

基于表面等离子体共振的钯膜氢气传感器

张 美^{1,2} 代吉祥¹ 杨明红¹ 田 旭² 周树民² 周 培²

(¹武汉理工大学光纤传感技术研究中心, 湖北 武汉 430070)
²武汉理工大学理学院, 湖北 武汉 430070

摘要 研究介绍了一种基于表面等离子体共振 (SPR) 原理, 对氢气浓度变化有较高灵敏度的基于银/钯复合膜的光纤氢气传感器。通过对建立侧边抛磨“D”型光纤的光学模型用 Mode-Sloutions 软件进行数值仿真, 结果表明侧边抛磨光纤 SPR 模式的有效折射率随感应区的折射率增加而增加, 随包层材料的厚度增加而减小。实验结果表明, 感应区氢气体积分数为 4% 时, 光纤输出的透射功率变化可达 130 nW。这种 Pd/Ag 复合膜光纤 SPR 氢敏传感器不仅改善了氢敏传感器的敏感膜的稳定性, 而且灵敏度也提高了, 对于制备新型、优化的化学和生物传感器件有参考意义。

关键词 传感器; 表面等离子体共振; 金属包层; 磁控溅射

中图分类号 TP212.14 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201138.1205005

Fiber-Optic Surface Plasmon Resonance Hydrogen Sensor Based on Palladium Coating

Zhang Mei^{1,2} Dai Jixiang¹ Yang Minghong¹ Tian Xu² Zhou Shumin² Zhou Pei²

(¹National Engineering Laboratory for Optical Fiber Sensing Technology, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei 430070, China)
²School of Science, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei 430070, China)

Abstract A Pd/Ag metal-coated optical fiber sensor with high sensitivity to hydrogen concentrations change which is achieved by exciting surface plasmon resonance (SPR) is presented. Simulation results show that with the increase of the refractive index of sensing area, effective refractive index of the SPR mode of metal-coated side-polished "D" shape fiber increases; while with the increase of the thickness of metal coating, the effective refractive index of the SPR decreases. Experimental results show that when the hydrogen concentration is 4%, transmission power changes as high as 130 nW. The fiber optic SPR sensor improve the stability and sensitivity of the the hydrogen sensor. This sensor would be of great interest to produce novel and enhanced devices for chemical and biological sensing.

Key words sensors; surface plasmon resonance; metal-coated; magnetron sputtering

OCIS codes 240.6680; 060.2370

1 引言

1900 年, Wood 发现光波通过光栅后, 光谱发生了小区域损失, 这是关于表面等离子体共振 (SPR) 的最早记载^[1]。1960 年, Setm 和 Farrell 首次提出了表面等离子体波 (SPW) 的概念^[2]。1968 年, Otto^[3] 研究认为表面等离子体波共振效应实际上是

光学全反射的一种现象即衰减全反射, 据此给出 SPR 激发条件并设计了以棱镜为基体的 Otto 模型。1971 年, Kretschmann^[4] 通过将几十纳米厚的金属薄膜直接覆盖在棱镜底部, 实现了 SPR 效应激发, 即 Kretschmann 模型。在这之后, 许多科学家将 Kretschmann 模型作为研究 SPR 现象的基础, 并

收稿日期: 2011-07-05; 收到修改稿日期: 2011-08-31
基金项目: 国家自然科学基金(60908020)资助课题。
作者简介: 张 美(1988—), 女, 硕士研究生, 主要从事光纤传感技术方面的研究。E-mail: zhangmei19880202@163.com
导师简介: 杨明红(1975—), 男, 博士, 教授, 主要从事光纤传感技术方面的研究。E-mail: minghong.yang@whut.edu.cn
(通信联系人)

在此基础上根据不同的研究和应用领域进行了大量的改进,被广泛用于生化、医学、环保等多个领域^[5]。随着研究工作的不断深入,棱镜传感器的体积大,不适合远程遥测场合以及信号易受干扰的缺点逐渐显露。20 世纪 90 年代初出现了基于 SPR 技术的光纤传感器^[6],相比于棱镜 SPR 传感器,它具有体积小、响应快、成本低、可以实现在线实时检测等优势,有着更大的研究前景和经济价值。SPR 技术中常用的传感金属薄膜有 Ag 膜、Au 膜。

氢气是一种高效洁净的燃料,具有潜在的可无限循环利用的能源,但是氢气也是一种易燃易爆的气体,遇到明火或电火花就会发生爆炸,在生产、运输、使用的过程中易发生泄漏^[7]。如何控制特定环境中氢气的浓度,是人们正在研究的问题。相对于传统的基于电特性的氢气传感器,光纤氢气传感器通过光信号进行检测,具有防爆、体积小、耐腐蚀、抗电磁干扰等优点,因此自研究初期就受到广泛的关注^[8]。目前光纤氢气传感器主要有微透镜型、消逝场型、光纤布拉格光栅(FBG)型等。Pd 膜是一种较好的氢敏材料,在氢气传感器的制作中得到广泛应用。但是在实验中 Pd 膜易出现起泡、错层等现象,与光纤的结合力差^[9]。本文利用 Ag 和 Pd 这两种金属膜制作一种基于 SPR 的光纤氢气传感器,先镀一层很薄的 Ag 膜,然后再镀 Pd 膜,由于金属 Pd 膜与金属 Ag 膜具有较强的附着性,具有很好的机械性能和可靠性。SPR 光纤氢气传感器将表面等离子体技术同氢敏原理结合起来,比普通的氢气传感器具有更精确的灵敏度^[10],作为氢气浓度的检测是一种极好的选择。

2 基本原理

SPR 存在于金属(如金或银)与非导电介质(空气或水)界面处,由于电磁波与介质之间的相互作用,并且激发金属表面上的自由电子所产生的一种相干性表面电荷扰动现象^[11]。

氢气与氢敏材料相互作用,会使氢敏感材料的物理光学性质发生变化,从而影响覆盖在光纤表面的金属薄膜(Ag)的物理性质,利用 SPR 来检测氢气的浓度。制作 SPR 光纤氢气传感器是在光纤上通过侧边抛磨方法剥去一段光纤包层^[12],然后采用磁控溅射法,在金属 Ag 膜的表面上,再共镀一层 Ag 和 Pd 的薄膜作为传感介质^[13]。当光在光纤中传输时,会在纤芯周围产生一个大小随径向位置成指数衰减的消逝场,镀在表面的敏感膜接触氢气时,

敏感膜的物理性质(如折射率、晶格常数、透射率、吸光率等)会发生变化^[14,15]。当被测样品为气体时,气体样品的浓度不同,其与 Pd 薄膜发生敏感反应后,膜层的折射率发生了变化,这将导致表面等离子波的共振波长或共振角发生改变,通过光纤的光将会产生较大改变,那么通过检测光强的变化就可检测氢气浓度的变化。检测原理如图 1 所示。

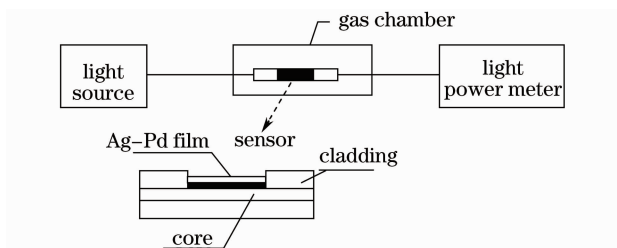


图 1 SPR 光纤氢气传感器检测原理
Fig. 1 Schematic diagram of SPR hydrogen gas sensor

3 实验和结果分析

应用光学微结构仿真设计软件 Mode-Solutions 模拟仿真了 Ag 膜和 Au 膜的 SPR 现象。在模拟过程中,将光纤结构等效为分层的平板波导结构,分为纤芯层 D_{co} 、剩余包层 D_{cl} 、金属薄膜层 D_m 和敏感层 D_s 四层^[16],其中 $D_{co} = 2 \times 10^3$ nm, $D_{cl} = 400$ nm, $D_s = 1 \times 10^3$ nm, $D_m = 15 \sim 60$ nm。建模后在 Y 方向上对各层的电场分布进行模拟计算。模拟得到 SPR 模式和导波层的两个模式,分别为图 2(a)~(c)所示。从图 2(a)可看出 SPR 模式有一个高损耗并且大部分的模场强度接近 Ag 层。第二个和第三个模式是波导模式,有低得多的损耗,限定在波导层。

SPR 有效折射率同膜厚以及环境折射率的关系如图 3 所示。由图 3(a)和(b)可得出,感应区折射率固定时,随金属膜厚度增加,SPR 有效折射率减小,传感器敏感性降低。并且对于相同金属膜厚度,SPR 有效折射率随环境折射率变化。环境折射率增加,SPR 的有效折射率增加。对应于实验系统的设计,金属膜厚越薄,传感器灵敏度越好。图 4 为不同材料下(Ag 和 Au)SPR 的有效折射率对比。

通过以上的模拟计算,Au 和 Ag 对 SPR 均有较好的激发敏感特性,Au 具有更好的灵敏度。综合价格、材料等多种因素,选用了 Ag 这种价格低、可靠性和灵敏度好的材料激发 SPR,并且对于它的厚度给出一定范围(软件模拟选用材料银的最佳厚度范围为 $10 \sim 30$ nm),在厚度范围内,膜厚越薄其

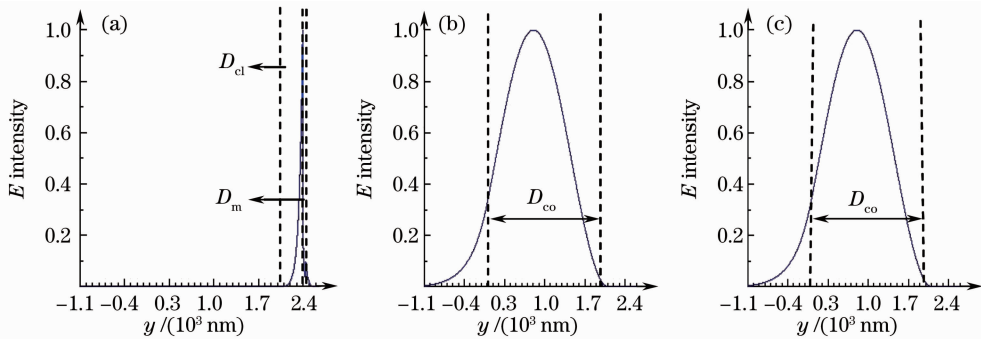


图 2 Mode-Solutions 模拟计算所得的 3 个传播模式。(a) SPR 模式；(b)，(c)波导层模式
Fig. 2 Three simulations modes of Mode-Solutions. (a) SPR mode; (b), (c) two waveguide modes

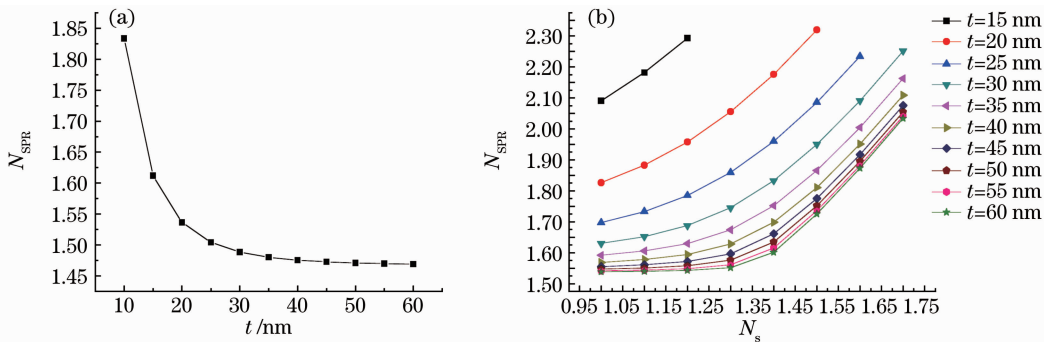


图 3 (a) SPR 有效折射率同膜厚 t 的关系；(b)敏感层折射率 N_s 同 N_{SPR} 的关系
Fig. 3 (a) Relationships of SPR effective refractive index and thickness t ; (b) relationships of sensitive layer refractive index and N_{SPR}

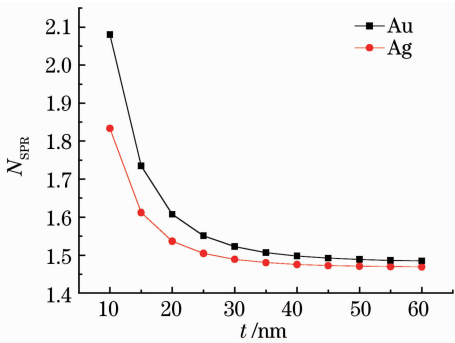


图 4 Au 膜和 Ag 膜的 N_{SPR} 同膜厚 t 的关系
Fig. 4 Relationships of SPR effective refractive index and thickness t for Au and Ag

产生的 SPR 效应就越灵敏。采用了 Au(5 nm)/Pd(25 nm)复合膜的厚度为 30 nm。

采用基于 SPR 的氢气传感器,其测量装置如图 5 所示,由 3 个部分组成,分别为光源部分、传感部分以及测试部分。光源部分使用的是 SuperK Compact(500~2400 nm)宽带光源。传感部分由单模光纤 SMF-28 制成,首先将一根长约 1.5 m 的单模光纤中间部分剥去一段约 3 cm 长度的涂覆层,用乙醇擦拭干净,将其固定在电动砂轮装置两侧的夹具上,光纤一端接稳定光源,另一端接入光功率计,

如图 5(a)所示。通过功率损耗来控制抛磨的程度,将单模光纤抛磨到透射功率减少到抛磨前功率的 1/10 为止。抛磨好的抛磨区光纤截面图成“D”型,如图 5(b)图所示。

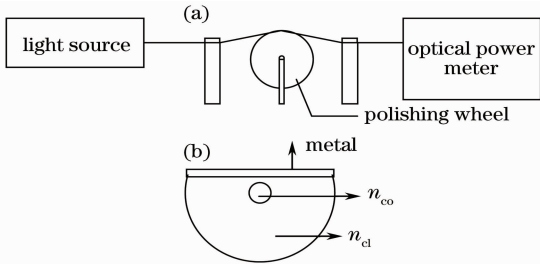


图 5 (a)抛磨示意图；(b)光纤抛磨区截面图
Fig. 5 (a) Polished fixture; (b) cross section view

图 6(a)为抛磨后镀膜的传感器示意图,抛磨后的光纤接入激光光源后,抛磨部分有明显的光泄露,说明抛磨后的“D”型光纤接近纤芯层部分。将抛磨好的光纤用乙醇仔细清洗干净,送入镀膜室镀膜。本文采用的镀膜方法是磁控溅射法。考虑到薄膜厚度对传感器灵敏度和稳定性的影响,选取镀膜厚度分别为 Ag 4 nm,Pd 和 Ag 共溅射 26 nm(由镀膜机功率设置控制共溅射复合膜所占比例,Ag 和 Pd 的比例约为 1:3),薄膜厚度共为 30 nm。图 6(b)为抛

磨后镀金属膜的光纤在 VHX-100 显微镜下观察到的图像。

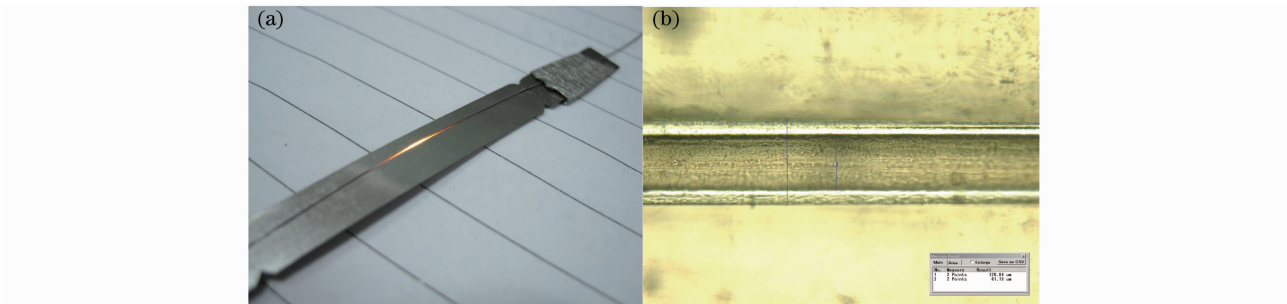


图 6 (a)传感探头示意图;(b)镀膜光纤显微图

Fig. 6 (a) Schemes of sensing probe; (b) microphotography of side-polished fiber

实验的测试部分如图 1 所示,由稳定光源、光功率计、气室等组成。将制成的光纤传感探头部分密封于气室内,光纤的一端接稳定光源,另一端接光功率计。测试时,从通气口端通入适量氢气,通过氢气检测仪检测气室内氢气的浓度,用光功率计检测透射功率的变化。

制作氢敏感元件应用最广泛的金属单质敏感材料是 Pd。Pd 膜置于氢环境中时,氢分子会吸附于 Pd 膜表面,并在 Pd 的催化作用下逐渐解离成氢原子,与 Pd 发生可逆的化学反应: $\text{Pd} + x\text{H} \rightleftharpoons \text{PdH}_x$,不同浓度的 H_2 与 Pd 膜反应后生成的 PdH_x 具有不同的折射率,从而实现对氢气的检测。由于单一 Pd 薄膜存在层错、起泡、脱落等缺陷,对氢敏感膜的研究都转向复合膜形式^[17]。因而将光纤包层侧边抛磨后,先在表面镀一层 Ag 薄膜,再在外面镀一层 Pd 膜,制作成 Ag/Pd 复合膜形式的传感探头。

复合膜的投射功率随氢气浓度的变化关系如图 7 所示,制作的单模光纤探头上复合膜透射功率与氢气浓度有很好的线性关系,从图 7 中可以看出,传感探头在通入体积分数为 4% 的氢气后,功率呈明显上升趋势,在整个量程范围约有 130 nW 的变

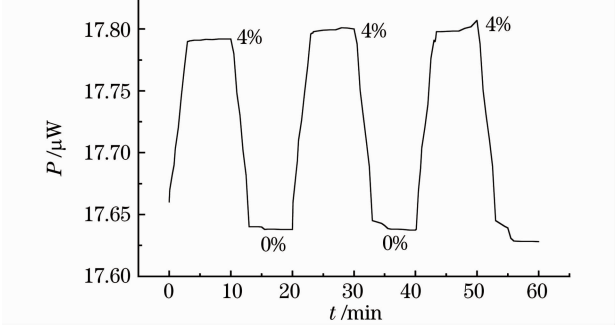


图 7 镀 Ag/Pd 复合膜透射功率随氢气浓度的变化

Fig. 7 Transmission optical power variation of simple fiber coated with Ag/Pd thin film in hydrogen with different concentrations

化。为了检测光纤探头的稳定性和重复性,对传感探头做了多次测量,反复通入/放出气体若干次仍然具有很好的稳定性。

4 结 论

通过软件数值仿真,模拟了基于光纤的 SPR 传感器的一些特性,表明 SPR 模式的有效折射率随感应区折射率增加而增大,随金属薄膜厚度增加而减小,对于实验有很好的指导意义。实验研究得出了 SPR 光纤氢气传感器的透射功率在氢气体积分数为 4% 时有达 130 nW 的变化。在实验过程中,为了使敏感膜的氢敏效应能更加有效地影响光纤特性,将激发 SPR 的 Ag 和氢敏材料 Pd 结合起来,即克服了单一 Pd 膜的不稳定性,又由 SPR 提高了其灵敏度。但是光纤的抛磨程度和抛磨面的平整均匀度以及镀膜工艺,对光纤探头都有很大的影响,在今后的工作中,需在抛磨和镀膜工艺上进行进一步的研究。

参 考 文 献

1 C. Nylander, B. Liedberg, T. Lind. Gas detection by means of surface plasmon resonance [J]. *Sensor & Actuators*, 1982, **3**: 79~88

2 Stefan Löfås, M. Magnus, I. Rönnberg *et al.*. Bioanalysis with surface plasmon resonance[J]. *Sensor & Actuators B: Chemical*, 1991, **5**(1-4): 79~84

3 A. Otto. Excitation of nonradiative surface plasmon wave in silver by the method of frustrated total reflection [J]. *Z. Physik.*, 1968, **216**(4): 398~410

4 E. Kretschmann. The determination of the optical constants of metals by excitation of surface plasmons[J]. *Z. Physik.*, 1971, **241**(4): 313~324

5 Wan Yan, Liang Dakai, Zeng Jie *et al.*. Prism surface plasmon wave sensor system based on polarizing beam splitter[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(5): 1354~1357

万 艳, 梁大开, 曾 捷 等. 基于偏振分光棱镜的表面等离子体波传感系统[J]. *光学学报*, 2010, **30**(5): 1354~1357

6 Sun Boshu, Huang Zihao, Wang Xiaoping *et al.*. Intensity-modulated surface plasmon resonance array sensor based on

polarization control[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(3): 0312003

孙博书, 黄子昊, 王晓萍 等. 偏振控制光强调制型点阵 SPR 传感器研究[J]. *光学学报*, 2011, **31**(3): 0312003

7 S. Sumida, S. Okazaki, S. Asakura *et al.*. Distributed hydrogen determination with fiber-optic sensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005, **108**(1-2): 508~514

8 Hong Xiaogang, Xu Wendong, Zhao Chengqiang *et al.*. Optimal design of surface plasmon resonance films structure[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(7): 2164~2169

洪小刚, 徐文东, 赵成强 等. 表面等离子体共振膜系结构优化设计[J]. *光学学报*, 2010, **30**(7): 2164~2169

9 Hou Changjun, Fan Xiaohua, Fan Ying *et al.*. Research progress of hydrogen sensitive materials[J]. *Electronic Components & Materials*, 2006, **25**(10): 1~5

侯长军, 范小花, 范 瑛 等. 氢敏材料的研究进展[J]. *电子元件与材料*, 2006, **25**(10): 1~5

10 J. Homola, Sindair S. Yee. Gunter Gauglitz surface plasmon resonance sensors: review [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1999, **54**(1-2): 3~15

11 Louis A. Obando. Design Manufacture and Applications of Fiber-Optical Surface Plasmon Resonance Dip-Probes[D]. Phoenix: Arizona State University, 2001

12 Chen Zhe, Cui Fei, Zeng Yingxin *et al.*. Theoretical analysis on optical propagation characteristics of side-polished fibers[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(5): 918~923

陈 哲, 崔 菲, 曾应新 等. 侧边抛磨光纤波导传输特性的理论分析[J]. *光子学报*, 2008, **37**(5): 918~923

13 Lü Zhuo, Hu Jiandong. Optimization of optical hydrogen sensing structure by genetic algorithms based on Au/Pd-coated utilizing surface plasmon resonance[J]. *Chinese Journal of Sensor and Actuators*, 2006, **19**(1): 53~56

吕 卓, 胡建东, 金/钯复合膜表面等离子共振氢敏传感器基因优化[J]. *传感器技术学报*, 2006, **19**(1): 53~56

14 Zhuang Xuye, Wu Yihui, Wang Shurong *et al.*. Optical fiber evanescent field sensor based on new type D-shaped fiber[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2008, **16**(10): 1936~1940

庄须叶, 吴一辉, 王淑荣 等. 新结构 d 形光纤消逝场传感器[J]. *光学精密工程*, 2008, **16**(10): 1936~1940

15 Xu Yanwei. Experiments and Study of Fiber Optic Evanescent-Field Hydrogen Gas Sensor [D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2006

许琰玮. 消逝场型光纤氢气传感器研究与实验[D]. 成都: 电子科技大学, 2006

16 S. M. Tripathi, A. Kumar, E. Marin *et al.*. Side-polished optical fiber grating-based refractive index sensors utilizing the pure surface plasmon polariton [J]. *J. Lightwave Technol.*, 2008, **26**(13): 1980~1985

17 Hu Jiandong, Wang Xiaoping, Wen Hongqiao *et al.*. Surface plasmon resonance hydrogen sensor by using a Au-Pd thin film transducing layer [J]. *Optical Technology*, 2004, **30**(6): 643~651

胡建东, 王晓萍, 文泓桥 等. 表面等离子共振金/钯复合膜氢敏传感器[J]. *光学技术*, 2004, **30**(6): 643~651

栏目编辑: 韩 峰