

doi:10.3788/gzxb20144309.0906006

基于长周期光纤光栅迈克耳孙干涉仪的 溶液饱和点测量

张斌¹, 朱昊天², 何如双¹, 陶卫东¹, 潘雪丰¹, 董建峰²

(1 宁波大学 理学院微电子科学与工程系和光学研究所, 浙江 宁波 315211)

(2 宁波大学 信息科学与工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要:采用掩模法制作周期为 400 μm 的长周期光纤光栅, 在其一端 6 cm 处镀制 Ag 反射膜, 制成 LPFG-Michelson 干涉仪. 以 NaClO_3 溶液为例, 逐次添加等量溶质, 研究基于 LPFG-Michelson 干涉仪快速标定特定温度下溶液饱和点的实验装置及方法. 基于相位差原理, 求解纤芯、包层模本征方程, 分析了 LPFG-Michelson 干涉仪谱线移动随外界环境的变化规律, 参照理论计算曲线, 分析实验测得的损耗谷波长移动量随添加的 NaClO_3 粉末质量的变化曲线, 最小二乘法拟合后, 再计算未饱和及饱和时的拟合曲线的交点, 得出 NaClO_3 水溶液在 32 $^\circ\text{C}$ 下的饱和点, 与已知文献测定值相差仅 1.5%.

关键词:长周期光纤光栅; 迈克耳孙干涉仪; 饱和点测量

中图分类号: TN253

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2014)09-0906006-5

Measurement of Saturation Point of Aqueous Solution Based on Long Period Michelson Interferometer

ZHANG Bin¹, ZHU Hao-tian², HE Ru-shuang¹, TAO Wei-dong¹, PAN Xue-feng¹,
DONG Jian-feng²

(1 Department of Microelectric Science and Engineering, Institution of Optics, Faculty of Science,
Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

(2 Faculty of Information Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

Abstract: A Long Period Fiber Grating(LPFG) whose period is 400 μm was fabricated by amplitude mask technique. The end of the fiber, which is 6 cm from the LPFG, was coated with Ag. Taking NaClO_3 aqueous solution for example with same amount of NaClO_3 powder added into the solution by every time, a new device and method for immediately calibrating saturation point under a specified ambient temperature was studied. Based on the principle of phase difference and solving the eigen equation of core mode and cladding mode of single-mode fiber, the reflectance spectrum variation of LPFG-Michelson interferometer induced by ambient refractive index change was analyzed. By reference to variation tendency of wavelength shift value with refractive index change, the change curve of the notch wavelength shift induced was obtained by repeatedly add NaClO_3 powder into the solution. The experiment value is fitted by least square method, and the theoretical saturation point of NaClO_3 aqueous solution under 32 $^\circ\text{C}$ is obtain by solving intersection point of the fitted curves, which the difference between the result and literature is only 1.5%.

Key words: Long period fiber grating; Michelson interferometer; Measurement of saturation point

OCIS Codes: 060.3735; 060.2370; 060.2340

基金项目: 国家自然科学基金(No. 61078060)和“物理学”浙江省重中之重学科开放基金资助

第一作者: 张斌(1988-), 男, 硕士, 主要研究方向为光纤光栅制备及其传感技术. Email: zhangbin@mail.nbu.edu.cn

导师(通讯作者): 陶卫东(1969-), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为光纤光栅技术及飞秒双光子加工技术. Email: taoweidong@nbu.edu.cn

收稿日期: 2014-01-22; 录用日期: 2014-04-03

<http://www.photon.ac.cn>

0 引言

光学功能晶体在激光技术和光调制技术中有着非常重要的应用. KDP 晶体、 β -LiI O_3 晶体和 NaClO $_3$ 晶体^[1]都是基于饱和水溶液降温法制得,因此如何测定和监控溶液的饱和度显得非常重要.目前,比较成熟的技术是采用“吊晶体法”或“称重法”,前者主要依靠肉眼观察籽晶周围的液流变化来判断溶液是否达到饱和,容易造成人为误差;后者在溶液过热或者在过滤溶液时,也会产生误差.在溶液连续降温中,晶体的生长量不与溶液降温析出的晶体量,不能完全匹配,导致晶体的生长速度不一,或者产生杂晶^[2].因此对溶液饱和度的实时精确测量就很有必要^[3].不同浓度的溶液折射率不同,当溶液达到饱和时,其浓度不再变化,也就是其折射率不变.所以,对溶液折射率的实时测量,是快速标定溶液饱和度一种非常可行、简便、快速的方法.

1978 年,加拿大 Hill 等^[4]基于掺 Ge 光纤,通过 Ar 离子激光直写技术实现了光纤纤芯折射率的周期性调制,制备出了 Bragg 光纤光栅(Fiber Bragg Grating, FBG).光纤光栅已被广泛地应用于高压输电线路的监控、桥梁应力监测、隧道火灾预警、铁路路基中的冻土监测等多个工业生产领域^[5-7].20 世纪 90 年代出现的长周期光纤光栅(Long Period Fiber Grating, LPFG)^[8-9],由于它能够将纤芯传输模式耦合到光纤包层中,当外界环境介质变化时,影响包层模式的传播常量和纤芯传输光模式谱线,故其对外界环境的折射率变化非常敏感.但是,LPFG 有两个主要缺点:一是其不同于 FBG,作为一种双端口器件,使用时不如 FBG 这种单端口器件方便,二是一般 LPFG 透射谷较为平坦,会影响峰谷值的读取准确度.近年来,国外有基于 LPFG-Michelson 干涉仪的报道^[10],通过 LPFG 单端面镀膜金属膜,实现类似于级联 LPFG 的干涉效果,且光信号能够实现近似 FBG 的反射式反馈,故而能够很好的解决上述两种不足.

国内对 LPFG-Michelson 干涉仪的报道集中在对其基本理论及特性的研究^[11].本文针对 LPFG-Michelson 干涉仪能够实时精确反馈外界环境变化的特性,采用自行制备的 LPFG-Michelson 干涉仪,以对氯酸钠溶液的饱和点测定为例,经过理论分析及实际测试,构建了一套完整的实验方案、装置及数据处理方法,实现了溶液饱和度实时、精确测量.

1 实验

1.1 LPFG-Michelson 干涉仪的制作

本文基于自行搭建的 LPFG 刻蚀系统,采用相位掩模法,基于准分子激光器(德国 ATL 公司,ATLEX-300SD)出射的矩形激光光斑经扩束系统、聚焦对准系统后照射于金属相位掩模版($\Lambda=400\ \mu\text{m}$),通过掩膜

版投影的明暗相间的聚焦条纹,在载氢光纤(Corning SMF-28, 50 $^\circ\text{C}$ 、60Mpa 氢气压下放置约一周)上刻蚀出对应的周期结构,刻蚀过程中通过光谱分析仪(日本 Yokogawa 公司的 AQ6370C)实时监控刻蚀深度、峰谷位置等参量,制得的 LPFG 在 1 525~1 605 nm 范围内呈现的是第 5 个损耗谷,即 HE $_{15}$ 模.同时,取一段长度 6 cm 的单模光纤,除去涂覆层后,固定光纤夹具上,采用磁控溅射方法(沈阳科仪 JGP-450 型磁控和热蒸发复合镀膜机),在光纤一端面镀上约数百纳米厚的 Ag 膜,再将端面镀膜光纤的另一端与长周期光纤光栅完整焊接,即制得一 LPFG-Michelson 干涉仪(如图 1 所示).由于光纤端面的切割角度、切割面的平整度、洁净度、所镀金属膜的完整性、均匀度等多种因素均会对端面镀膜光纤的反射率产生较大影响,故在制作 LPFG-Michelson 干涉仪之前,对每一根端面镀膜的光纤反射光谱进行实际测量,挑选合格的端面镀膜光纤.另外,为保证光纤能完整插入待测溶液中,控制镀 Ag 反射端面与 LPFG 距离在 6 cm.

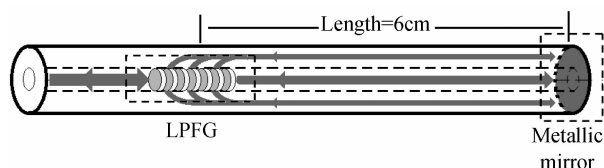


图 1 LPFG-Michelson 干涉仪结构及其光传播示意图
Fig. 1 Schematic configuration and light wave path in a LPFG-Michelson Interferometer

当纤芯中的传输光波遇到 LPFG 时,部分能量被耦合进包层中,余下仍留在纤芯中.包层模式在未被损耗之前,即通过底端的金属(Ag)反射镜反射回来,再经 LPFG 部分耦合回纤芯中传播,并与反射的纤芯模相遇形成干涉.故而能形成更为尖锐的损耗谷,从而有利于通过精确判断光谱谷值的移动反应外界环境介质的变化.

1.2 实验测试

实验装置如图 2.将盛有 200 mL 溶剂(蒸馏水)的烧杯置于恒温水槽中,设定温度为 32 $^\circ\text{C}$,将 LPFG-Michelson 干涉仪完整的伸入溶液中,从 70 g 开始依

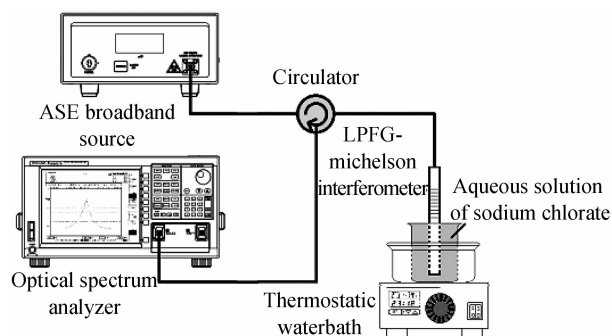


图 2 测量 NaClO $_3$ 溶液饱和点的实验装置
Fig. 2 Schematic of experimental setup for measurement of saturation point of sodium chlorate solution

次加入 10 g NaClO₃ 粉末,加至 240 g,同时用磁力搅拌器对溶液进行搅拌,以保证添加的溶剂能够充分溶解.待每次添加溶质并稳定后,读取相应的光谱数据并记录,并观察溶液的变化.

2 结果及分析

2.1 实验结果

实验测得 LPFG-Michelson 干涉仪的光谱如图 3,依次有 4 个深度大于 3 dB 的损耗峰,考虑到在长波长下包层有效折射率随波长的变化更为敏感,选取第四个损耗峰(1 592 nm 附近)的移动来监测溶液的变化.对于每一个损耗峰,基于光谱仪自带的波形分析模块,读取其 3 dB 带宽的中心波长后,绘制成表 1.图 4 是通过监测每添加 10 g 溶剂后第四个损耗峰的移动所绘

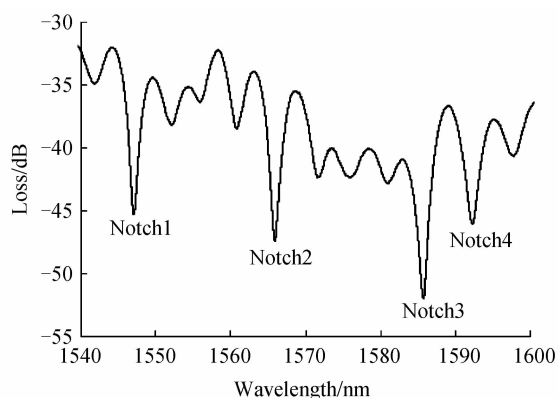


图 3 水溶液中 LPFG-Michelson 干涉仪的反射谱
Fig. 3 Reflectance spectrum of LPFG-Michelson Interferometer in aqueous solution of NaClO₃

表 1

Table 1 The wavelength change of Notch 4 based on the optical spectrum analyzer

Mass addition of NaClO ₃ /g	70	80	90	100	110	120	130	140	150
The wavelength of Notch 4/nm	1 592.409 4	1 592.358 2	1 592.242 4	1 592.214 0	1 592.107 7	1 591.981 9	1 591.930 9	1 591.852 3	1 591.734 3
Mass addition of NaClO ₃ /g	160	170	180	190	200	210	220	230	240
The wavelength of Notch 4/nm	1 591.729 3	1 591.569 6	1 591.535 2	1 591.419 2	1 591.287 1	1 591.209 5	1 591.184 9	1 591.190 8	1 591.163 1

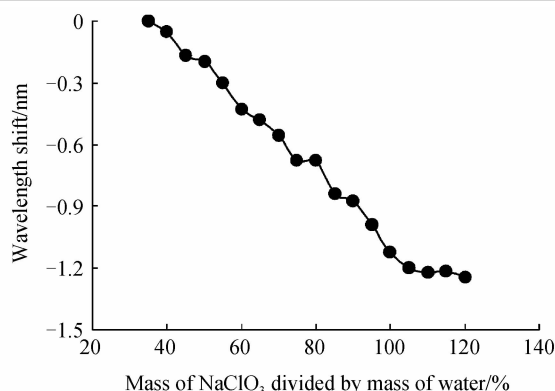


图 4 波长随溶液中 NaClO₃ 质量变化曲线
Fig. 4 Wavelength shift with the change of sodium chlorate mass in the aqueous solution

制的波长随浓度的移动量,从图中得到,在 1 050 g/L 溶解度附近开始出现明显的拐点,且经肉眼观测,此时溶液中开始残留有未溶解的 NaClO₃ 粉末.

2.2 数据分析

由于底端反射镜的作用,LPFG-Michelson 干涉仪的原理实际与级联 LPFG-MachZehnder 干涉仪的工作原理一致.根据文献[12],纤芯中传输直接反射的光波与从包层中耦合回来的光波的相位差可表示为

$$\Psi = 2\Phi_{\text{LPFG}}(\lambda, L) - 2[\beta_{\text{co}}(\lambda) - \beta_{\text{cl}}(\lambda)]D \quad (1)$$

式中 β_{co} 、 β_{cl} 是纤芯和包层的传播常量, D 是 LPFG 离底端反射镜的距离, Φ_{LPFG} 是 LPFG 产生的纤芯模和包层模的相位差,表示为

$$\Phi_{\text{LPFG}} = \arctan((\hat{\sigma}/\gamma_c)\tan(\gamma L)) \quad (2)$$

同时,根据文献[13],所形成的干涉条纹的宽度为

$$S = \frac{\pi}{\frac{d\Phi_{\text{LPFG}}}{d\lambda} - D \frac{d(\beta_{\text{co}} - \beta_{\text{cl}})}{d\lambda}} \quad (3)$$

由式(2)可知, Φ_{LPFG} 的范围为 $-2/\pi$ 至 $2/\pi$, 而经计算可知 $(\beta_{\text{co}} - \beta_{\text{cl}})D$ 的数值可以达到 200 以上,故分母减号左边项可以近似略去,得到式(4).

$$S \cong \frac{\pi}{D \frac{d(\beta_{\text{co}} - \beta_{\text{cl}})}{d\lambda}} \quad (4)$$

式中, S 代表干涉谱线两个吸收谷之间的间距.只有当 $\Psi = 2m\pi$ 时,才会出现吸收谷,即 S 表示 Ψ 变化 2π 时,吸收谷移动的距离;在外界环境温度恒定情况下,纤芯模的传播常量不随外界环境折射率变化而变化,所以,波长的移动表示为

$$\Delta\lambda = \frac{\Delta\Psi}{2\pi} S = \frac{\Delta\beta_{\text{cl}}}{\frac{d(\beta_{\text{co}} - \beta_{\text{cl}})}{d\lambda}} \quad (5)$$

根据包层模与纤芯模的本征方程^[15],经计算,对于 HE₁₅ 模,在 1 593~1 592 nm 附近,其纤芯模传播常量与包层模传播常量的差值对波长的导数基本不变(随波长(1 592~1 593 nm)及环境折射率(1.35~1.4)的变化小于 1%),故视为常量 $0.986 \times 10^{-10} \text{ m}^{-1}$.同时,由阿贝折射仪,自行测定了当前室温下(8℃),每百毫升水溶解 40、60、80g 氯酸钠粉末时的折射率,依据

测得的折射率值,线性拟合^[14]出折射率随每百毫升添加 NaClO₃ 粉末质量关系式,将折射率值代入光纤包层模的本征方程^[15]中,计算不同折射率下的包层模传播常量,依据式(5)得到该温度下波长变化随外界环境折射率变化即溶质添加量变化的值(图5中实心圆点)。同时,采用最小二乘法对其进行二次多项式拟合,从图中可知拟合曲线与理论值的变化基本一致。

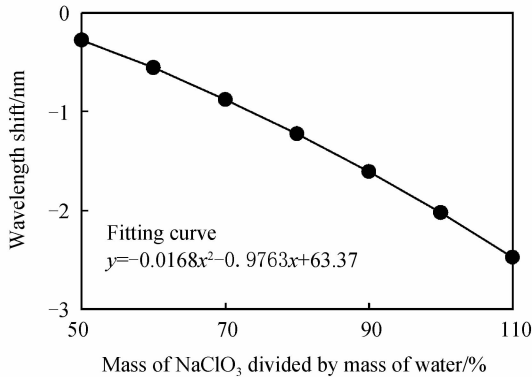


图5 波长随溶液中 NaClO₃ 的质量变化曲线

Fig. 5 Theoretical wavelength shift with the mass change in the aqueous solution

本文同样对实验中每百毫升添加 30~100 g NaClO₃ 粉末的数据点进行二次多项式拟合。由于添加溶质至 210 g 时,溶液中开始出现未溶解的 NaClO₃ 粉末,故从该时刻起溶液可以看作是饱和溶液,所以可以认为该时刻起溶液的浓度几乎不随添加溶质的量而变化,即认为此时环境折射率基本保持不变,所以对添加溶质至 210~240 g 的数据点采用线性拟合。如图6所示,拟合曲线相交,该点即为测得的 32℃ 环境温度下,NaClO₃ 溶液的饱和点,经计算,其值为 106.8 g/100 mL,与文献^[16]所测定的氯酸钠溶液在该温度下的饱和点相差 1.5%,取得了较高的准确度。

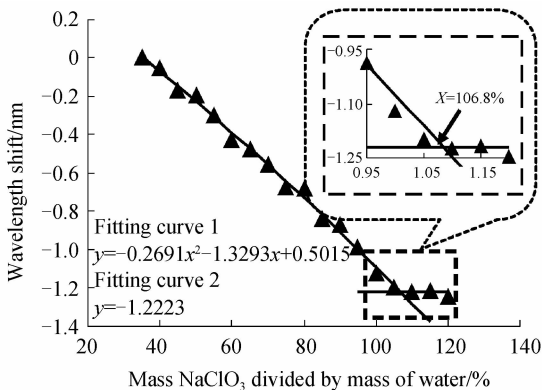


图6 波长移动随溶质添加量变化

Fig. 6 The fitted curve of wavelength shift with the solute mass increases

3 结论

基于自制的 LPFG-Michelson 干涉仪,采用自行搭

建的测试装置,对 NaClO₃ 溶液在 32℃ 环境温度下的饱和点进行了快速标定。标定值与相关文献相比仅差 1.5%,取得了较好的效果。本文的研究对于快速、精确、无污染的实时标定、监控各种光学功能晶体生长环境饱和度具有重要作用。对进一步拓宽 LPFG-Michelson 干涉仪在多种测量领域中的应用有着实际意义。

参考文献

- [1] WANG Dong-juan, TENG Bing, LI Xiao-bing, *et al.* Novel device for rapid growth of KDP crystals by temperature reduction method[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2008, **37**(3): 568-571.
王东娟,滕冰,李晓兵,等. 溶液降温法快速生长 KDP 晶体的新装置[J]. *人工晶体学报*, 2008, **37**(3): 568-571.
- [2] CHENG Min, LI Ming-wei, FU Dong, *et al.* KDP crystal growth in differing pH value [J]. *Journal of Chongqing University*, 2008, **31**(7): 809-814.
程旻,李明伟,付东,等. 不同 pH 值下磷酸二氢钾晶体的生长实验[J]. *重庆大学学报:自然科学版*, 2008, **31**(7): 809-814.
- [3] WANG Sheng-lai, FU You-jun, SUN Xun, *et al.* KDP crystal growth by decreasing temperature using supersaturation-control system[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2001, **16**(1): 37-44.
王圣来,付有君,孙洵,等. 实时控制过饱和降温法生长 KDP 晶体[J]. *无机材料学报*, 2001, **16**(1): 37-44.
- [4] HILL K O, FUJII Y, JOHNSON D C, *et al.* Photosensitivity in optical fiber waveguides: Application to reflection filter fabrication[J]. *Applied Physics Letters*, 1978, **32**: 647.
- [5] SHU Yue-jie, CHEN Wei-min, ZHANG Peng, *et al.* Investigation on evaluation theory of fiber bragg grating tensile fatigue property[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2013, **42**(7): 805-811.
舒岳阶,陈伟民,章鹏,等. 光纤布喇格光栅器件应力疲劳评价理论研究[J]. *光子学报*, 2013, **42**(7): 805-811.
- [6] SUN Li, SUN Qian-qian, REN Liang, *et al.* A new method for underground pipeline corrosion monitoring applied FBG[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2012, **41**(1): 6-10.
孙丽,孙茜茜,任亮,等. 应用光纤布喇格光栅传感器监测地下管道腐蚀的新方法研究[J]. *光子学报*, 2012, **41**(1): 6-10.
- [7] WU Hui-juan, LI Shan-shan, LU Xiang-lin, *et al.* A novel method for simultaneous intrusion detection and fire alarm in a single fbg-based fiber fence monitoring system configuration [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, **40**(11): 1671-1676.
吴慧娟,李姗姗,卢祥林,等. 一种新型光纤光栅围栏防火防入侵同步预警系统[J]. *光子学报*, 2011, **40**(11): 1671-1676.
- [8] VENGSAKAR A M, LEMAIRE P J, JUDKINS J B, *et al.* Long-period fiber gratings as band-rejection filters[J]. *Journal of Lightwave Technology*, 1996, **14**(1): 58-65.
- [9] VENGSAKAR A M, PEDRAZZANI J R, JUDKINS J B, *et al.* Long-period fiber-grating-based gain equalizers[J]. *Optics Letters*, 1996, **21**(5): 336-338.
- [10] SWART P L. Long-period grating Michelson refractometric sensor[J]. *Measurement Science and Technology*, 2004, **15**(8): 1576.
- [11] HE Hui-ling, QU Rong-hui, GAO Kan, *et al.* Single long-period grating based on michelson interferometer[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **15**(8): 1576.
何慧灵,瞿荣辉,高侃,等. 单长周期光栅迈克耳孙干涉仪特性研究[J]. *光学学报*, 2005, **25**(12): 1693-1696.

- [12] KIM D W, ZHANG Y, COOPER K L, *et al.* In-fiber reflection mode interferometer based on a long-period grating for external refractive-index measurement [J]. *Applied Optics*, 2005, **44**(26): 5368-5373.
- [13] LEE B H, NISHII J. Dependence of fringe spacing on the grating separation in a long-period fiber grating pair [J]. *Applied Optics*, 1999, **38**(16): 3450-3459.
- [14] DUA Li, KAN Qi. The study of buoyancy convection in the process of crystal growth[J]. *Science in China: E*, 2009, **39**(4): 740-744.
- 段俐, 康琦. 晶体生长过程中的浮力对流现象研究[J]. *中国科学: E*, 2009, **39**(4): 740-744.
- [15] 张自嘉. 光纤光栅理论基础与传感技术[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [16] CHEN Wan-chun, ZHAO Mei, SUN Yu-ping, *et al.* New insights into chiral symmetry breaking in crystal growth of NaClO₃[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2004, **33**(4): 479-485.