

中红外空心 Bragg 光纤的制备及在气体传感中的应用*

石立超 张巍[†] 金杰 黄翊东 彭江得

(清华大学电子工程系, 北京市 100084)

(2011年3月23日收到; 2011年5月18日收到修改稿)

空心 Bragg 光纤可广泛用于气体传感, 但要求它的传输通带处于中红外波段, 以便与待测气体的基频吸收峰匹配. 本文提出了空心 Bragg 光纤传输通带的一种设计与波长控制工艺, 可以实现传输通带在 2.5—12 μm 内任意波长的空心 Bragg 光纤的制备. 实验制备出一阶传输通带分别在 10.6 μm 和 3.3 μm 的光纤样品, 利用截断法测量出其一阶传输通带损耗分别为 5.9 dB/m 和 8.8 dB/m. 利用在传输通带在 3.3 μm 的样品中注入和排出甲烷/氮气混合气体, 观察到了光纤样品透射谱随注入气体浓度的变化, 并用指数稀释法初步测量了该系统的浓度探测极限约为 26 ppm, 验证了该光纤应用于气体传感的可行性.

关键词: 空心 Bragg 光纤, 中红外传输, 一维光子晶体, 气体传感

PACS: 42.81.Bm, 42.81.Pa, 42.70.Qs

1 引言

气体传感在环境监测、矿山安全、人体健康监测等方面有着广泛的应用^[1-3]. 气体传感的一个重要方法是光谱吸收法, 其基本原理是利用待测气体对特定波长光的吸收来探测气体的浓度. 根据 Beer-Lambert 定理, 气体与光的相互作用距离越长, 其对光的吸收越强, 探测系统的灵敏度越高. 因此增加气体样品室的光程可以有效提高气体传感灵敏度. 传统的方法是在气室内利用反射镜对光进行多次反射来增加光程, 这种方法需要精确地调整反射镜, 其结构复杂, 调试困难, 稳定性差. 除此而外, 利用光纤环行腔的衰荡技术^[4,5](ring-down) 也是一个常用的办法, 该方法是将光信号多次反复通过气室, 然后利用气体吸收形成的衰减曲线的时间常数来检测气体的浓度^[6], 这种方法可以不受光源功率波动的影响. 近年来, 作为一种全新的气室, 空心带隙光纤^[7-14]引起人们的普遍关注. 利用空心带隙光纤来提高气体探测灵敏度, 只需要简单的延长光纤长度即可实现, 而且光纤能够盘绕, 使得

气体传感探头更加紧凑. 由于它的空心芯区直径很小(百微米量级), 还可以极大减小气体传感中样品的用量. 目前空心带隙光纤多为石英材料制成, 而石英材料在中红外波段有强烈的吸收, 无法利用气体分子位于中红外波段的基频吸收峰. 近年来发展起来的中红外空心 Bragg 光纤^[15-17], 采用有机聚合物(聚醚酰亚胺, PEI)和中红外透明的硫化物玻璃(硒化砷 As_2Se_3)为材料, 利用包层中一维周期结构的光子带隙(photonic bandgap, PBG)来实现中红外空心导光, 为光纤气体传感技术向中红外波段拓展提供了新途径.

中红外空心 Bragg 光纤应用于气体传感的关键, 是要使光纤的传输波段覆盖待测气体吸收峰. 针对这一问题, 本文首先介绍了中红外空心 Bragg 光纤的传输通带设计方法, 进而提出并实验论证了支持传输波段波长控制的光纤制备工艺, 制备出传输通带分别在 10.6 μm 和 3.3 μm 的空心 Bragg 光纤样品. 实验观察到了传输通带在 3.3 μm 的光纤样品中通入甲烷/氮气混合气体后光纤透射谱的变化, 并用指数稀释法测量了该实验系统甲烷浓度的

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2010CB327600)、国家自然科学基金(批准号: 60777032)和北京市自然科学基金(批准号: 4102028)资助的课题.

[†] E-mail: zwei@mail.tsinghua.edu.cn

探测极限, 论证了中红外空心 Bragg 光纤在气体传感上的应用潜力.

2 空心 Bragg 光纤制备

2.1 传输通带设计

对于大芯径空心 Bragg 光纤, 可以将其包层近似为平板一维光子晶体 (如图 1 中插图所示), 并通过 PBG 分析确定光纤的传输通带 [16]. 若一维光子晶体中两种材料的折射率和厚度比确定, PBG 也即确定. 图 1 给出了典型平板一维光子晶体的归一化光子带隙图, 计算中 As_2Se_3 层和 PEI 层厚度比为 3:7, 折射率分别为 2.74 和 1.62. 图中右侧区域对应 TE 模式的能带, 左侧区域对应 TM 模式的能带, 中间的白色区域即是 PBG. 虚线是空气光锥边界. 大芯径空心 Bragg 光纤是多模带隙光纤, 低阶模的色散曲线贴近空气光锥边界. 考虑到 TM 模式的带隙普遍小于 TE 模式, 因此可以用 TM 模式带隙边界与空气光锥边界的交点大致确定空心 Bragg 光纤的多模传输通带. 根据光子晶体的尺度变换特性 [16], 利用如图 1 的归一化能带图, 根据目标气体的主吸收频率, 反过来计算 Bragg 光纤包层的一维光锥晶体周期.

例如由图 1 可以得到 TM 模一阶带隙中心归一化频率约为

$$\omega\Lambda/(2\pi c) = \Lambda/\lambda = 0.3. \quad (1)$$

甲烷气体的 ν_3 吸收峰波长约为 $3.3 \mu\text{m}$, 由 (1) 式可得所需的光纤包层一维光子晶体周期为

$$\Lambda = \lambda \times 0.3 = 3.3 \times 0.3 = 0.99 \mu\text{m}. \quad (2)$$

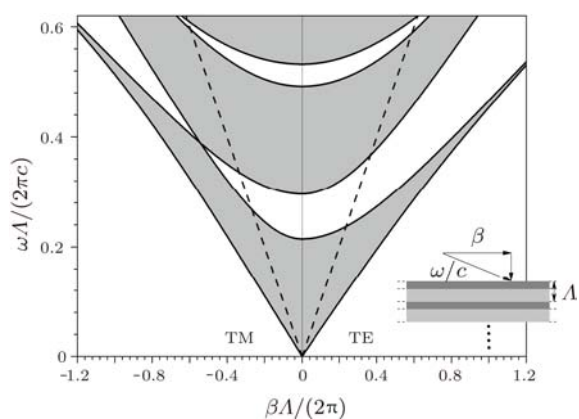


图 1 一维光子晶体典型光子带隙结构图 其中白色区域为光子带隙

2.2 工艺实现方法

在完成设计之后, 如何保证设计的结构参数的准确实现是光纤制备的关键. 其制备工艺流程如下: 第一步镀膜, 采用真空热蒸镀的方法, 在 PEI 薄膜上蒸镀一层 As_2Se_3 ; 第二步制棒, 首先将蒸镀好的双层膜卷绕在玻璃棒上形成一维周期结构, 然后在外面卷绕上没有蒸镀 As_2Se_3 的 PEI 薄膜作为机械支撑层, 并将该棒放入真空炉中烧结成整体, 最后用氢氟酸 (HF) 腐蚀掉中心的玻璃棒, 形成具有一维周期结构包层的中空预制棒; 第三步拉丝, 利用光纤拉丝设备将预制棒拉制成空心 Bragg 光纤.

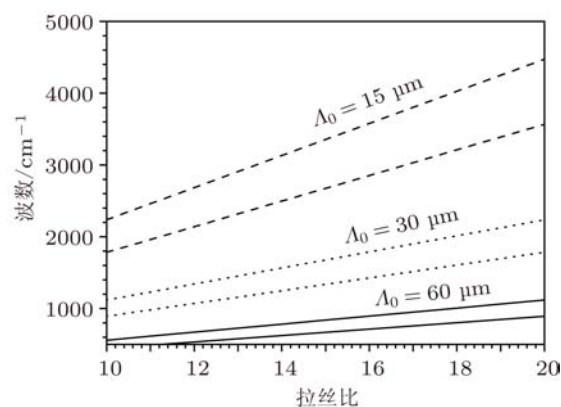


图 2 光纤一阶传输通带随拉丝比变化情况

从以上工艺流程可以看出, 理论上可通过控制拉丝速度改变光纤拉丝比 (预制棒直径与光纤直径的比值), 进而改变光纤包层中一维光子晶体的周期, 从而实现传输通带的调节. 然而在拉制光纤过程中, 拉丝比的稳定性与预制棒尺寸、拉丝炉温度、下棒速度和拉丝速度等关键工艺参数密切相关. 对于特定的拉丝塔, 各个参数须在一定优化范围内才能确保拉丝过程稳定顺畅. 过高或过低的拉丝速度都会使拉丝过程变得不稳定, 严重影响光纤的质量. 针对本文所使用的拉丝塔, 其可调整的拉丝比范围约为 10—20. 因此, 单纯改变拉丝速度控制拉丝比对传输通带的调整是有限的, 难以覆盖整个中红外波段.

为此, 我们将改变光纤预制棒的一维周期 Λ_0 , 并与光纤拉丝比配合实现光纤的传输通带控制. 目前我们能够制备出三种规格的预制棒, Λ_0 分别为 $60 \mu\text{m}$, $30 \mu\text{m}$ 和 $15 \mu\text{m}$. 图 2 是在不同拉丝比下, 三种规格的光纤预制棒拉制出的光纤传输通带的计算结果. 可见, 对于每种规格的预制棒, 拉制出的光纤的传输通带随拉丝比线性增长. 在相同的拉丝比下, 周期较大的预制棒对应传输通带较低, 反

之亦然. 三种规格的预制棒配合 10—20 的光纤拉丝比, 考虑到材料损耗的影响, 可以实现传输通带在 $2.5\ \mu\text{m}$ — $12\ \mu\text{m}$ 范围内任意波长的空心 Bragg 光纤制备.

3 光纤样品损耗测试

为了验证上述制备工艺对传输通带控制的有效性, 我们设计制备了两个光纤样品.

3.1 一阶传输通带在 $10.6\ \mu\text{m}$ 附近的空心 Bragg 光纤

实验中选用周期 Λ_0 为 $60\ \mu\text{m}$ 的光纤预制棒, PEI 薄膜厚度和 As_2Se_3 蒸镀厚度分别为 $50\ \mu\text{m}$ 和 $10\ \mu\text{m}$, 光纤拉丝比约为 15. 图 3 是光纤样品的横截面扫描电子显微镜 (SEM) 照片. 为防止在端面处理时空心芯区坍塌, 光纤样品被包埋在环氧树脂中.

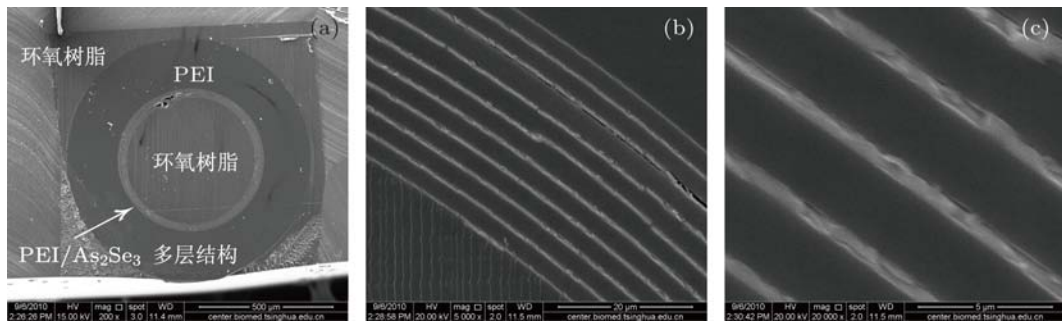


图 3 $10.6\ \mu\text{m}$ 波段空心 Bragg 光纤横截面扫描电子显微镜照片 (a), (b), (c) 标尺分别为 $500\ \mu\text{m}$, $20\ \mu\text{m}$ 和 $5\ \mu\text{m}$

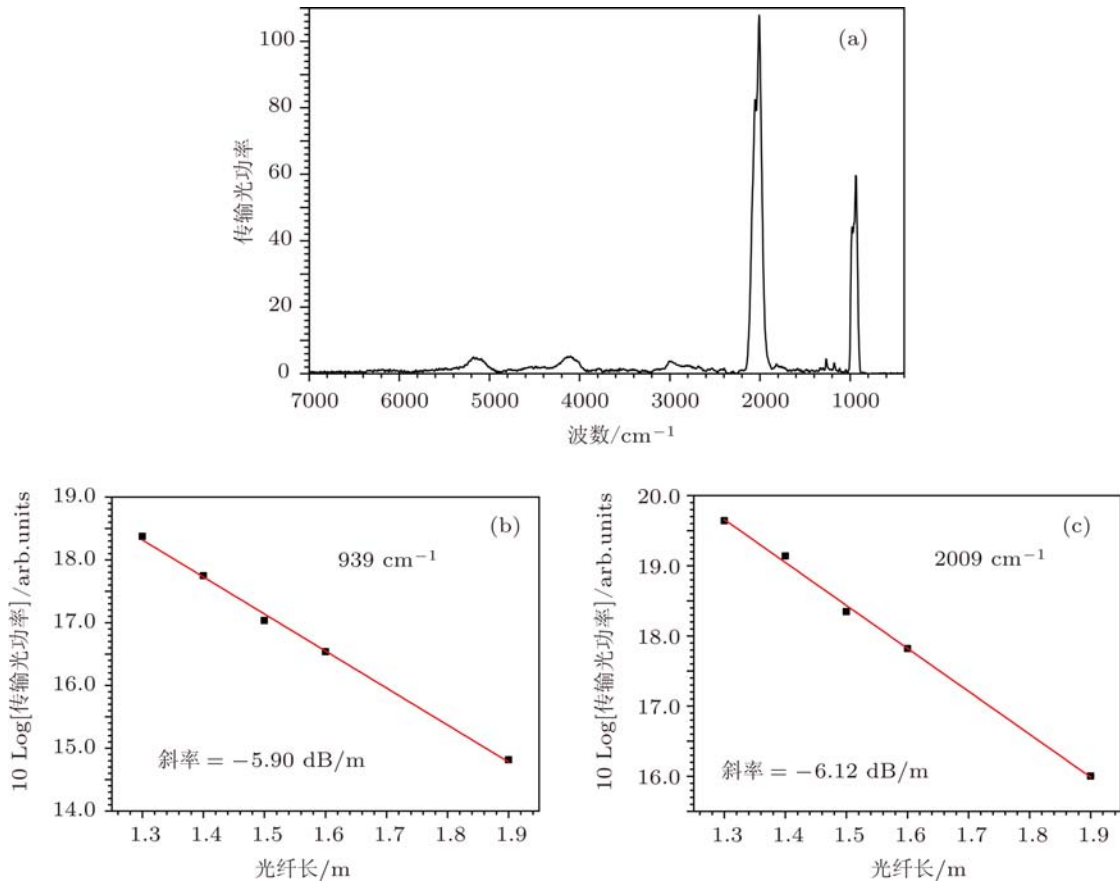


图 4 $10.6\ \mu\text{m}$ 波段的空心 Bragg 光纤样品传输特性 (a) 红外 Fourier 变换谱仪测量的光纤样品传输谱; (b) 一阶传输通带中 $939\ \text{cm}^{-1}$ 处的传输损耗测量实验结果; (c) 二阶传输通带中 $2009\ \text{cm}^{-1}$ 处的传输损耗测量实验结果

图 3(a) 是光纤样品横断面的全貌. 光纤样品外径 908 μm , 内径 479 μm , 包层的厚度约为 34 μm . 图 3(b) 和 (c) 是一维光子晶体层的放大图, 其中灰白色条纹为 As_2Se_3 层, 深灰色条纹为 PEI 层. 从图 3(b) 中可以清楚地看到包层中包含 10 个周期. 从图 3(c) 中可以看出, 其周期厚度约为 3.35 μm , PEI 层与 As_2Se_3 层的厚度比约为 5:1, 保持了预制棒原有的厚度比. 另一方面, 光纤样品包层的周期与预制棒包层的周期的比值约为 18, 大于光纤拉丝比, 原因在于光纤拉制过程中通过在中心孔通入氮气防止中心孔塌缩, 造成光纤样品内外径比例与预制棒略有不同, 使得传输通带的波长略短于图 2 的理论结果.

图 4(a) 是用红外 Fourier 变换谱仪 (FTIR) 测量的光纤样品传输光谱特性. 可以看到在 943 cm^{-1} (~10.6 μm) 附近存在一个通带, 半高全宽约为 78 cm^{-1} (0.85 μm); 在 2041 cm^{-1} (~4.9 μm) 附近存在另一通带, 半高全宽约为 34 cm^{-1} (0.3 μm). 它们分别对应一维光子晶体包层的一阶和二阶带隙. 同时可以看到在 3000 cm^{-1} , 4000 cm^{-1} 和 5000 cm^{-1} 存在着多个弱传输通带, 它们对应一维光子晶体包层的高阶光子带隙. 利用截断法测量了一段 1.9 m 长的

光纤样品的传输损耗. 图 4(b) 和 (c) 分别是光纤样品的一阶传输通带和二阶传输通带的测量结果, 线性拟合计算两者传输损耗分别为 5.90 dB/m 和 6.12 dB/m.

3.2 一阶传输通带在 3.3 μm 附近的空心 Bragg 光纤

针对甲烷 ν_3 吸收峰, 我们选用周期为 15 μm 的预制棒制备了一阶传输通带在 3.3 μm 附近的空心 Bragg 光纤, 其中 PEI 薄膜 As_2Se_3 层的厚度分别为 10 μm 和 5 μm , 光纤拉丝比约为 15. 图 5 为该光纤样品的横截面 SEM 照片.

光纤样品外径 943 μm , 内径 500 μm . 一维光子晶体厚度约为 10 μm , 周期数为 10, 周期约为 0.95 μm . PEI 层和 As_2Se_3 层的厚度比为 2:1.

图 6(a) 是利用 FTIR 测量的 3.3 μm 波段光纤样品的透射光谱, 其传输通带中心波长约在 3088 cm^{-1} (3.24 μm) 处, 覆盖了甲烷气体的 ν_3 吸收峰, 其半高全宽为 403 cm^{-1} (0.424 μm). 图 6(b) 是对一根 1.5 m 长的光纤样品使用截断法测量传输损耗的实验结果, 线性拟合计算得到其一阶传输峰 (3018 cm^{-1}) 的传输损耗为 8.8 dB/m.

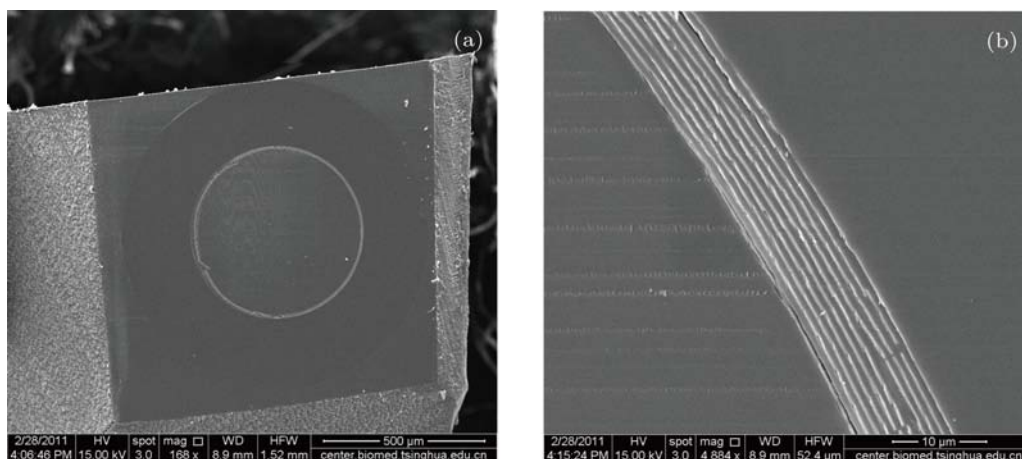


图 5 3.3 μm 波段空心 Bragg 光纤横截面扫描电子显微镜照片 (a), (b) 标尺分别为 500 μm , 10 μm

实验结果表明, 利用不同结构参数的光纤预制棒配合适当的拉丝比, 可以制备出传输通带在中红外波段的任意波长的空心 Bragg 光纤. 存在的问题是光纤样品损耗远高于理论值, 可能的原因有: 1) 目前使用的 PEI 薄膜为工业用材料, 损耗较大; 2) 制备出的光纤样品布周期数只有 10 左右, 层数少

使得泄露损耗大; 3) 在拉制过程中光纤样品的外径约 7% 左右的波动, 使得光纤的带隙随着外径的波动而变化, 从而使光纤的传输通带变窄, 损耗特性恶化^[18]. 因此, 进一步提升光纤传输质量的途径包括改用光学级的聚合物薄膜材料, 改进真空蒸镀工艺, 增加包层中包层的周期数以及改进拉丝设

备,减小光纤外径波动等,相关的工艺改进正在进行中.

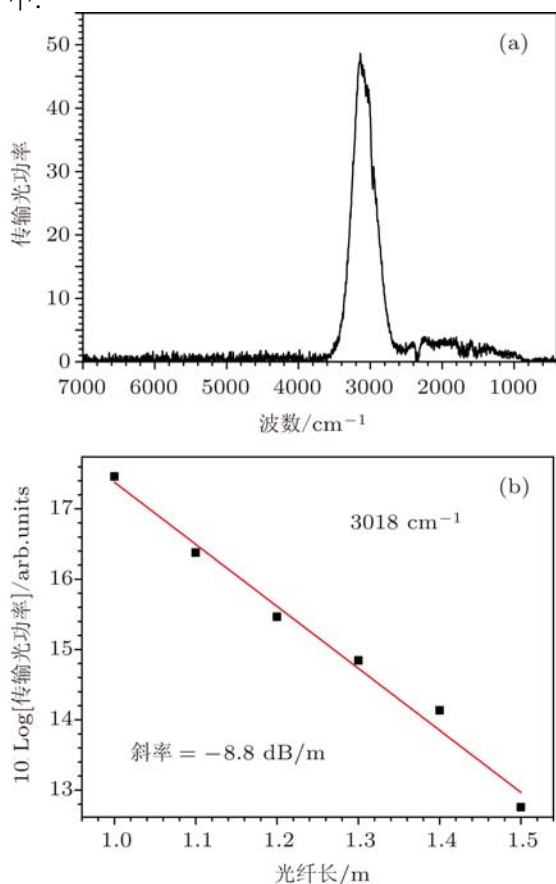


图6 3.3 μm波段的空心Bragg光纤样品传输特性 (a) 红外Fourier变换谱仪测量的光纤样品传输谱; (b) 一阶传输通带中3018 cm⁻¹处的传输损耗测量实验结果

4 气体传感实验

气体传感实验装置如图7所示. 实验系统基于FTIR, 光纤长度为1 m, FTIR分辨率设置为2 cm⁻¹, 实验结果如图8和图9所示.

图8中的虚线是注入纯氮气时光纤样品的透射谱. 当向光纤样品注入甲烷/氮气混合气体(甲烷浓度为0.5%(体积比))时, 光纤样品透射谱上出现了非常强烈的甲烷吸收峰, 如图8中的实线所示. 重新注入氮气, 光纤的透射谱回复到图8中虚线所示状态.

随后采用指数稀释法^[19]初步测量了该气体传感系统的甲烷浓度探测极限. 其基本步骤为: 先将指数稀释瓶及空心光纤充满甲烷/氮气混合气体, 随后向指数稀释瓶中以固定流速充入稀释用纯氮气, 随着稀释时间增加, 甲烷气体浓度以(3)式所示指数减小, 其中 C_0 为初始浓度, β 为与稀释气流大小

相关的常数, t 为时间.

$$C = C_0 \exp(-\beta t). \quad (3)$$

根据Beer-Lambert定理, 气体对光的吸收随浓度减小而减小. 结合(3)式, 气体吸收峰处的输出光强随时间变化的规律可用(4)式表示:

$$I = I_0 \exp[-\alpha C_0 \exp(-\beta t)], \quad (4)$$

其中 I_0 为初始光强, α 为与气体种类相关的常数.

图9为用指数稀释法测量的结果. 横坐标为稀释所用时间, 左边纵坐标为甲烷气体主吸收峰处的光强, 右边纵坐标为气体浓度. 图中灰色方点为甲烷气体主吸收峰处光强随时间变化的结果, 可以看到随着甲烷气体浓度随稀释时间不断下降, 其对光的吸收不断减弱, 主吸收峰处输出光强不断增加. 图9中的黑色实线为采用(4)式根据实验数据拟合的结果, 其中 C_0 为5000 ppm, I_0 为78.22. 根据拟合结果我们计算了气体浓度随时间变化曲线, 如图9中黑色虚线所示. 在稀释开始后175 min时, 甲烷气体的主吸收峰已减弱到无法分辨, 此时气体浓度约为26 ppm, 此即该系统目前实验条件下对甲烷气体的浓度探测极限. 值得指出的是, 通过使用更高的光谱分辨率, 改善光路耦合系统, 延长光纤长度等措施, 气体浓度探测极限还有很大的改善空间.

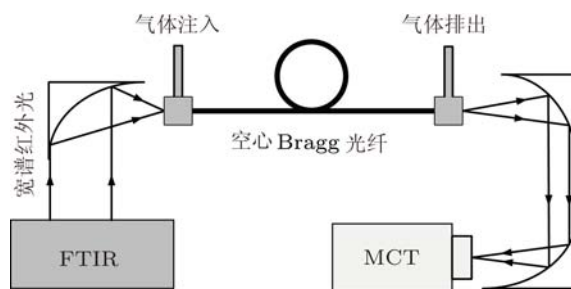


图7 空心Bragg光纤气体注入和传输谱测量的实验装置图

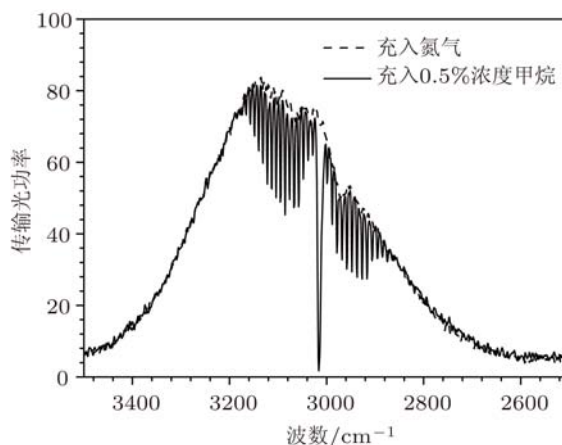


图8 氮气注入(虚线)和甲烷/氮气混合气体(甲烷浓度为0.5%(体积比))注入的空心Bragg光纤样品传输谱

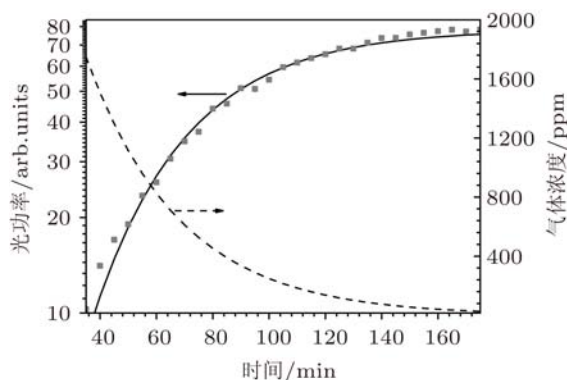


图9 指数稀释法测量结果

5 结论

空心 Bragg 光纤的中红外导光能力使得它能够应用于气体吸收最为强烈的中红外波段, 空心

结构可作为一种细长的特殊气室, 增加了相互作用距离, 因此可广泛用于气体传感领域. 而这种光纤的理论设计和工艺控制是保障其传输通带与待测气体的主吸收峰匹配的关键. 本文提出利用一维光子晶体光纤的设计方法来进行其传输通带的设计, 并提出了一种控制拉丝比来保证其通带波长的制备方法. 该方法可以用于传输通带在 2.5—12 μm 内任意波长的空心 Bragg 光纤制备. 实验制备出了一阶传输通带分别在 10.6 μm 和 3.3 μm 的空心 Bragg 光纤样品, 用截断法测量, 其传输损耗分别为 5.9 dB/m 和 8.8 dB/m. 利用传输通带在 3.3 μm 的样品, 通入和排除甲烷/氮气混合气体, 我们观察到光纤样品透射谱随气体注入的变化, 并利用指数稀释法初步测量了该系统的探测极限约为 26 ppm, 论证了中红外空心 Bragg 光纤在气体传感上的应用潜力.

- [1] Visser J H, Soltis R E 2001 *Instrument. Measur. IEEE Trans.* **50** 1543
- [2] Besson J P, Schilt S, Rochat E, Thévenaz L 2006 *Appl. Phys. B Lasers and Optics* **85** 323
- [3] Kim S S, Young C, Vidakovic B, Gabram-Mendola S, Bayer C W, Mizaikoff B 2010 *Sens. J. IEEE* **10** 145
- [4] Stewart G, Atherton K, Yu H B, Culshaw B 2001 *Meas. Sci. Technol.* **21** 843
- [5] Li R, Loock H P, Oleschuk R D 2006 *Anal. Chem.* **78** 5685
- [6] Cao L, Wang C M, Chen Y Q, Yang X H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6354 (in Chinese) [曹琳, 王春梅, 陈扬, 杨晓华 2006 物理学报 **55** 6354]
- [7] Benabid F, Couny F, Knight J C, Birks T A, Russell P S J 2005 *Nature* **434** 488
- [8] Cubillas A M, Silva-Lopez M, Lazaro J M, Conde O M, Petrovich M N, Lopez-Higuera J M 2007 *Opt. Express* **15** 17570
- [9] Hoo Y L, Liu S, Ho H L, Jin W 2010 *Photon. Technol. Lett. IEEE* **22** 296
- [10] Li X, Pawlat J, Liang J, Ueda T 2010 *Sens. J. IEEE* **10** 1156
- [11] Lee K S, Lee Y K, Jang S H 2011 *Photon. Technol. Lett. IEEE* **23** 624
- [12] Cui J H, Ding H, Li X L, Dong S F, Yang L 2010 *Acta Opt. Sin.* **30** 2262 (in Chinese) [崔俊红, 丁晖, 李仙丽, 董少飞, 杨乐 2010 光学学报 **30** 2262]
- [13] Mi Y, Hou L T, Zhou G Y, Wang K, Chen C, Gao F, Liu B W, Hu M L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3583 (in Chinese) [米艳, 侯蓝田, 周桂耀, 王康, 陈超, 高飞, 刘博文, 胡明列 2008 物理学报 **57** 3583]
- [14] Yuan J H, Hou L T, Zhou G Y, Wei D B, Wang H Y, Dong S R, Wang Q Y, Liu B W, Hu M L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4203 (in Chinese) [苑金辉, 侯蓝田, 周桂耀, 魏东宾, 王海云, 董世蕊, 王清月, 刘博文, 胡明列 2008 物理学报 **57** 4203]
- [15] Temelkuran B, Hart S D, Benoit G, Joannopoulos J D, Fink Y 2002 *Nature* **420** 650
- [16] Xing W X, Zhang W, Shi L, Wang W, Zhao H, Li Z G, Huang Y D, Peng J D 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8640 (in Chinese) [邢文鑫, 张巍, 石立超, 王雯, 赵红, 李志广, 黄翊东, 彭江得 2010 物理学报 **59** 8640]
- [17] Zachary R, Dana S, Xiang P, Ofer S, Zheng W, Yoel F 2010 *Opt. Express* **18** 15697
- [18] Shi L C, Zhang W, Xing W X, Li Z G, Wang W T, Huang Y P, Peng J D 2010 *Chin. J. Lasers* **37** 2559 (in Chinese) [石立超, 张巍, 邢文鑫, 李志广, 王文涛, 黄翊东, 彭江得 2010 中国激光 **37** 2559]
- [19] Kim S S, Menegazzo N, Young C, Chan J, Carter C, Mizaikoff B 2009 *Appl. Spectroscopy* **63** 331

Fabrication of mid-infrared hollow-core Bragg fiber and its application in gas sensing*

Shi Li-Chao Zhang Wei[†] Jin Jie Huang Yi-Dong Peng Jiang-De

(Department of Electronic Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 23 March 2011; revised manuscript received 18 May 2011)

Abstract

In its application of gas sensing, the transmission band of the hollow-core Bragg fiber should match the main absorption peak of the target gas. In this paper, we introduce the design method of the hollow-core Bragg fiber transmission band and develop a fabrication process supporting its transmission band control. Fiber samples with fundamental transmission bands at 10.6 μm and 3.3 μm are fabricated, whose transmission losses are 5.9 dB/m and 8.8 dB/m, respectively, measured by the cut-back method. Utilizing the fiber sample with a transmission band of 3.3 μm , the injection and the expulsion of CH_4/N_2 gas are realized and observed by the change of fiber transmission spectrum. The detection limit of the experimental system is measured to be 26 ppm for CH_4 by exponential dilution method, demonstrating the feasibility of hollow-core Bragg fiber in its application of gas sensing.

Keywords: hollow-core Bragg fiber, mid-infrared transmission, one-dimensional photonic crystal, gas sensing

PACS: 42.81.Bm, 42.81.Pa, 42.70.Qs

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2010CB327600), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60777032) and the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. 4102028).

[†] E-mail: zwei@mail.tsinghua.edu.cn