

文章编号: 0258-7025(2004)Supplement-0293-03

三种腐蚀法制备纳米级光纤探针的实验研究

王慧^{1,3}, 任宏亮², 林土胜¹, 何金田², 梁二军², 金广锋², 王晖辉², 刘谊⁴

(¹华南理工大学电信学院, 广东 广州, 510640; ²郑州大学物理工程学院, 河南 郑州 450052
³湛江海洋大学理学院, 广东 湛江 524025; ⁴广东省电信公司湛江分公司, 广东 湛江 524022)

摘要 对管腐蚀法、熔接-熔拉腐蚀法、化学腐蚀法制备光纤探针分别进行了实验研究,并都得到了可用于光纤纳米生物传感器的高质量纳米光纤探针。三种腐蚀法均给出了实验的原理、条件和结果。根据实验结果,对三种探针制作方法进行了比较。

关键词 光纤纳米生物传感器; 光纤探针; 管腐蚀法; 熔接-熔拉腐蚀法; 化学腐蚀法

中图分类号 TN253

文献标识码 A

Experimental Research of Fabricating the Nanometric Optical Fiber Probes in Three Etching Methods

WANG Hui^{1,3}, REN Hong-liang², LIN Tu-sheng¹, HE Jing-tian², LIANG Er-jun²,
JIN Guang-feng², WANG Hui-hui², LIU Yi⁴

¹South China University of Technology, College of Electronic & Information Engineering,
Guangzhou, Guangdong 510640, China

²Zhengzhou University, College of Physical Engineering, Zhengzhou, Henan 450052, China

³Zhanjiang Ocean University, College of Science, Zhanjiang, Guangdong 524025, China

⁴GuangDong Tele-Communication Co. Zhanjiang Branch, Zhanjiang, Guangdong 524022, China

Abstract The three different etching methods, which are tube etching method, fusion splicing and fusion pulling etching method and chemical etching method were compared, and the excellent nanometric optical fiber probes were got which are used to make optical fiber nanobiosensors. The experimental principle, the condition and the experimental results of three etching methods were presented in this paper.

Key words optical fiber nanobiosensor; optical fiber probe; tube etching method; fusion splicing and fusion pulling etching method; chemical etching method

高质量的光纤探针是光纤纳米生物传感器的关键部分。我们用三种简易的腐蚀方法对光纤探针的制备进行了实验研究,都制备出了高质量的纳米级光纤探针。

1 实验研究

1.1 实验装置和实验材料

设计并制作的一套三维可调实验装置能够固定光纤并控制光纤插入腐蚀液的方位和深度。实验材料:普通单模光纤,纤芯为掺磷锗($\text{GeO}_2+\text{P}_2\text{O}_5$)石英,包层为纯的石英,直径分别为 $9.44\ \mu\text{m}$ 和 $128\ \mu\text{m}$,聚合物外套直径为 $250\ \mu\text{m}$,最外面的塑料保护层直径为 $0.8\ \text{mm}$ 。

1.2 管腐蚀法

R. Stockle 等人提出一种管腐蚀的新方法^[1],如图 1 所示。它独特的优势体现在方法简单易行,对环境的易感性弱。其原理是:直接将带有管状的聚合物外套的光纤垂直插入氢氟酸(HF)腐蚀液中,腐蚀过程在圆柱形的管里进行,由于毛细管效应,再加上 HF 腐蚀液的对流和浓度梯度的作用, HF 腐蚀液在管腔中形成微流逐级向上反应,使得管边缘腐蚀较快。因为光纤的各向同性,经过一定时间的腐蚀,在一个合适的温度下,可以形成理想的小孔径大锥角的探针。

实验中,发现锥角的大小和探针孔径与封闭液有关。为了阻止 HF 的挥发,增加探针的圆锥角,提高

基金项目: 河南省高校创新人才基金(1999-125)、广东省海洋与渔业局应用科研基金(B2000208B01)资助课题。

作者简介: 王慧(1968-),女,湛江海洋大学副教授,主要从事光学生物传感器及光谱分析方面的研究。

E-mail: wls678@tom.com

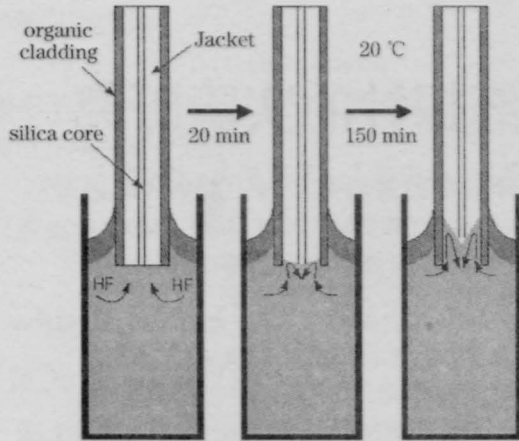
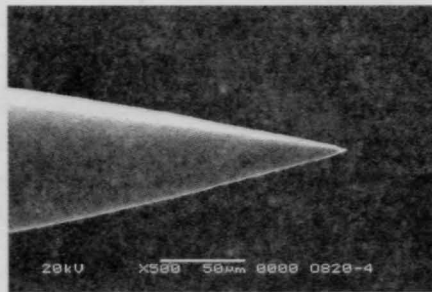


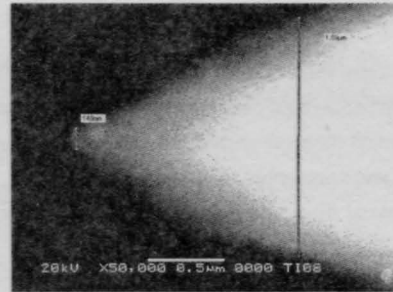
图1 管腐蚀法原理图

Fig.1 Principle diagram of tube etching method

探针表面的光滑度，需要在 HF 液面上加上一层厚 3~5 mm 与 HF 互不相溶的有机溶液作为封闭液。分别用二甲苯、间二甲苯和异辛烷等做了比较实验，当层厚均为 3 mm 时在腐蚀条件 1 下(见表 1)制作的探针锥角和孔径的比较，见表 2。结果发现异辛烷是较理想的封闭液，制备大锥角小孔径探针的几率最大。



(a)



(b)

图2 管腐蚀法制备探针的扫描电镜图片

Fig.2 SEM picture of tip etched with tube etching method

1.3 熔接-熔拉腐蚀法

实验原理：利用实验室常用的 GPR-3 光纤程控熔接机，将两根断面平整的同类光纤在电极尖端放电下，用电弧产生的高温将两根光纤熔接在一起，然后再利用尖端放电，快速水平拉开光纤，这样就拉成了细尖状的探针，最后将探针放入 HF 中做短暂腐蚀，一个光滑的锥形探针就形成了。

按常规方法熔接光纤，一分钟后，再次按下手动键，使两电极放电，右手快速拉开光纤，在显微镜下可看到拉成的细尖状的探针。若探针尖部发生了弯曲，或探针头部拉得很长，或锥形不理想，均需要进行腐蚀修饰。将探针固定在腐蚀架上，垂直放入浓度为 40% 的 HF 溶液中，在 30 °C 温度下腐蚀时间为 2~5min，取出后用去离子水将残余的酸液清洗

干净。这时的孔径一般可达到 50~100 nm，且探针表面非常光滑。如果第一次腐蚀不理想，可以进行第二次腐蚀，腐蚀液中最好加入一些缓冲液，如氯化氨、氨水等，控制好腐蚀时间就能够获得所需的探针。光纤端面的平整对探针质量的影响较大，端面熔接不好，或用力不均匀都会产生不对称的锥形。另外，熔接时间和腐蚀时间的掌握也很重要。图 3 是熔接-熔拉腐蚀法制备的探针的扫描电镜图(2000 倍, 1 万倍)，可以看出探针的孔径达 60 nm，其尖端部分显得有点细长。

1.4 化学腐蚀法

实验原理：腐蚀前把距光纤端部 15 mm 的聚合物外套全部剥去，将此光纤垂直置于腐蚀混合溶液(b)中，(a)为封闭液，如图 4 所示。靠近液面的部

表 1 最佳的腐蚀条件

Table 1 The most suitable etching condition

Condition	Consistency of HF /%	Duration /min	Temperature /°C	Depth /mm
1	40	60	30	2
2	34	90	25	5

表 2 在腐蚀条件 1 下，不同封闭液的比较

Table 2 Comparison of different solvents obtained for a condition 1

Solvent	Cone angle / (°)	Tip radius /nm
Xylene	40	80
1,3-dimethylbenzene	30	100
ISO-octane	60	60

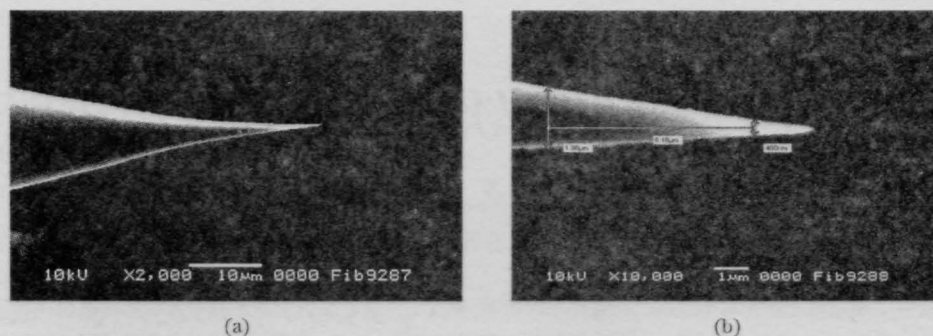


图3 熔接-熔拉腐蚀法制备探针的电镜图片

Fig.3 AEM pictures of tip etched with fusion splicing and fusion pulling method

分因浸润现象吸附少量腐蚀液,在吸附力、重力和表面张力的平衡下形成弯月的液面,开始时液下部分的包层和端面被腐蚀液溶解,由于这部分腐蚀液比重增大,在重力作用下下沉,溶液在光纤表面附近形成对流,使得近液面处的腐蚀速度加快,此处的光纤形成变细的颈部。随着时间的推移,颈部越来越小,腐蚀液弯月面的高度在减少,最终在腐蚀液表面形成一个圆锥形的探针。

采用氯化铵 (NH_4Cl) 和 HF 配制的腐蚀混合溶液,以提高探针表面的光滑度。做法是先将固体 NH_4Cl 溶解在去离子水中,配成浓度为 40% 的 NH_4Cl 溶液作为缓冲剂,再与 40% 的 HF 按 1:1.5 的比例配制成腐蚀液。将配好的腐蚀溶液装在 60 ml 的透明有

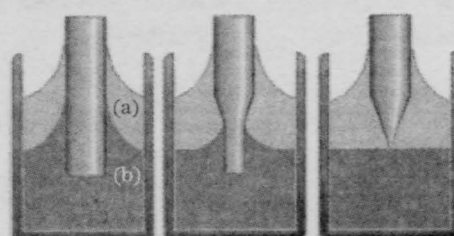


图4 化学腐蚀法原理图

Fig.4 Principle diagram of chemical etching method.

A solvents liquid B etching liquid

机塑料容器中,在腐蚀液中加入约 5 mm 厚度的异辛烷当腐蚀温度为 25 °C,腐蚀时间为 90 min,封闭液为异辛烷时,其探针的扫描电镜图(5000 倍,4 万倍)如图 5 所示。该图显示锥径为 60 nm,锥角为 60°。

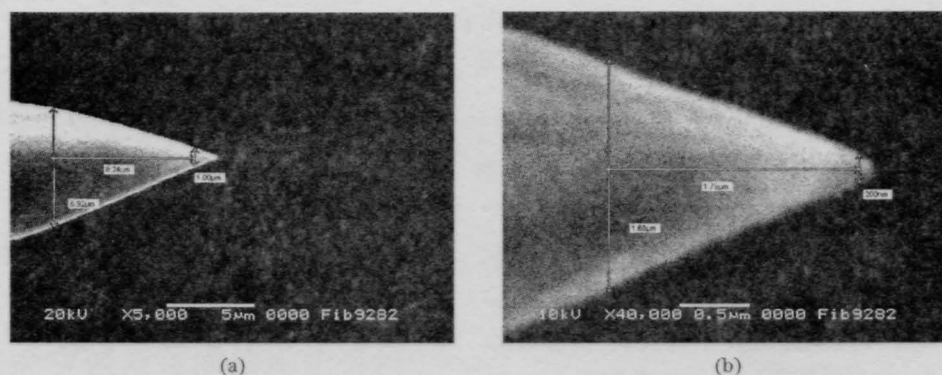


图5 化学腐蚀法制备探针的扫描电镜图片

Fig.5 AEM pictures of tip etched with chemical etching method

2 结 论

管腐蚀法、化学腐蚀法、熔拉-熔接腐蚀法的制备条件均简单实用,操作方便,且制作的光纤探针具有一定的重复率,只要控制好腐蚀条件和过程,均能方便地得到纳米级的光纤探针。特别是管腐蚀法对环境的易感性最弱,探针易达到纳米级孔径和大锥角,且表面光滑,可进行大批量生产,能够实现商业化。化学腐蚀法经过合适腐蚀混合溶液的配制,可有效地减少探针表面的粗糙度,达到理想的

孔径。熔拉-熔接腐蚀法由于腐蚀时间短,所得探针表面非常光滑,孔径小,但尖端部分显得有点细长,可以用二次腐蚀再处理,该方法的优势在于可选择不同电弧的电流值、拉力的大小和电弧的放电时间来控制探针的几何形状,进行探针的优化制作。致谢 作者感谢郑州大学高温材料研究所叶方宝、孙洪巍、李素平老师在做扫描电镜时给予的帮助。

参 考 文 献

- 1 R. Stockle, C. Fokas, V. Deckert *et al.* High-quality near-field optical probes by tube etching[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999,75:160-162