultra55,公司:ZEISS)图片,可知 RGO 膜层的厚度约 216.4 nm,如图 3 所示。

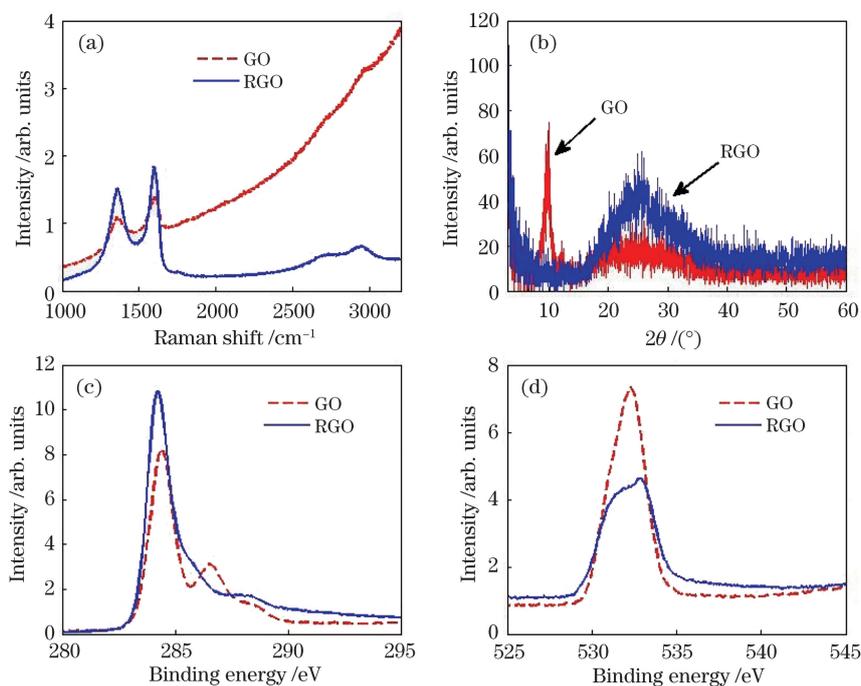


图 2 对光纤上覆盖的 GO 和 RGO 的表征测试结果。(a)GO 和 RGO 的拉曼光谱;(b)GO 和 RGO 的 XRD 图谱;(c)(d)GO和RGO的XPS图谱。其中包括 C—C 键能谱(284.7 eV),C—O 键能谱(286.9 eV),表面吸附氧的能谱(532.65 eV)

Fig. 2 Characterization test results of GO and RGO coated on the fiber. (a) Raman spectra of GO and RGO; (b) XRD spectra of GO and RGO; (c)(d) XPS spectra of GO and RGO. Power spectra of C—C bond (284.7 eV), C—O bond (286.9 eV), and surface adsorbed oxygen (532.65 eV) are shown

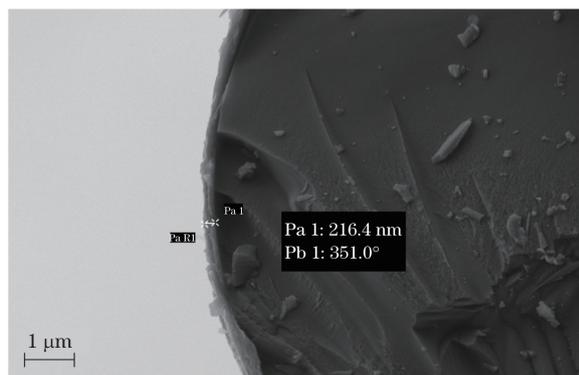


图 3 覆盖 RGO 膜层的微米光纤横截面的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photo of cross section of RGO-covered microfiber

理论上 RGO 膜覆盖光纤的长度越大,传感器灵敏度就越高,但由于传输光的损耗也相应增大,会影响到干涉峰的消光比。若消光比减小,传感器的传感性能就会降低。所以 RGO 覆盖光纤的长度并非越大越好。为了使不同批次制备的传感器样品一致性较好,都形成较统一的 RGO 覆盖光纤长度,需要保证制备过程中 GO 水分散液浓度相当、干燥样

品时环境温度及湿度相同。

3 实验结果及讨论

实验装置由宽带光源(光源型号:SC400-4,公司:Fianium)、湿度可调恒温恒湿箱、光谱分析仪(OSA,型号:AQ6370D,公司:YOKOGAWA)组成,如图 4 所示。宽带光源为高功率超连续谱光源,该光源发出的光由端口 2 进入光纤 2-4,在第一个交叉耦合点有一部分光耦合进入光纤 1-3,其余部分继续沿光纤 2-4 传输,在第二个交叉耦合点处光纤 1-3 中的传输光又将会有部分耦合进入光纤 2-4,同时光纤 2-4 中的传输光也会有部分耦合进入光纤 1-3。端口 4 连接光谱分析仪,所观察到的干涉图样是在两种因素的共同作用下形成的,一是光纤 2-4 中的传输光与由光纤 1-3 中重新耦合回来的传输光之间的 Mach-Zehnder 干涉,二是单根光纤(光纤 2-4)的拉锥所造成的多模干涉。一般来说,光纤拉锥造成的多模干涉峰间距较小,且比较均匀,文献[30-32]中给出了单纯由单根特种光纤拉锥所造成的多模干涉图样的干涉峰

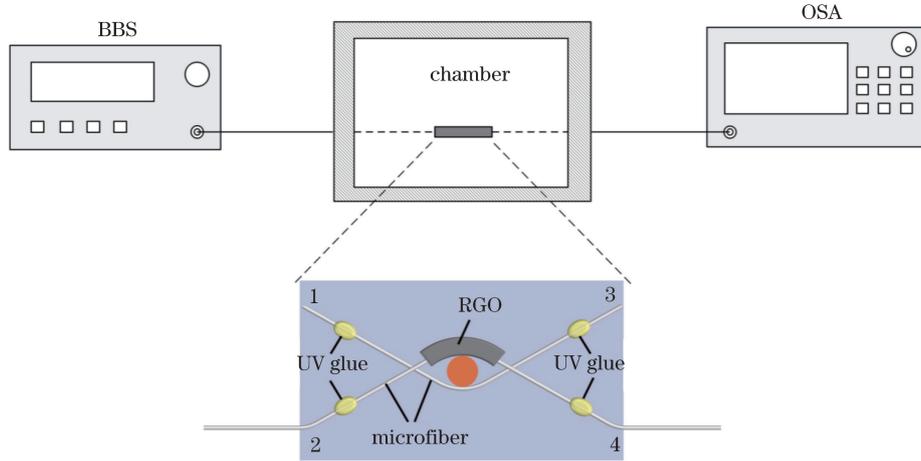


图 4 实验装置图

Fig. 4 Experimental setup

间距,约为 10 nm 或更小。图 5 是在温度为 25 °C、相对湿度为 65%条件下记录的传感器的干涉图样,可以看到:在长波长区域,峰间距(自由光谱区)比较大(≥ 55 nm);在短波长区域,峰间距则比较小(≥ 19 nm)。由此可以判断本文传感器的干涉图样主要是两根光纤中传输光的 Mach-Zehnder 干涉形成的。

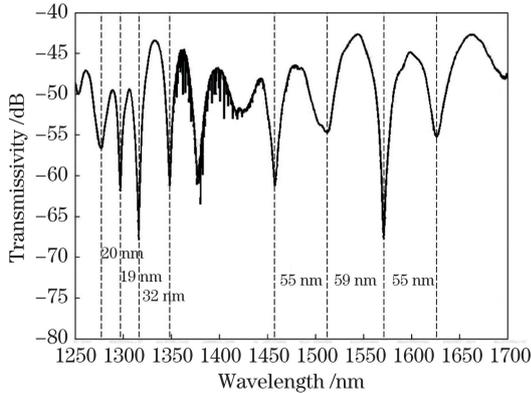


图 5 在 25 °C、RH 为 65%条件下传感器传输光的干涉光谱图
Fig. 5 Interference spectrum of transmitted light in sensor at 25 °C when RH is 65%

在两个交叉耦合点之间的两条光纤是 Mach-Zehnder 干涉所需的两个光通路。设有 RGO 覆盖的一路为 A 臂,另一路为 B 臂,并以 L_A 、 L_G 和 L_B 分别表示 A 臂、RGO 覆盖段以及 B 臂的长度。传输光在裸光纤及有 RGO 覆盖的光纤中的有效折射率分别为 n_f 及 n_g ,干涉图样中某个干涉谷(dip)的波长 λ_d 应当满足

$$\frac{2\pi}{\lambda_d} \delta_{AB} = (2N + 1)\pi, \quad (1)$$

$$\delta_{AB} = n_f(L_A - L_G) + n_g L_G - n_f L_B, \quad (2)$$

式中: N 表示干涉级的整数; δ_{AB} 表示 A、B 两臂的光

程差。如果没有 RGO 覆盖段,通过 A、B 两臂的光的光程差几乎不随湿度的变化而变化。而当 RGO 覆盖于 A 臂的一段时,将会使通过 A、B 两臂的光的光程差随湿度发生较大的变化。其原因在于:当水分子吸附于 RGO 膜层的表面,水分子与 RGO 之间的电荷迁移将会改变 RGO 片的载流子密度^[46],从而使其复折射率发生改变,这将导致 RGO 覆盖段的有效折射率 n_g 随湿度而改变。对于同样的湿度变化量, n_g 的变化量大于 n_f 的变化量,进而使通过 A、B 两臂光的光程差随湿度的变化发生较大的变化。当光程差发生改变,与某干涉级 N 相对应的某个干涉谷的波长 λ_d 将发生相应变化。

恒温恒湿箱中的温度设定为 25 °C 并保持不变,相对湿度则从 45% 逐步调升至 95%,然后再逐步调降至 45%,即经历 45%、95%、45% RH 的循环,每步调节 10% RH。在湿度调升阶段记录的传感器的干涉图样变化情况如图 6 所示。选取 dip1-dip4 等 4 个干涉谷进行观察,可以发现当湿度上升时,各干涉谷的波长位置均向短波长方向移动(蓝移)。在 45%~95% 湿度变化范围,dip1-dip4 的波长移动量分别为 9.96, 9.44, 6.65, 2.76 nm,显然处于长波长区域的干涉谷的波长移动量较大,湿度检测灵敏度更高。这一点也可以由(1)式加以解释。保持 N 不变,将(1)式两边微分可得

$$\frac{\Delta \lambda_d}{\lambda_d} = \frac{\Delta \delta_{AB}}{\delta_{AB}}. \quad (3)$$

可见对于确定的 δ_{AB} 及 $\Delta \delta_{AB}$, λ_d 越大, $\Delta \lambda_d$ 就越大,灵敏度就越高。这也说明长波长区和短波长区干涉的物理机制是一样的。选取 dip1 及 dip2 两个干涉谷作为观察对象,两干涉谷波长对湿度的响应

情况如图 7 所示。dip1 在湿度上升阶段及下降阶段的平均响应灵敏度分别为 0.187 nm/%RH 和 0.2047 nm/%RH,线性拟合度分别为 0.97 和 0.94。dip2 在湿度上升阶段及湿度下降阶段的平均响应灵敏度分别为 0.1934 nm/%RH 和 0.2111 nm/%RH,

线性拟合度分别为 0.99 和 0.91。需要说明的是,尽管 dip1 在 45%~95%RH 湿度变化范围内波长移动量要稍大于 dip2,但其波长-湿度关系的拟合直线的斜率(绝对值)却稍小于 dip2,如图 7 所示。这是由于 dip1 数据点中个别数据点偏离较大的缘故。

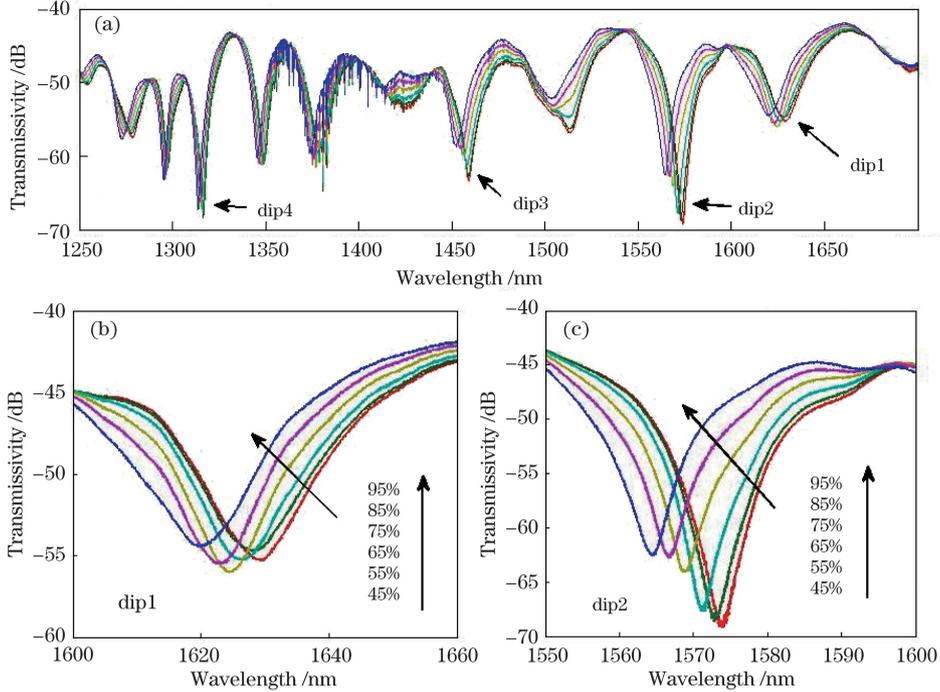


图 6 湿度上升阶段传感器中传输光的干涉图样随湿度的变化情形。(a) 45%RH; (b) 95%RH; (c) 45%RH
 Fig. 6 Variation of interference spectrum of transmitted light in sensor with humidity at humidity rise stage.
 (a) 45%RH; (b) 95%RH; (c) 45%RH

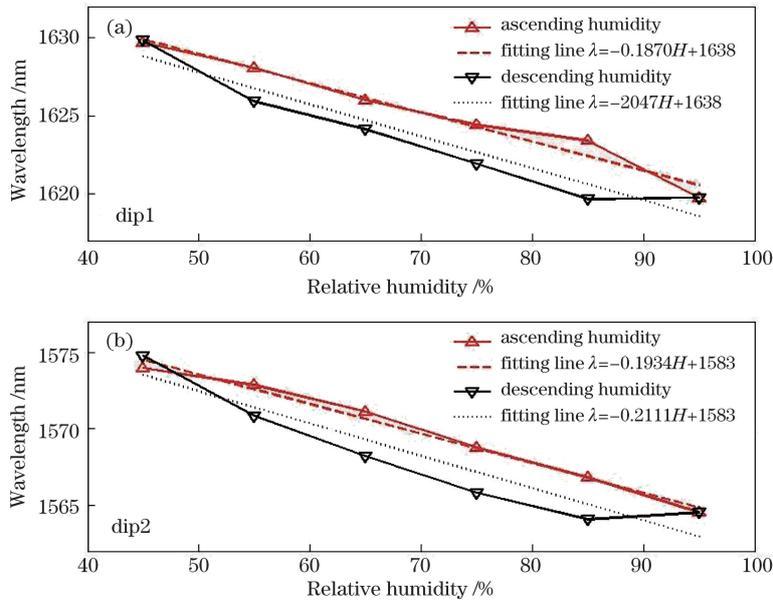


图 7 干涉谷波长随湿度变化的曲线图。(a)干涉谷 dip1;(b)干涉谷 dip2
 Fig. 7 Wavelength of interference dip as a function of humidity. (a) Interference dip1; (b) interference dip2

干涉谷随湿度变化表现为蓝移或红移,波长漂移方向与光程差 δ_{AB} 的绝对值变化量息息相关。由

(1)式可知,对于确定的 N , δ_{AB} 绝对值变大, λ_d 就变大(红移); δ_{AB} 的绝对值变小, λ_d 就变小(蓝移)。光

通过 A、B 两臂的光程差 δ_{AB} 与两臂的长度、两臂光纤的直径以及 RGO 在 A 臂的覆盖长度等因素有关。随着湿度的增大, n_g 及 n_f 均会增大, 但前者增大得更多。各干涉谷的蓝移现象可以解释为: 光通过 B 臂的光程要大于光通过 A 臂的光程, 而随着湿度的增大, A 臂光程的增量较 B 臂更大, 从而两臂光程差的绝对值减小。

当湿度由 95% 调降至 85% 时, dip1 及 dip2 的波长没有出现预想中的变大(红移)情况, 反而较 95% 时进一步减小, 结果如图 7 所示。其原因在于: 当湿度减小, 裸光纤上吸附的水分子数将很快减少, 而 RGO 上吸附的水分子数减少的速度要慢很多, 导致光程差绝对值进一步减小, 从而使 λ_d 减小。由图 7 可以看到当湿度上升及下降到同一数值时(例如 55%, 65%, 75%, 85%), 干涉谷的波长值有较大偏差, 原因为波长变化受水分子吸附到 RGO 表面的速度以及从 RGO 表面解吸附的速度影响。吸附与解吸附速度是影响传感器对湿度变化的响应及恢复性能的主要因素。

其次分析传感器对温度的响应特性。将传感器置于温度可调的恒温盒中, 在环境相对湿度为 61% 的情况下, 温度由 25 °C 逐步调至约 75 °C, 记录 dip1 及 dip2 两个干涉谷对温度变化的响应情况, 结果如图 8 所示。随着温度的升高, 两个干涉谷存在向长波长方向移动的趋势, 但并非完全呈单调变化。

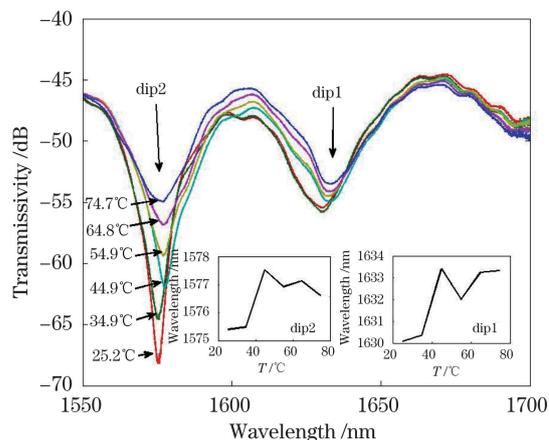


图 8 干涉谷 dip1 及 dip2 在环境湿度 61% 条件下对温度变化的响应情况

Fig. 8 Responses of interference dip1 and dip2 to variation of temperature at circumstance humidity of 61%

可见传感器对温度的响应与对湿度的响应具有不同的特点。在对温度响应最为陡峭的区间(34.9 ~ 44.9 °C), dip1 及 dip2 对温度的响应灵敏度分别约为 0.304 nm/°C 及 0.204 nm/°C, 则湿度上升阶段 dip1 及 dip2 的温度交叉敏感度(最大值)分别约为 -1.6257%RH/°C 和 -1.0548%RH/°C。此外, 可以发现加热会对该型传感器造成不可逆影响, 结果如图 9 所示。对比在 25 °C、65%RH 和 25 °C、95%RH 条件下传感器加热前后的光谱图, 如图 9(a)、9(b)所示, 可以看到传感器加热后, 即便恢

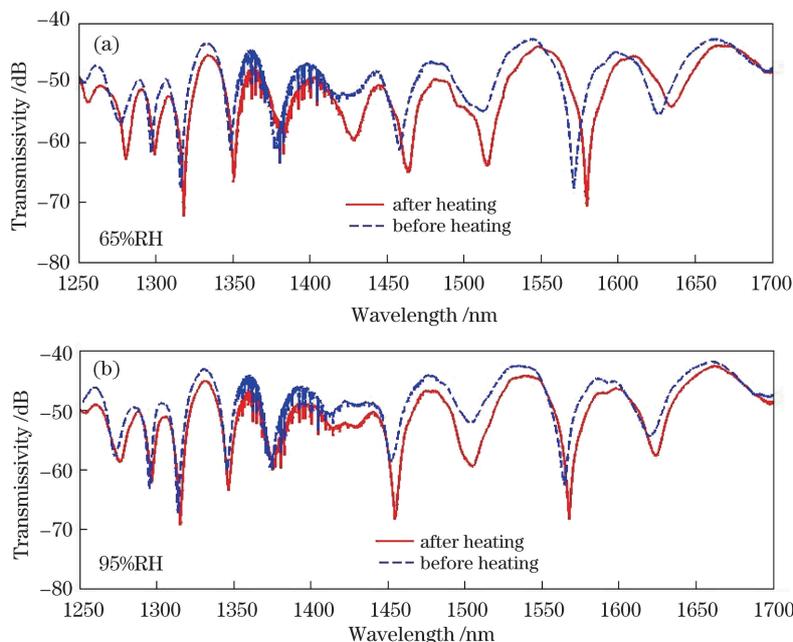


图 9 不同条件下传感器在加热前后传输光光谱图的对比。(a) 25 °C、65%RH; (b) 25 °C、95%RH

Fig. 9 Comparison of transmitted light spectra of sensor before and after heating under different conditions.

(a) 25 °C, 65%RH; (b) 25 °C, 95%RH

复到常温(25 °C),其光谱图仍保留向长波长方向的漂移趋势,说明加热使干涉光路的光程差产生不可逆改变。

对于理想的石墨烯,其折射率与石墨烯化学势(与湿度有关)、温度存在对应函数关系。本研究使用的是 RGO,尽管 RGO 是由 GO 还原得到,但在表面上仍会残留羟基及环氧化物。加热温度对传感器影响的物理机制包含两个方面:一是温度改变会使 RGO(作为理想石墨烯的近似物)的折射率发生改变;二是温度改变可能会使得 RGO 表面残留的羟基及环氧化物含量发生变化,从而也对折射率造成影响。实验发现加热使传感器的光程差发生不可

逆的改变,这主要是由于第二种机制的作用,即加热使 RGO 表面残留的羟基及环氧化物的含量发生了不可逆的改变。

利用加热后的传感器重新进行湿度传感实验,发现随着湿度的上升,各干涉谷仍向短波长方向移动(蓝移),而且在 45%~95%湿度变化范围内,dip1~dip3 的波长移动量均大于加热前的移动量,分别为 12.2,12.9,6.9 nm,但 dip4 的波长移动量却减小为 1.9 nm。若以 dip2 的波长移动量为传感参量,在湿度上升阶段及湿度下降阶段灵敏度分别为 0.2764 nm/%RH 和 0.2768 nm/%RH,如图 10 所示,拟合直线的线性拟合度均为 0.97。

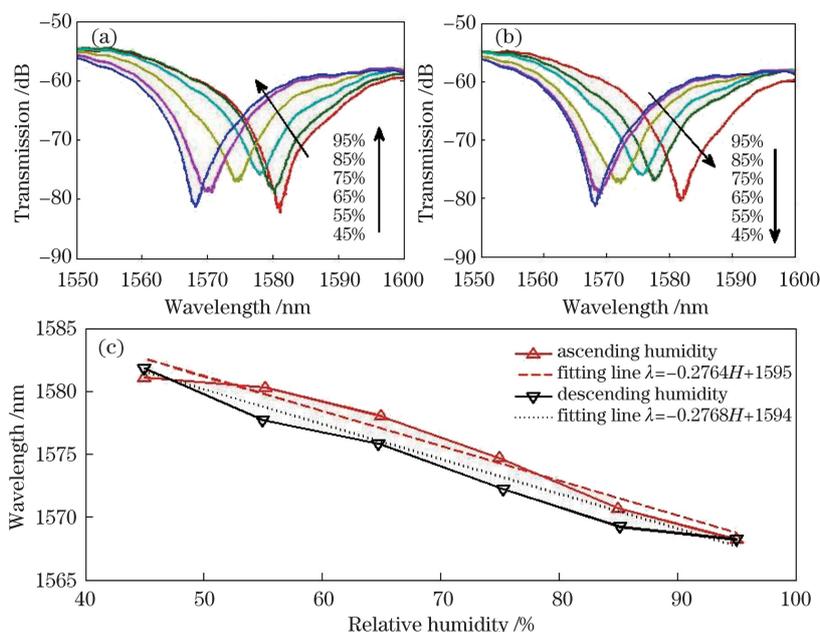


图 10 干涉谷 dip2 的演化图。(a)湿度上升阶段干涉谷 dip2 的演化图;(b)湿度下降阶段干涉谷 dip2 的演化图;
(c)干涉谷 dip2 的波长随湿度变化的曲线图

Fig. 10 Evolution of interference dip2. (a) Evolution of interference dip2 with increase of humidity; (b) evolution of interference dip2 with decrease of humidity; (c) wavelength of interference dip2 as a function of humidity

在高湿度时(95%)干涉谷 dip2 对应波长约为 1568 nm,故可以设计如下实验对传感器的响应及恢复时间加以测试:将传感器两端分别连接可调激光光源(光源型号:AQ4321D,公司:YOKOGAWA)和光功率计,调节光源输出激光波长为 1568 nm,通过直接对传感器呼气以造成一个快速的湿度跃升(由环境湿度 65%至高湿度约 95%),然后再自发回到环境湿度,由光功率计连续记录传感器输出的光功率。实验结果如图 11 所示。呼气过程(约 3 s)使传感器的输出光功率由 -38.94 dBm 降至 -41.12 dBm,光功率下降时间约 6 s。功率在较低值停留约 4 s,随后开始上升,在约 30 s 时间

内升至 -39.59 dBm。由于水分子在 RGO 表面残留,输出功率在相当长时间内不能回到初始值 -38.94 dBm。故可以认为传感器的响应及恢复时间分别为 6 s 及 30 s。

分析传感器对湿度响应的稳定性。将传感器置于恒温恒湿箱中,温度保持 25 °C,湿度分别取 65%及 95%。每隔 10 min 记录干涉谷 dip2 的波长值。在 60 min 的时间内波长值的起伏小于 ± 0.32 nm,如图 12 所示。

表 1 列举了非石墨烯类 OFHS 中灵敏度最大的各类传感器以及动态范围^[47];表 2 列举了文献报道的石墨烯类 OFHS 的灵敏度及动态范围,本文的

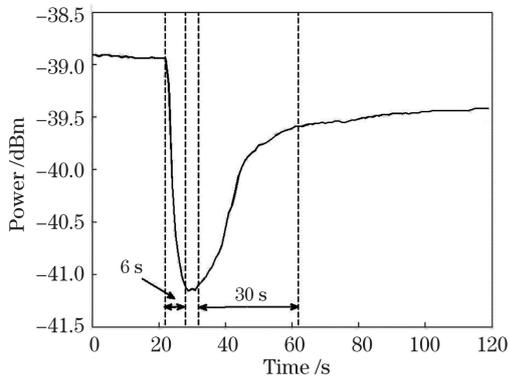


图 11 传输光波长为 1568 nm 时传感器的输出光功率
对人呼气的响应图

Fig. 11 Response of output optical power of sensor to human expiration at transmitted light wavelength of 1568 nm

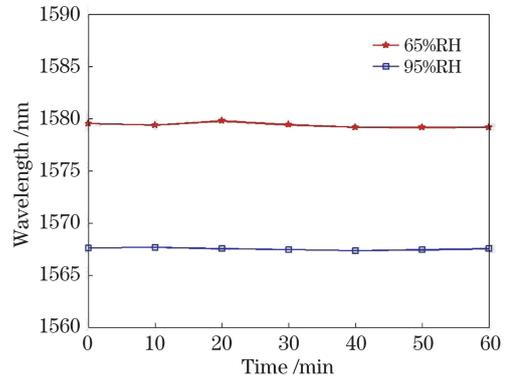


图 12 干涉谷 dip2 的波长在不同的恒定湿度下
随时间的起伏

Fig. 12 Fluctuations of wavelength of interference dip2 at different constant humidity

表 1 非石墨烯类 OFHS 中灵敏度最高的各类传感器以及动态范围

Table 1 Sensors with maximum sensitivities among non-graphene-type OFHSs and their dynamic ranges

Sensor	Maximum sensitivity	Dynamic range	Literature
Carbon nanotube coated etched FBG	31 pm/%RH	20%-90%	[8]
Calcium chloridecoated LPG	1.36 nm/%RH	55%-85%	[14]
Nafion coated FPI	3.5 nm/%RH	22%-80%	[18]
Agarose coated photonic crystal fiber MZI	1.43 nm/%RH	40%-95%	[24]
PVA coated photonic crystal fiber MI	0.6 nm/%RH	30%-90%	[34]
Tin oxide coated etched fiber for resonance absorption sensor	1.9 nm/%RH	20%-90%	[39]

表 2 石墨烯类 OFHS 的灵敏度及动态范围

Table 2 Sensitivities and dynamic ranges of sensors among graphene-type OFHSs

Sensor	Maximum sensitivity	Dynamic range	Literature
RGO coated side-polished fiber	0.31 dB/%RH	70%-95%	[40]
GO coated tilted FBG	0.129 dB/%RH	10%-80%	[41]
GO/PVA coated waist-enlarged fiber MZI	0.193 dB/%RH	25%-80%	[42]
GO coated polarization-maintaining fiber MZI	0.349 dB/%RH	60%-77%	[43]
RGO coated hollow core fiber FPI	0.22 dB/%RH	60%-90%	[44]
GO coated side-polished fiber for resonance absorption sensor	0.915 nm/%RH	32%-97.6%	[45]
RGO coated microfiber MZI	0.2768 nm/%RH	45%-95%	This paper

实验结果也包含在内以作比较。

4 结 论

提出了新型的微米光纤干涉结构,利用在氩气环境下加热的方法将覆盖于光纤上的 GO 膜层还原为 RGO 膜层,实现了对相对湿度的传感监测。在 45%-95%RH 范围内,传感器对湿度变化的最高平均传感灵敏度达到 0.2768 nm/%RH。传感器的温度响应应具有与其湿度响应不同的特点。通过对传感器温度响应机理的分析得到了加热对传感器干涉光

路的光程差造成不可逆改变的原因。加热的另一个效果是提高了传感器在湿度传感中的灵敏度。传感器对湿度变化的响应及恢复时间分别为 6 s 及 30 s。传感器在湿度传感中具有较好的可恢复性及时间稳定性。传感器的干涉光谱具有较大的自由光谱区以及较大的消光比,运用于其他种类气体传感以及生物传感等方面同样颇具潜力。传感器同时具有制备容易、成本低、结构紧凑稳定、使用简单等优点。相对于文献中基于石墨烯类纳米材料的干涉型 OFHS,本文传感器的干涉峰波长位置移动对湿度

变化的响应较大,这对发展以干涉峰波长位置移动为传感参量的石墨烯光纤传感器具有良好借鉴意义。

参 考 文 献

- [1] Bariáin C, Matías I R, Arregui F J, *et al.* Optical fiber humidity sensor based on a tapered fiber coated with agarose gel[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2000, 69(1/2): 127-131.
- [2] Gupta B D. A novel probe for a fiber optic humidity sensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2001, 80(2): 132-135.
- [3] Xia L, Li L C, Li W, *et al.* Novel optical fiber humidity sensor based on a no-core fiber structure [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2013, 190: 1-5.
- [4] Luo Y H, Chen C Y, Xia K, *et al.* Tungsten disulfide (WS_2) based all-fiber-optic humidity sensor[J]. *Optics Express*, 2016, 24(8): 8956-8966.
- [5] Kronenberg P, Rastogi P K, Giaccari P, *et al.* Relative humidity sensor with optical fiber Bragg gratings[J]. *Optics Letters*, 2002, 27(16): 1385-1387.
- [6] Yeo T L, Sun T, Grattan K T V, *et al.* Characterisation of a polymer-coated fibre Bragg grating sensor for relative humidity sensing [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005, 110(1): 148-156.
- [7] Correia S F, Antunes P, Pecoraro E, *et al.* Optical fiber relative humidity sensor based on a FBG with a di-ureasil coating[J]. *Sensors (Basel, Switzerland)*, 2012, 12(7): 8847-8860.
- [8] Shivananju B N, Yamdagni S, Fazuldeen R, *et al.* Highly sensitive carbon nanotubes coated etched fiber Bragg grating sensor for humidity sensing[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2014, 14(8): 2615-2619.
- [9] Korenko B, Rothhardt M, Hartung A, *et al.* Novel fiber-optic relative humidity sensor with thermal compensation[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2015, 15(10): 5450-5454.
- [10] Swanson A J, Raymond S G, Janssens S, *et al.* Development of novel polymer coating for FBG based relative humidity sensing [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2016, 249: 217-224.
- [11] Konstantaki M, Pissadakis S, Pispas S, *et al.* Optical fiber long-period grating humidity sensor with poly (ethylene oxide)/cobalt chloride coating[J]. *Applied Optics*, 2006, 45(19): 4567-4571.
- [12] Liu Y, Wang L W, Zhang M, *et al.* Long-period grating relative humidity sensor with hydrogel coating [J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2007, 19(12): 880-882.
- [13] Venugopalan T, Sun T, Grattan K T V. Long period grating-based humidity sensor for potential structural health monitoring[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2008, 148(1): 57-62.
- [14] Fu M Y, Lin G R, Liu W F, *et al.* Fiber-optic humidity sensor based on an air-gap long period fiber grating[J]. *Optical Review*, 2011, 18(1): 93-95.
- [15] Urrutia A, Goicoechea J, Ricchiuti A L, *et al.* Simultaneous measurement of humidity and temperature based on a partially coated optical fiber long period grating [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 227: 135-141.
- [16] Corres J M, Matias I R, Hernaez M, *et al.* Optical fiber humidity sensors using nanostructured coatings of SiO_2 nanoparticles [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2008, 8(3): 281-285.
- [17] Chen L H, Li T, Chan C C, *et al.* Chitosan based fiber-optic Fabry-Perot humidity sensor [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, 169: 167-172.
- [18] Santos J S, Raimundo Jr. I M, Cordeiro C M B, *et al.* Characterisation of a Nafion film by optical fibre Fabry-Perot interferometry for humidity sensing [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 196: 99-105.
- [19] Huang C J, Xie W J, Lee D W, *et al.* Optical fiber humidity sensor with porous $TiO_2/SiO_2/TiO_2$ coatings on fiber tip[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2015, 27(14): 1495-1498.
- [20] Huang C J, Xie W J, Yang M H, *et al.* Optical fiber Fabry-Perot humidity sensor based on porous Al_2O_3 film[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2015, 27(20): 2127-2130.
- [21] Wang C L, Zhou B, Jiang H H, *et al.* Agarose filled Fabry-Perot cavity for temperature self-calibration humidity sensing [J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2016, 28(19): 2027-2030.
- [22] Wang J F, Liang H H, Dong X Y, *et al.* A temperature-insensitive relative humidity sensor by using polarization maintaining fiber-based Sagnac interferometer[J]. *Microwave and Optical Technology Letters*, 2013, 55(10): 2305-2307.
- [23] Sun L P, Li J, Jin L, *et al.* High-birefringence microfiber Sagnac interferometer based humidity sensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 231: 696-700.
- [24] Mathew J, Semenova Y, Farrell G. Experimental demonstration of a high-sensitivity humidity sensor based on an agarose-coated transmission-type photonic crystal fiber interferometer[J]. *Applied Optics*, 2013, 52(16): 3884-3890.

- [25] Li T, Dong X Y, Chan C C, *et al.* Humidity sensor with a PVA-coated photonic crystal fiber interferometer [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2013, 13(6): 2214-2216.
- [26] An J L, Jin Y X, Sun M M, *et al.* Relative humidity sensor based on SMS fiber structure with two waist-enlarged tapers[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2014, 14(8): 2683-2686.
- [27] Miao Y P, Ma X X, He Y, *et al.* Low-temperature-sensitive relative humidity sensor based on tapered square no-core fiber coated with SiO₂ nanoparticles [J]. *Optical Fiber Technology*, 2016, 29: 59-64.
- [28] Lopez-Torres D, Elosua C, Villatoro J, *et al.* Enhancing sensitivity of photonic crystal fiber interferometric humidity sensor by the thickness of SnO₂ thin films[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 251: 1059-1067.
- [29] Lopez-Torres D, Elosua C, Villatoro J, *et al.* Photonic crystal fiber interferometer coated with a PAH/PAA nanolayer as humidity sensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 242: 1065-1072.
- [30] Tan Y Z, Sun L P, Jin L, *et al.* Temperature-insensitive humidity sensor based on a silica fiber taper interferometer[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2013, 25(22): 2201-2204.
- [31] Soltanian M R K, Sharbirin A S, Ariannejad M M, *et al.* Variable waist-diameter Mach-Zehnder tapered-fiber interferometer as humidity and temperature sensor [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2016, 16(15): 5987-5992.
- [32] Fu H W, Jiang Y H, Ding J J, *et al.* Low temperature cross-sensitivity humidity sensor based on a U-shaped microfiber interferometer [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2017, 17(3): 644-649.
- [33] Mathew J, Semenova Y, Farrell G. Relative humidity sensor based on an agarose-infiltrated photonic crystal fiber interferometer[J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2012, 18(5): 1553-1559.
- [34] Wong W C, Chan C C, Chen L H, *et al.* Polyvinyl alcohol coated photonic crystal optical fiber sensor for humidity measurement[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, 174: 563-569.
- [35] Hu P B, Dong X Y, Ni K, *et al.* Sensitivity-enhanced Michelson interferometric humidity sensor with waist-enlarged fiber bitaper [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 194: 180-184.
- [36] Alvarez-Herrero A, Guerrero H, Levy D. High-sensitivity sensor of low relative humidity based on overlay on side-polished fibers[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2004, 4(1): 52-56.
- [37] Zamarreño C R, Hernaez M, del Villar I, *et al.* Tunable humidity sensor based on ITO-coated optical fiber[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010, 146(1): 414-417.
- [38] Rivero P J, Urrutia A, Goicoechea J, *et al.* Optical fiber humidity sensors based on Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) and Lossy-mode resonance (LMR) in overlays loaded with silver nanoparticles[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, 173: 244-249.
- [39] Ascorbe J, Corres J M, Matias I R, *et al.* High sensitivity humidity sensor based on cladding-etched optical fiber and lossy mode resonances[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 233: 7-16.
- [40] Xiao Y, Zhang J, Cai X, *et al.* Fiber-optic humidity sensing based on graphene[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(4): 0406005.
肖毅, 张军, 蔡祥, 等. 基于石墨烯的光纤湿度传感研究[J]. *光学学报*, 2015, 35(4): 0406005.
- [41] Wang Y Q, Shen C Y, Lou W M, *et al.* Fiber optic relative humidity sensor based on the tilted fiber Bragg grating coated with graphene oxide[J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 109(3): 031107.
- [42] Wang Y Q, Shen C Y, Lou W M, *et al.* Fiber optic humidity sensor based on the graphene oxide/PVA composite film [J]. *Optics Communications*, 2016, 372: 229-234.
- [43] Wang Y Q, Shen C Y, Lou W M, *et al.* Polarization-dependent humidity sensor based on an in-fiber Mach-Zehnder interferometer coated with graphene oxide[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 234: 503-509.
- [44] Gao R, Lu D F, Cheng J, *et al.* Humidity sensor based on power leakage at resonance wavelengths of a hollow core fiber coated with reduced graphene oxide [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 222: 618-624.
- [45] Huang Y M, Zhu W G, Li Z B, *et al.* High-performance fibre-optic humidity sensor based on a side-polished fibre wavelength selectively coupled with graphene oxide film[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 255: 57-69.
- [46] Schedin F, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(9): 652-655.
- [47] Ascorbe J, Corres J M, Arregui F J, *et al.* Recent developments in fiber optics humidity sensors[J]. *Sensors (Basel, Switzerland)*, 2017, 17(4): 893.