

文章编号: 1001-9014(2009)02-0111-04

吸收式气敏传感空芯光纤的设计和制备

石艺尉¹, 周志云², 汤晓黎¹, 隋可融¹, 朱晓松¹

(1. 复旦大学 通信科学与工程系, 上海 200433;

2. 上海理工大学 城市建设与环境工程学院, 上海 200093)

摘要: 研发了红外波段吸收式气敏传感空芯光纤. 空芯光纤的内面镀有银膜和介质膜, 在目标波长提高反射率从而降低损耗. 银膜和介质膜分别采用化学银镜反应法和液相镀膜法成膜. 优化介质膜的材料和膜厚, 光纤在可见光到中红外波段实现了低损耗特性. 空芯光纤不仅可以用作气体传感的光吸收气室, 而且也可用作红外光的传输媒介. 初步实验结果显示这种空芯光纤可以替代普通的气体吸收气室, 实现传感系统小型化.

关键词: 光波导; 空芯光纤; 气室; 气体传感; 红外吸收

中图分类号: TN247 **文献标识码:** A

DESIGN AND FABRICATION OF INFRARED HOLLOW FIBERS FOR SPECTROSCOPIC GAS SENSING

SHI Yi-Wei¹, ZHOU Zhi-Yun², TANG Xiao-Li¹, SUI Ke-Rong¹, ZHU Xiao-Song¹

(1. Department of Communication Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China;

2. College of Urban Construction & Environmental Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Infrared hollow fibers were developed for spectroscopic gas sensing. The hollow core fiber has a silver film and a dielectric film on its inner surface to enhance the reflection rate, and thus to low the transmission loss. The chemical silver mirror-reaction method and the liquid-phase coating technique were used to form the silver and the dielectric film. Low-loss properties were achieved from the visible to the mid-infrared wavelength regions by optimizing the dielectric material and the film thickness. The low-loss hollow core fiber can be used not only as the absorption cell for gas sensing but also as the transmission medium for infrared light. Primary experimental results show that the hollow fiber is a good alternative for gas cell for miniaturization in spectroscopic gas sensing.

Key words: optical waveguide; hollow fiber; gas cell; gas sensing; infrared absorption

引言

工业过程监控、医药、环境监测以至国家安全等都需要大量的化学气体检测. 这些检测大都有比较特殊或严格的要求, 如灵敏度高、气体针对性强、响应速度快和无损检测等^[1,2]. 光谱吸收法因为具有上述特点而受到广泛重视. 根据比尔-朗伯(Beer-Lambert)定律, 气体对光的吸收与气体浓度和气体与光的作用距离成正比. 怀特(White)气体吸收腔需要光学准直, 难以在现场使用. 并且腔体大, 气体对流所需时间长, 所以响应速度较慢. 为了实现体积小、光路稳定的气体腔, 近几年对具有空气芯径的光

纤的气敏传感性能做了深入研究^[3,4]. 光纤的柔韧性使该类传感器易于小型化, 更适于现场使用. 但是这些光纤在中红外波段的损耗较大. 因此当用于中红外波段吸收的测量时, 只有缩短光纤以达到一定的信噪比. 这样就需要牺牲测量的灵敏度作为补偿.

用于传输红外激光能量的空芯光纤^[5,6]已经逐步走向实用化. 空芯光纤可以在0.4~20 μm 波段实现低损耗特性. 这个波长范围覆盖了几乎所有常见的有害气体的吸收峰, 可以满足绝大多数气体的监测需求. 在中红外波长段空芯光纤既可以作为传输光纤(数米距离), 也可以用作气体吸收的气室.

本文对介质-金属膜结构空芯光纤, 给出了对应

收稿日期: 2008-01-10, 修回日期: 2008-09-09

Received date: 2008-01-10, revised date: 2008-09-09

基金项目: 浦江人才计划(07pj14012)和自然科学基金(60608013)资助项目

作者简介: 石艺尉(1963-), 男, 江苏扬州人, 教授, 主要从事中远红外光波导及其应用研究. E-mail: ywshi@fudan.edu.cn.

不同波长的设计参数. 针对其制作工艺进行了理论和实际制作参数分析. 给出了实际制作的优化于不同波段的空芯光纤的损耗谱特性. 对其在 4.3 μm 波段的二氧化碳气体传感特性作了初步测试.

1 红外空芯光纤

图 1 总结了常见的爆炸性气体或污染气体的吸收峰波长位置. 可以看到, 在 $\lambda < 2\mu\text{m}$ 的近红外和 $\lambda > 2\mu\text{m}$ 中红外波段都有很多气体吸收峰存在. 对于甲烷(瓦斯)气体来说它在 $\lambda = 7.7\mu\text{m}$ 处的吸收峰强度是 1.3 ~ 1.7 μm 处吸收峰强度的 100 倍. 因此利用中红外波段的吸收峰来测量某些气体的浓度时, 会有更高的灵敏度.

在 $\lambda > 2\mu\text{m}$ 的中红外波段, 空芯光纤是一种有应用前景的红外光纤. 其结构如图 2 所示. 它采用柔韧性好的毛细管作为基管, 在其内面镀金属和介质膜, 并优化介质膜的厚度可以在红外特定波长获得低损耗特性.

在红外空芯光纤的制作中, 金属膜一般为银膜. 银从可见光波段到中红外都有较高的反射率. 为了进一步降低损耗, 我们在银膜上镀透明的介质薄膜. 对于单层介质-金属膜结构的空芯光纤, 在波长 λ 处获得最低损耗的介质膜厚度 d 为^[7]

$$d = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{n^2 - 1}} \arctg\left(\frac{n}{\sqrt{n^2 - 1}}\right), \quad (1)$$

其中, n 是介质膜的折射率.

2 制作工艺参数及光纤传输特性

介质-金属膜结构空芯光纤的制作过程中有内面金属银和介质成膜两个关键工艺^[6]. 银的镀膜采

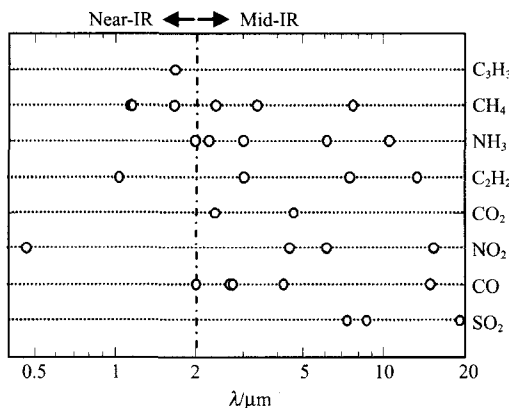


图 1 各种气体在可见到中红外波长带的典型吸收波长
Fig. 1 Typical absorption bands of gases from the visible to the mid-infrared regions

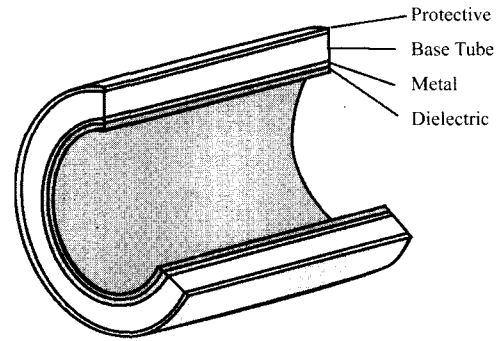


图 2 介质-金属膜空芯光纤的结构
Fig. 2 Structure of the dielectric-coated metallic hollow fiber

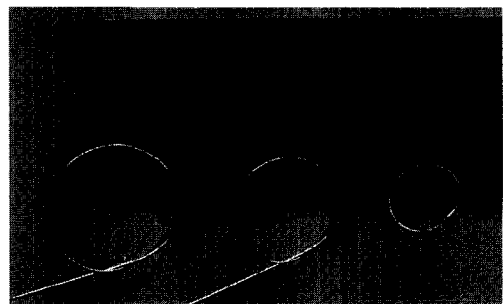


图 3 实际制作的不同内径的红外空芯光纤
Fig. 3 Picture of fabricated infrared hollow fibers with various inner diameters

用银镜反应法, 硝酸银溶液和葡萄糖溶液分别用作反应液和还原液. 两种溶液混合后通过毛细管. 被还原的银逐渐沉积在毛细管内壁, 形成银膜. 介质膜可以用无机材料如碘化银 (AgI)、硫化锌、硫化铅或二氧化硅 (SiO₂) 等. 也可以使用有机物如环状丙烯树脂 (COP: cyclic olefin polymer)、碳氟树脂 (FCP: fluorocarbon polymer)、聚酰亚胺 (PI: polyimide) 等. 图 3 为实际制作的细径柔韧空芯光纤的照片. 其空芯内径从左至右分别为 320 μm, 200 μm 和 100 μm.

有机树脂镀膜采用液相镀膜法. 使溶液以一定速度流过渡有银膜的毛细管, 残留的液相膜被干燥后形成均一光滑的光学薄膜. 流体力学的分析表明, 液相镀膜法的膜厚 D 可以用下式表达^[8]

$$D = \left(\frac{aC}{200}\right) \sqrt{\frac{V\eta}{\gamma}}, \quad (2)$$

式中 a 为毛细管内半径; C 为液相镀膜法中溶液浓度; V 为的溶液流速; η 为溶液黏度; γ 为溶液表面张力. 一般采用改变流速 V 和溶液浓度 C 的方法调节膜厚. 我们优化了制作参数和制作方法, 获得了较均匀的薄膜^[9].

对于 AgI 薄膜, 采用对已经形成的银膜施行碘

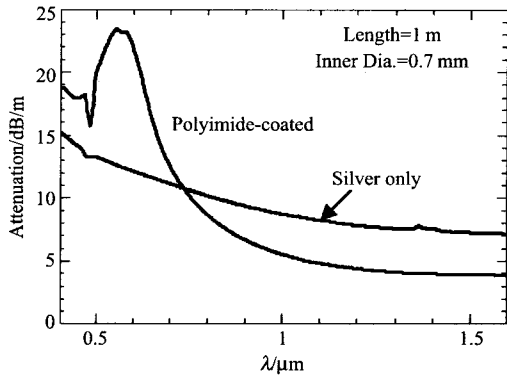


图4 Ag 和 PI/Ag 空芯光纤在可见到近红外波长带的损耗谱
Fig.4 Loss spectra of Ag only and PI-coated silver (PI/Ag) hollow fiber in the visible and near infrared regions

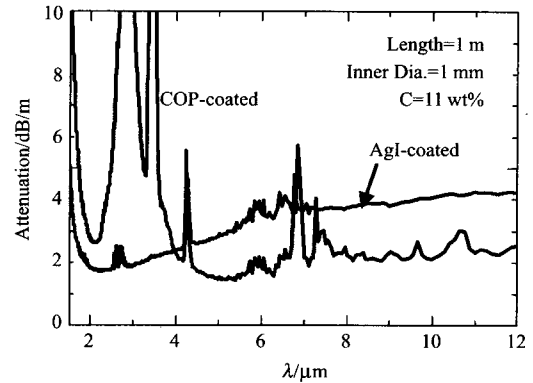


图5 COP/Ag 和 AgI/Ag 空芯光纤在中红外波长带的损耗谱
Fig.5 Loss spectra of COP/Ag and AgI/Ag hollow fiber in the Mid-infrared region

化反应的方法,在银膜的表面形成 AgI 薄膜. AgI 膜的厚度与碘化时间、反应的环境温度、碘溶液浓度有关. AgI 薄膜的厚度和碘化时间满足下式^[5]

$$d = At^m, \quad (3)$$

其中 d 是 AgI 的膜厚(单位: nm), t 是碘化时间(单位: s), A 、 m 分别是常数. 根据我们在碘溶液温度为 9℃ 时的测量数值,通过曲线拟合,得到 m 为 0.38. 对应不同的碘化溶液浓度,常数 A 分别为 84.76 (10g/L), 64.31 (5g/L) 和 52.72 (2g/L).

图4、图5、图6和图7为实际制作的空芯光纤的波长-损耗谱特性. 图中标注了光纤的长度、内径和制作时使用镀膜溶液的浓度. 由于光源是发散角较大的宽谱非相干光,在空芯光纤中激励起很多衰减系数较大的高次模,因而损耗较大. 对于发散角很小的单色激光器来说,其实际测量的损耗为 0.1 ~ 0.6 dB/m.

图4为镀银光纤及镀有银膜和聚酰亚胺树脂(PI: polyimide)薄膜的光纤在可见和近红外波长的损耗谱特性. 在可见光波长带镀银光纤明显具有低损耗特性. 而在近红外波长带镀有银膜和 PI 膜(PI/Ag)的光纤有低损耗特性. 根据干涉峰波长和 PI 的折射率 1.61,可以计算该光纤的 PI 的膜厚约为 0.1 μm,对应于 1 μm 波长激光的最佳膜厚.

图5中镀有银膜、AgI 膜(AgI/Ag)和镀有银膜、COP 膜(COP/Ag)的空芯光纤分别优化于 2.5 μm 和 5 μm 波长带. COP/Ag 光纤在 1.53 μm 和 3 μm 的损耗峰是 COP 薄膜形成的干涉峰. COP 为有机树脂膜,该材料本身在 3.3 ~ 3.5 μm 及 6.5 ~ 7.5 μm 波长带存在强烈的吸收. 因此 COP/Ag 光纤无法用于这些波长带的气体吸收峰检测. AgI/Ag 光纤在中红外波长带几乎没有吸收峰,适当调节其膜厚可以用

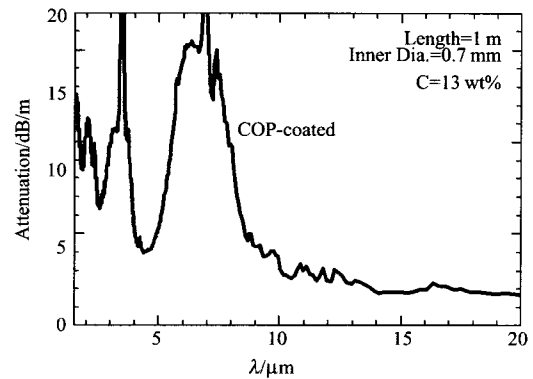


图6 优化于 10 ~ 20 μm 波长的 COP/Ag 空芯光纤的损耗谱
Fig.6 Loss spectra of COP/Ag hollow fiber for laser light in the wavelength region from 10 to 20 μm

于制作各种气体的吸收气室.

图6中镀 COP/Ag 空芯光纤的 COP 膜厚约为 1.4 μm (COP 的折射率为 1.53) 优化于波长大于 10 μm 的中红外波长. 因为其膜厚远大于图5中 COP 的膜厚,一次干涉峰的波长远大于图5中的光纤.

空芯光纤中的介质薄膜首先是为了降低损耗设计的. 但又可以起到保护膜的作用. 对于 SO₂ 等具有腐蚀性气体, AgI 或 COP 薄膜在测量中可能被腐蚀性气体损伤而传输特性很快恶化无法正常工作. 图7中 SiO₂/Ag 空芯光纤^[10] 因为 SiO₂ 膜的抗腐蚀能力可以用于该类气体的监测. 损耗谱中 8 ~ 10 μm 的损耗峰来自 Si-O 键的吸收.

3 CO₂ 气体吸收测试

采用我们制作的红外空芯光纤进行了简单的 CO₂ 气体吸收测试. 图8为测试系统的光路设置图.

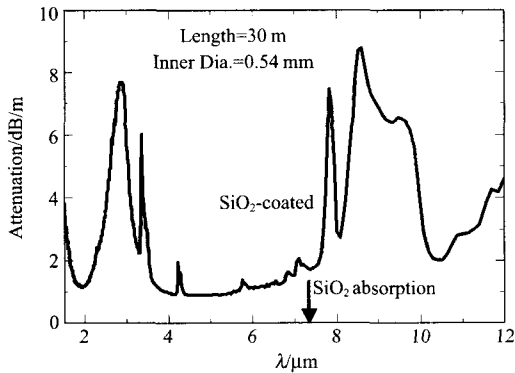


图7 可用于腐蚀性气体检测的 SiO_2/Ag 空芯光纤的损耗谱
Fig. 7 Loss spectra of SiO_2/Ag hollow fiber for corrosive gas sensing

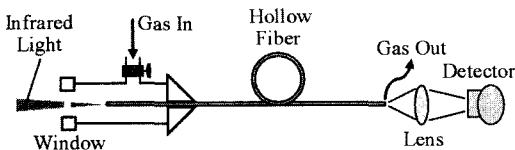


图8 采用红外空芯光纤的 CO_2 气体传感的实验装置
Fig. 8 Experimental setup for CO_2 gas sensing by using infrared hollow fiber

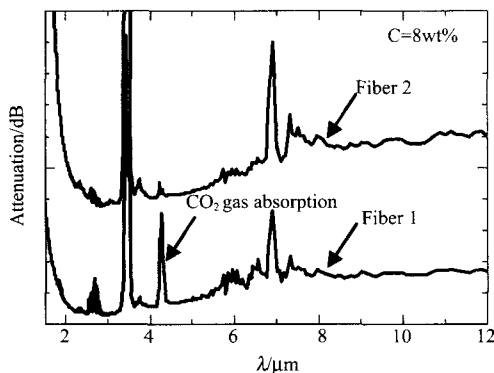


图9 氮气干燥前后空芯光纤的损耗谱变化
Fig. 9 Loss spectra of hollow fibers before and after nitrogen gas flow

测试结果如图9所示。

为了方便观察图中光纤1和2的损耗谱的差别,其损耗绝对值已经调整。图9中光纤1为制作后在实验室中存放6个月的样品。其长度和内径分别为1m和 $700\mu\text{m}$ 。存放条件为自然弯曲裸露在大气中。因为没有容器密封保护,可以认为芯径中 CO_2 气体的浓度与大气中的浓度相当,约为380ppm。可以看到该浓度在损耗谱上 CO_2 的 $4.2\sim 4.3\mu\text{m}$ 波长带有高达3dB的吸收。图9中光纤2的损耗谱在测试

前对空芯光纤进行了如下干燥处理。用氮气在室温下以 $50\text{ml}/\text{min}$ 的流速,对空芯光纤的芯径空气进行了去杂质气体处理,处理持续10min。可以明显地看到光纤2在 $4.2\sim 4.3\mu\text{m}$ 波长带 CO_2 气体的吸收几乎消失。

4 结语

我们采用介质-金属膜结构的空芯光纤,研发了在近红外和中红外有低损耗特性的红外光纤。光纤的内径为 $0.1\sim 1\text{mm}$,在不同波长激光的损耗为 $0.1\sim 0.6\text{dB}/\text{m}$ 。可以满足各种气体在不同波长带的吸收峰能量检测。由于光纤的低损耗特性,检测的灵敏度可以通过加长光纤长度得到大幅提高。在实用中把光纤绕成多圈结构,减小占用体积。实现传感器的小型化。采用细径光纤可使检测所需的气量在微量级,缩短传感器的响应时间。

REFERENCES

- [1] Willer U, Saraji M, Khorsandi A, *et al.* Near- and mid-infrared laser monitoring of industrial processes environment and security applications [J]. *Opt. & Lasers Eng.*, 2006, **44**: 699 - 710.
- [2] ZHANG Xiao-Hua, ZHANG Ren-Cheng, GONG Xue, *et al.* Detection and estimation of early fires' process character by using infrared spectrum [J]. *J. Infrared and Millim. Waves* (张晓华, 张认成, 龚雪, 等. 火灾早期过程特征的红外光谱探测和诊断. *红外与毫米波学报*), 2006, **25** (5): 382-385.
- [3] Alfeeli B, Pickrell G, Wang A. Sub-Nanoliter Spectroscopic Gas Sensor [J]. *Sensors*, 2006, **6**: 1308-1320.
- [4] Benabid F, Couny F, Knight J C, *et al.* Compact, stable and efficient all-fibre gas cells using hollow-core photonic crystal fibres [J]. *Nature*, 2005, **434** (24): 488-491.
- [5] George R, Harrington J A. Infrared transmissive hollow plastic waveguides with inner Ag-AgI coatings [J]. *Appl. Opt.*, 2005, **44** (30): 6449-6455.
- [6] SHI Yi-Wei, ZHU Xiao-Song, Matsuura Yuji, *et al.* Flexible bundled hollow fiber for thermal infrared imaging [J]. *J. Infrared. Millim. Waves* (石艺尉, 朱晓松, 松浦祐司, 等. 用于红外图像传输的柔性空芯光纤束. *红外与毫米波学报*), 2008, **27** (1): 12-15.
- [7] Miyagi M, Kawakami S. Design theory of dielectric-coated circular metallic waveguides for infrared transmission [J]. *J. Lightwave Technol.*, 1984, **LT-2**, 116-126.
- [8] Wang Y, Hongo A, Kato Y, *et al.* Thickness and uniformity of fluorocarbon polymer film dynamically coated inside silver hollow glass waveguides [J]. *Appl. Opt.*, 1997, **36**: 2886-2892.
- [9] Iwai K, Shi Y W, Miyagi M, *et al.* Improved coating method for uniform polymer layer in infrared hollow fiber [J]. *Opt. & Laser Tech.*, 2007, **39**: 1528-1531.
- [10] Iwai K, Miyagi M, Shi Y W, *et al.* Infrared hollow fiber with a vitreous film as the dielectric inner coating layer [J]. *Opt. Lett.*, 2007, **32**: 3420-3422.