

文章编号 1004-924X(2012)06-1282-06

电纺氧化硅凝胶亚微米光波导

赵恩铭*, 雒莘梓, 李 乐, 刘岩鑫, 杨兴华, 郑 瑶
(哈尔滨工程大学理学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要:利用静电纺丝技术制备了有机硅微纳凝胶光纤。在酸性条件下对正硅酸乙酯 (TEOS) 和正辛基三乙氧基硅烷 (Octyl-triEOS) 进行水解缩聚, 同时掺杂氧气敏感荧光指示剂 tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) ruthenium(II) chloride [Ru(dpp)₃Cl₂], 反应形成黏稠的溶胶溶液。然后, 在 10 kV 高压静电场作用下对溶胶进行静电纺丝, 获得直径为 900 nm 的凝胶纤维, 并对拉锥后的多模光纤与电纺制备的微纳光波导纤维进行倏逝场光耦合, 同时检测该纤维的氧气传感特性。实验结果表明: 电纺制备的纤维具有光滑的表面结构, 直径均匀, 能够与拉锥后的光纤进行强烈的倏逝场耦合, 同时激发纤维内部荧光指示剂, 发射 595 nm 荧光。该纤维具有明显的氧气敏感性, 在氧气浓度为 0%~100% (体积比) 时, 荧光淬灭程度 I_0/I 与氧气浓度呈线性关系, 响应时间低于 100 ms。

关键词:电纺; 凝胶光纤; 微纳光波导; 氧气; 氧化硅凝胶

中图分类号: TN252 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20122006.1282

Electrospun silicon gel submicrometer optical waveguides

ZHAO En-ming*, LUO Shen-zi, LI Le, LIU Yan-xin, YANG Xing-hua, ZHENG Yao

(College of Science, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

* Corresponding author, E-mail: zhaoenming@hrben.edu.cn

Abstract: A method of electrospinning was established to fabricate organic silicon gel submicrometer optical fibers. First, Tetraethyl orthosilicate (TEOS) and n-Octyltriethoxysilane (Octyl-triEOS) were hydrolyzed and polymerized under an acidity condition. Simultaneously, the fluorescence indicator of tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) ruthenium(II) chloride [Ru(dpp)₃Cl₂] was added into the solution to form a viscous sol solution. Then, the electrospun fiber with a diameter of 900 nm was obtained by electrospinning the sol solution under a high voltage of 10 kV in the electrostatic field. A tapered multimode optical fiber was coupled with the electrospun optical waveguide fiber through an evanescent field and the sensing characteristic of the electrospun fiber was tested at the same time. Experimental results indicate that the electrospun (4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) ruthenium(II) chloride doped silicon gel fiber has a smooth surface and a uniform diameter. The light can be highly coupled into the electrospun fiber through the evanescent field and can excite the indicator molecules in the fiber to emit a 595 nm fluorescence. This fiber is sensitive to the oxygen gas in the range of 0~100% (volume ratio), and the quenching degree of I_0/I is linear to the concentration of oxygen in the

收稿日期: 2012-02-13; 修订日期: 2012-03-05.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 61007053); 国家教育部博士点基金资助项目 (No. 20092304120022)

range. The response time is below 100 ms.

Key words: electospun; gel optical fiber; micro/nano waveguide; oxygen gas; silicon gel

1 引言

随着光学器件设计理论与制备工艺的日益成熟,减小光学器件尺寸、提高光学系统集成度,并将光子器件与微电子、光电子器件在微米尺度甚至纳米尺度上混合集成已经成为必然的趋势^[1]。因此,越来越多的科研人员投入到微纳光学器件的制备及应用的研究中来。微纳光纤就是其中的典型应用,微纳光纤通常指直径达到微米或纳米尺度而轴向长度较长的光波导。由于微纳光纤具有小尺寸、低光学损耗、倏逝波传输、强光场约束和易弯曲等特性,并且可以保持传输光的相干性,所以在光通信、光传感和非线性光学等领域均具有潜在的应用价值,可以用来构造微米乃至纳米量级的光子器件^[2-5],例如:光耦合器、传感器、激光器、谐振腔和光调制器。目前,微纳光纤主要通过以下途径制备:在高温下通过物理拉伸方法,可以直接将玻璃材料拉细成亚波长或纳米直径的光纤;常温下利用高分子溶液机械拉伸制备微纳光纤;基于激光加热或火焰加热来制备无机材料微纳光纤。这些制备方法均可获得直径均匀的微纳尺寸的导光纤维,但制备工艺及仪器设备要求较高。

电纺(静电纺丝)技术是一种制备超细纤维的重要方法^[6-8]。与传统的机械拉伸以及化学生长方法相比,该技术简便易行,利用静电引力实现纤维制备。带电的聚合物溶液或熔融液滴在电场力的作用下克服液滴表面张力,在静电场中形成Taylor锥,同时在电场力作用下被迅速拉伸,在2电极间形成喷射流。射流在空中溶剂挥发而固化形成纤维,被适当的装置接收。用静电纺丝法制得的纤维直径可控,可以达到数十纳米。

基于静电纺丝技术在制备一维微纳材料中的优势,本文提出利用该技术制备氧化硅凝胶微纳光波导的方法。实验选取光学透过率高的硅溶胶为材料^[9],水解缩聚过程中对其进行了有机硅掺杂,当形成黏稠的溶胶后在适当的高压条件下进行静电纺丝。利用该技术成功地制备了 $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]\text{Cl}_2$ 氧气敏感指示剂掺杂的有机凝胶硅

基微纳光纤,并进行了氧气浓度传感的实验。结果表明,利用该方法可以获得结构规整的微纳光纤,具有良好的导光特性,并且对氧气有明显的敏感性。

2 $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]\text{Cl}_2$ -氧化硅凝胶微纳纤维的制备和表征

2.1 静电纺丝实验装置

图1为静电纺丝装置原理图,其由3个系统组成:高压发生系统、供样系统和收集系统。供样系统使用注射器,下端有一个毛细孔可导出高分子液体;收集系统为平行电极,高压电极与溶液相连,接地电极与收集装置相连。

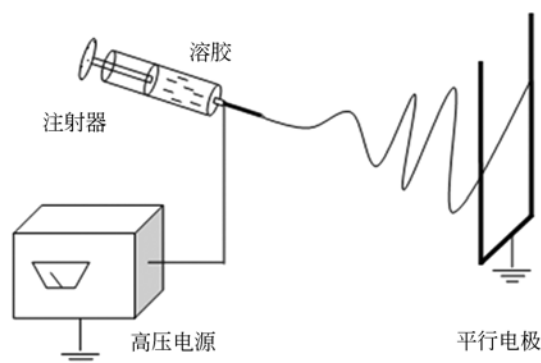


图1 微纳光纤的静电纺丝装置原理图

Fig. 1 Diagram of electrospinning system for micro/nano optical fiber

2.2 $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]\text{Cl}_2$ -氧化硅溶胶的配制及微纳光纤的制备

首先,使用移液管精确地量取21 mL的正硅酸乙酯(TEOS,94 mmol)和1 mL的正辛基三乙氧基硅烷(Octyl-triEOS,3 mmol)以及5.8 mL无水乙醇加入到一个塑料烧杯中形成透明溶液I;再用移液管量取0.08 mL的盐酸和3 mL的蒸馏水配制溶液II;将溶液II缓慢滴入磁子不断搅拌的溶液I中,搅拌10 min,直至混合溶液呈现均匀相,将水浴温度控制在80 °C,继续搅拌1.5 h。

用电子天平称取0.3 mg 钌联吡啶配合物tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) rutheni-

um(II) chloride $[\text{Ru}(\text{dpp})_3\text{Cl}_2]$ 溶解在 0.4 mL 的无水乙醇中,然后溶入上述配制好的溶胶溶液中,保持温度在 $80\text{ }^\circ\text{C}$,用磁力搅拌器继续搅拌 1 h,使 $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]\text{Cl}_2$ 充分溶解于溶液当中,形成掺杂 $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]\text{Cl}_2$ 的溶液。分子之间不断发生缩聚反应产生聚合物溶胶,然后经过陈化、交联等,溶液的黏度增加,最终形成溶胶。

将适量的陈化后的溶胶溶液倒进注射器内,金属电极探入毛细管中,调节注射器的倾角使其与水平方向成 60° 。接收距离为 15 cm,以毛细管口和接收装置之间的距离为准,然后施加 10 kV 电压,供料速度控制在 0.05 mL/min 。在接收平行电极上收集纤维做进一步表征。

2.3 $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]\text{Cl}_2$ -氧化硅凝胶微纳光纤的表征

图 2 为凝胶硅基纤维在 $500\sim 3\ 750\text{ cm}^{-1}$ 波数的红外光谱图。从红外光谱图中可以看出在 460 cm^{-1} 和 $1\ 075\text{ cm}^{-1}$ 附近分别有一个峰,其中 460 cm^{-1} 是 Si-O-Si 键的弯曲振动吸收峰, $1\ 075\text{ cm}^{-1}$ 是 Si-O-Si 键的反对称伸缩振动吸收峰;在 $1\ 635\text{ cm}^{-1}$ 附近有一个峰,这个峰是 O-H 键的弯曲吸收峰;在 $3\ 450\text{ cm}^{-1}$ 附近出现 Si-OH 宽峰^[10]。这些峰值证明了纤维内部溶胶体结构单元的形成。

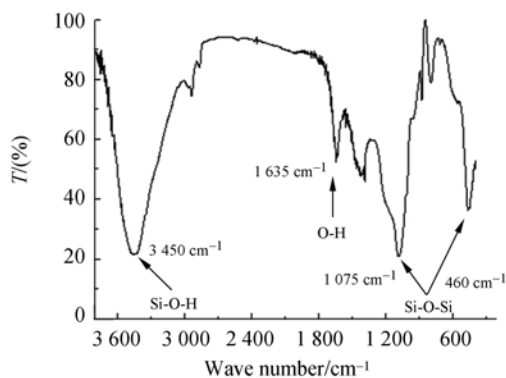


图 2 $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]\text{Cl}_2$ -氧化硅微纳光纤红外光谱图

Fig. 2 IR spectrum of electrospun $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]\text{Cl}_2$ -Gel micro-nano fiber

图 3 为利用静电纺丝技术制备的溶胶-凝胶有机硅基微纳光纤扫描电子显微镜图。纤维直径为 900 nm,值得注意的是从图像中可以看出制备的氧化硅凝胶微纳纤维具有很好的表面光滑度和直径均匀性。

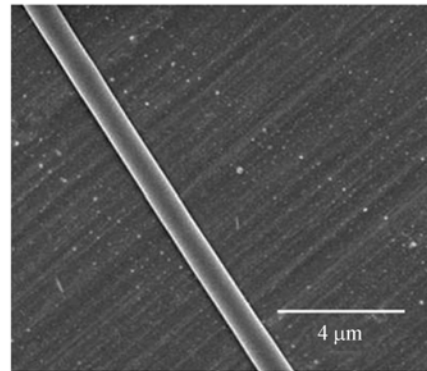


图 3 电纺制备的 $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]\text{Cl}_2$ -氧化硅微纳光纤 SEM 照片

Fig. 3 SEM picture of electrospun $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]\text{Cl}_2$ -gel fiber

3 $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]\text{Cl}_2$ -氧化硅凝胶微纳光纤氧气传感实验

图 4 为氧气传感系统的实验装置示意图。在实验过程中,气体管道分别连接提供氧气和高纯度氮气的储气瓶,可以通过流量控制器调节气体样品的浓度。通过高纯度氮气的稀释后,以 100 mL/min 的速度流入气密装置中。将制备的掺杂 $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]\text{Cl}_2$ 的凝胶硅基微纳光纤(长度约为 1 cm)搭在槽形氟化镁衬底上,保持光纤悬浮状态,有利于氧气与光纤充分接触。拉锥氧化硅光纤与凝胶光纤的一端耦合输入波长为 452 nm 的激光光源,另一根拉锥氧化硅光纤与凝胶微纳光纤的另一端耦合接入光纤光谱仪。

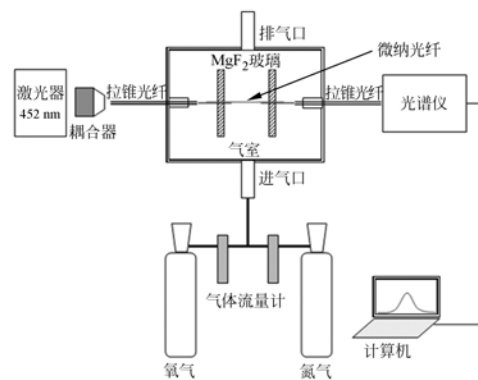


图 4 氧气传感系统的实验装置示意图

Fig. 4 Sketch of oxygen sensing of $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]\text{Cl}_2$ -gel fiber

氧气敏感性测试利用氧气对荧光指示剂的淬灭作用来实现^[11]。荧光物质的荧光强度或寿命与氧气浓度的关系可用 Stern-Volmer 方程^[12]表示:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K_{sv}[Q], \quad (1)$$

式中 I 和 I_0 分别表示有氧气存在和无氧气存在条件下的荧光强度, τ 和 τ_0 分别表示有氧气存在和无氧气存在条件下的荧光寿命。 I_0/I 是淬灭剂浓度, K_{sv} 是 Stern-Volmer 淬灭常数, 即氧气浓度与荧光变化程度之间关系曲线的斜率, 表征了指示剂对氧分子的灵敏度。

图 5 为掺杂 $[Ru(dpp)_3]Cl_2$ 凝胶硅基微纳光纤在 452 nm 波长下的导光图, 白色箭头为光波的传播方向, 利用倏逝波耦合的方法将 452 nm 的 LD 蓝光从拉锥多模石英光纤耦合进掺杂 $[Ru(dpp)_3]Cl_2$ 的凝胶硅基微纳光纤中, 从图中可以看出蓝色光源通过拉锥氧化硅微纳光纤耦合进掺杂 $[Ru(dpp)_3]Cl_2$ 的凝胶硅基微纳光纤中(耦合长度约 10 μm), 激发出红色荧光, 可充分证明该凝胶微纳光纤具有很好的导光特性(传输损耗约为 0.5 dB/mm)。

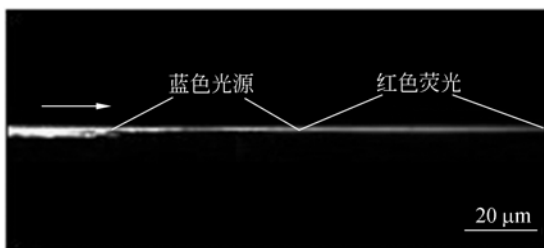


图 5 掺杂 $[Ru(dpp)_3]Cl_2$ 凝胶硅基微纳光纤的倏逝场耦合图

Fig. 5 Picture of evanescent coupling between tapered multi-mode optical fiber and $[Ru(dpp)_3]Cl_2$ -Gel fiber

图 6 为 $[Ru(dpp)_3]Cl_2$ 掺杂的凝胶微纳光纤对氧气的响应荧光光谱。纤维在 452 nm 波长的蓝光作用下激发出很强的 595 nm 波长的红色荧光。从图中可以看出掺杂 $[Ru(dpp)_3]Cl_2$ 的凝胶气孔光纤对氧气分子非常敏感, 在氧气存在条件下产生强烈的荧光淬灭。该纤维对氧气的响应归因于微纳光纤具有高的表面体积比, 凝胶光纤表面形成多孔结构, 表现出很好的通透性, 氧气分子容易渗透进凝胶光纤内部, 并且易于在其中扩散。

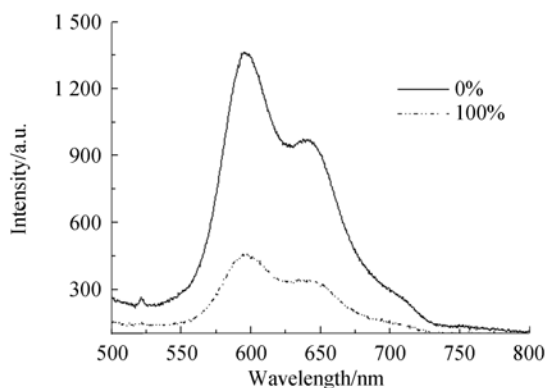


图 6 $[Ru(dpp)_3]Cl_2$ -凝胶微纳光纤对氧气的荧光响应光谱

Fig. 6 Fluorescence spectral responds of $[Ru(dpp)_3]Cl_2$ -gel fiber to oxygen

在不同氧气浓度下, 利用光纤光谱仪测出对应荧光强度, 将这些数据生成掺杂 $[Ru(dpp)_3]^{2+}$ 的凝胶微纳光纤对氧气敏感的 Stern-Volmer 点, 如图 7 所示。从图中可以看出, 当氧气浓度在 0%~100% 变化时, 微纳光纤有很好的线性响应。线性回归方程为 $y = 1.0419 + 0.0254x$, 相关系数为 0.9865。这个线性度表明凝胶中的所有 $[Ru(dpp)_3]^{2+}$ 分子都在相同的微环境中。当浓度达到 100% 时, 氧气淬灭率为 3.5。利用光谱仪单波长跟踪功能, 对 595 nm 荧光强度进行跟踪测量, 发现响应时间在 100 ms 以内。对于氧气敏感材料, 敏感性与敏感材料内部的氧气扩散系数有关, 实验结果表明有机硅烷 Octyl-triEOS 使纤维呈现良好的通透性, 外界气体分子易于扩散渗入其中。

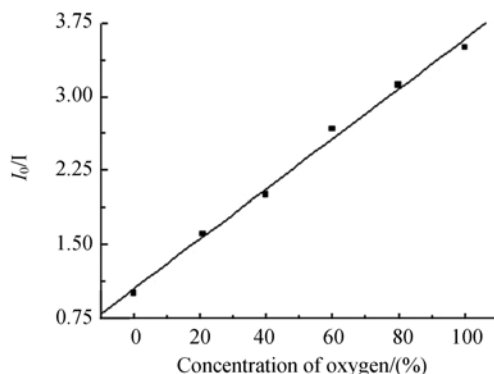


图 7 $[Ru(dpp)_3]Cl_2$ -凝胶微纳光纤对氧气敏感响应曲线

Fig. 7 Responds curve of $[Ru(dpp)_3]Cl_2$ -gel fiber to oxygen

4 结 论

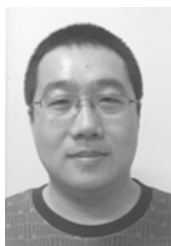
本文利用静电纺丝技术制备了钌配合物掺杂的微纳光纤。通过对正硅酸乙酯以及正辛基三乙氧基硅烷的水解缩聚物进行静电纺丝,获得直径为 900 nm 的纤维。通过表征,该纤维形貌规则,表面光滑,直径均匀,与拉锥后的多模光纤可以进

行良好光耦合。通过掺杂 $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]\text{Cl}_2$,该导光纤具有良好的氧气敏感性,通过倏逝场耦合的 452 nm 蓝光可以激发纤维内部指示剂,发射 595 nm 荧光。氧气分子容易渗透进凝胶光纤内部,并且易于在其中扩散, $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$ 与氧气淬灭反应强烈。当氧气浓度在 0%~100%变化时,微纳光纤传感器表现出很好的 Stern-Volmer 线性响应。

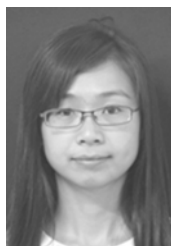
参考文献:

- [1] 范林勇,江微微,赵瑞峰,等. 双芯光纤马赫-曾德尔干涉仪的温度特性[J]. 光学精密工程, 2011,19(1):1-9.
FAN L Y, JIANG W W, ZHAO R F, *et al.*. Temperature characteristic of in-fiber Mach-Zehnder interferometer using twin-core fiber[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2011,19(1):1-9. (in Chinese)
- [2] TONG L M, GATTASS R R, ASHCOM J B, *et al.*. Subwavelength-diameter silica wires for low-loss optical wave guiding [J]. *Nature*, 2003,426: 816-819.
- [3] LEI H X, ZHANG Y, LI B J, *et al.*. Photophoretic assembly and migration of dielectric particles and Escherichia coli in liquids using a subwavelength diameter optical fiber[J]. *Lab Chip*, 2011,11(13): 2241-2246.
- [4] SAGUÉG, VETSCH E, ALT W, *et al.*. Cold atom physics using ultra-thin optical fibers: Light-induced dipole forces and surface interactions [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2007,99(16):163602.
- [5] GRILLET C, MONAT C, SMITH C L, *et al.*. Nanowire coupling to photonic crystal nanocavities for single photon sources [J]. *Opt. Express*, 2007, 15(3):1267-1276.
- [6] DONG B, SONG H W, YU H Q, *et al.*. Upconversion properties of Ln(3+) doped NaYF₄/polymer composite fibers prepared by electrospinning [J]. *J. Phys. Chem.*, 2008,112(5):1435-1440.
- [7] 李文望,郑高峰,王翔,等. 电纺直写纳米纤维在图案化基底的定位沉积[J]. 光学精密工程, 2010, 18(10):2231-2238.
LI W W, ZHENG G F, WANG X, *et al.*. Position deposition of electrospinning direct-writing nanofiber on pattern substrate[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2010,18(10):2231-2238. (in Chinese)
- [8] YANG X H, SHAO C L, LIU Y C. Fabrication of Cr₂O₃/Al₂O₃ composite nanofibers by electrospinning [J]. *J. Mater. Sci.*, 2007,42(20): 8470-8472.
- [9] 杨兴华,彭利荣,滕平平,等. 溶胶-凝胶薄膜修饰的微结构聚合物光纤氟离子传感探头[J]. 光学精密工程, 2010,18(1):83-86.
YANG X H, PENG L R, TENG P P, *et al.*. Fluoride sensitive optical probe of microstructured polymer optical fiber modified with sol-gel thin film [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2010,18(1):83-86. (in Chinese)
- [10] INNOCENZI P. Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2003,316(2/3):309-319.
- [11] CHU C, LO Y L. A plastic optical fiber sensor for the dual sensing of temperature and oxygen [J]. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 2008,20(1): 63-65.
- [12] YANG X H, WANG L L. Fluorescence pH probe based on microstructured polymer optical fiber [J]. *Opt. Express*, 2007,15(25):16478-16483.

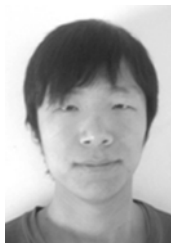
作者简介:



赵恩铭(1977—),男,黑龙江哈尔滨人,博士研究生,讲师,2000年、2005年于黑龙江大学分别获得学士、硕士学位,主要从事光纤制备及传感方面的研究。E-mail: zhaoenming@hrbeu.edu.cn



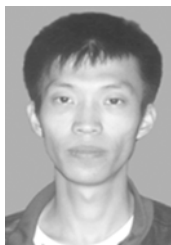
刘岩鑫(1987—),女,黑龙江鸡西人,硕士研究生,2011年于哈尔滨工程大学获得学士学位,主要从事光纤传感方面的研究。E-mail: lyx4920@hrbeu.edu.cn



雒莘梓(1987—),男,内蒙古呼伦贝尔人,硕士研究生,2010年于哈尔滨工程大学获得学士学位,主要从事光纤传感方面的研究。E-mail: luoshenzhi@126.com



杨兴华(1979—),男,黑龙江哈尔滨人,博士,副教授,2002年、2005年于东北师范大学分别获得学士、硕士学位,2008年于中国科学院西安光学精密机械研究所获得博士学位。主要研究方向为光纤传感、光学材料和微纳材料。E-mail: yangxh@hrbeu.edu.cn



李乐(1985—),男,辽宁营口人,硕士研究生,2009年于黑龙江大学获得学士学位,主要从事光纤传感方面的研究。E-mail: lile@hrbeu.edu.cn



郑瑶(1989—),男,河北唐山人,硕士研究生,2011年于哈尔滨工程大学获得学士学位,主要从事光纤传感方面的研究。E-mail: zhengyao@hrbeu.edu.cn

●下期预告

光学相干层析技术在光学表面间距测量中的应用

王志斌^{1,2},史国华^{*·1},何益^{1,2},丁志华³,张雨东¹

(1 中国科学院光电技术研究所,四川 成都 610209

2 中国科学院研究生院,北京 100039

3 浙江大学现代光学仪器国家重点实验室,浙江 杭州 310027)

为满足光学检测领域对非接触高精度镜面间距测量的需求,搭建了适于镜头中光学表面间距测量的实验装置。装置以光纤型时域光学相干层析系统为基础,通过光学表面的层析成像精确测量其相对位置,并对样品扫描装置进行了改进,利用高精度导轨移动光纤准直器来移动成像范围,从而实现对不同深度位置光学表面的层析成像。利用实验测量系统完成了对空气间隙样品及已装调好镜头的光学表面间距的测量,其中对空气间隙样品的测量值为 6.026 mm,使用游标卡尺的对比测量值为 6.02 mm;对镜头关键参数空气间隙的测量值为 10.750 mm,其设计值为 10.7 ± 0.03 mm。实验系统误差为 3.871 μm ,测量灵敏度为 10.5 μm 。该方法具有非接触、高精度、高灵敏度的特点,在光学检测领域具有广阔的应用前景。