

光纤表面等离子体共振传感技术

王文华, 熊正烨, 师文庆, 黄江, 田秀云, 费贤翔, 谢玉萍

广东海洋大学电子与信息工程学院, 广东 湛江 524088

摘要 光纤表面等离子体共振(SPR)传感是光纤传感领域的研究热点之一。详细论述了光纤 SPR 传感器的各种结构和优点;分析了金属膜层的膜材料和膜层厚度、镀膜光纤长度、双层金属膜的组合和厚度比例等参数对光纤 SPR 传感器性能的影响;概述了光纤 SPR 传感器的研究进展及应用,包括多模光纤 SPR 传感器、单模光纤 SPR 传感器、光纤布拉格光栅 SPR 传感器、倾斜光纤光栅 SPR 传感器、长周期光纤光栅 SPR 传感器、多通道光纤 SPR 传感器、光子晶体光纤 SPR 传感器和纳米金属颗粒光纤 SPR 传感器;给出了光纤 SPR 传感器的研究重点与发展方向。

关键词 光纤光学; 光纤传感; 表面等离子体共振; 光纤光栅

中图分类号 TP212 文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP54.090008

Fiber-Optic Surface Plasmon Resonance Sensing Technology

Wang Wenhua, Xiong Zhengye, Shi Wenqing, Huang Jiang,
Tian Xiuyun, Fei Xianxiang, Xie Yuping

*School of Electronics and Information Engineering, Guangdong Ocean University,
Zhanjiang, Guangdong 524088, China*

Abstract Fiber-optic surface plasmon resonance (SPR) sensing is one of the research focuses in fiber-optic sensing filed. Various structures and merits of fiber-optic SPR sensors are discussed in detail, and influences of material and thickness of the metal film, the length of the coated optical fiber, the combination and the thickness ratio of double-layer metal film on the performance of fiber-optic SPR sensors are analyzed. Research progresses and applications of fiber-optic SPR sensors are summarized, including multi-mode fiber-optic SPR sensors, single-mode fiber-optic SPR sensors, fiber Bragg grating SPR sensors, tilt fiber grating SPR sensors, long-period fiber grating SPR sensors, multi-channel fiber-optic SPR sensors, photonic crystal fiber-optic SPR sensors and nano-metal-particle fiber-optic SPR sensors. Research emphasis and development direction of fiber-optic SPR sensors are given.

Key words fiber optics; fiber-optic sensing; surface plasmon resonance; fiber grating

OCIS codes 060.2310; 060.2370

1 引言

表面等离子体共振(SPR)是一种物理光学现象,当光在介质分界面发生全内反射时,界面附近的倏逝波可在金属介质表面激发表面等离子体波,在一定条件下倏逝波与表面等离子体波发生共振,入射光的能量耦合到表面等离子体波中,导致反射光能量下降,从而在反射光谱上出现共振峰。SPR 对金属表面介质折射率的变化非常敏感,因此各种类型的 SPR 传感器被研制出来,且应用前景广阔。1902 年 Wood^[1]报道了 SPR 现象,然而当时并未引起研究人员的关注。直到 1959 年,研究人员发现 SPR 的产生必然与金属介质有关^[2]。1960 年 Stern 等^[3]针对 SPR 现象,提出了表面等离子体波(SPW)的概念。1968 年 Otto^[4]根据 SPR 的激发条件设计了棱镜耦合方式的 Otto 模型;同年,Kretschmann 等^[5]利用棱镜和金属膜在全反射面实现

收稿日期: 2017-03-17; 收到修改稿日期: 2017-05-02

基金项目: 广东省科技计划(2015A030401094)、广东海洋大学自然科学基金(C16398)、广东海洋大学优秀青年骨干教师项目(hdyq2017005)

作者简介: 王文华(1976—),男,硕士,副教授,主要从事光纤传感技术等方面的研究。E-mail: suonawangwh@163.com

了棱镜耦合方式的 Kretschmann 模型,金属膜的厚度为 10~100 nm。上述两种棱镜模型为 SPR 传感器的研究与发展提供了基础,研究人员在 Kretschmann 模型的基础上进行了大量的改进实验。1982 年 Nylander 等^[6]将 SPR 原理应用于传感领域,并提出了用于气体检测的 SPR 传感器。此后,关于 SPR 传感技术的研究不断被报道出来^[7-10]。随着 SPR 传感技术研究的深入,1990 年瑞典 Biacore A B 公司研发出首台棱镜型商用 SPR 生物传感器。然而,棱镜型 SPR 传感器中光学部件的体积较大,仪器和试剂盒的价格非常昂贵,仪器的机械结构对信号的影响较大,需要较大体积的机械角度转台等部件,无法实现遥测。因此,基于光纤技术的优越性,SPR 传感与光纤技术的结合引起了研究人员的极大兴趣。1990 年 Villuendas 等^[11]提出运用光纤结构实现 SPR 传感的思想。1993 年 Jorgenson 等^[12]将 SPR 原理应用于光纤传感装置,利用光纤纤芯与包层分界面的全反射代替棱镜全反射面来激发 SPR 现象,以纤芯作为基体完成了波长调制的 SPR 传感技术,实现了光纤 SPR 传感器,同时提出了在线传输型和终端反射型光纤 SPR 传感器。相对于棱镜型 SPR 传感器,光纤 SPR 传感器具有体积小、成本低和实时遥测等优点,克服了传统 SPR 传感技术的局限,同时又具备光纤传感技术的耐腐蚀、耐高温、抗电磁干扰、无源、易绕曲以及对 SPR 效应高灵敏(如光纤 SPR 传感的折射率分辨率为 1×10^{-6} RIU)等特点。此后,光纤 SPR 传感技术得到了广泛研究,发展迅速^[13-14]。

本文论述了光纤 SPR 传感器的结构和优点,分析了膜层参数等对光纤 SPR 传感器性能的影响,总结了近年来国内外研究人员在光纤 SPR 传感技术方面的研究进展。

2 光纤 SPR 传感器的结构与优点

2.1 光纤 SPR 传感器的工作原理和结构

光纤 SPR 传感器的基本工作原理与棱镜型 SPR 传感器类似,只是将棱镜替换为光纤,在光纤与金属膜界面激发倏逝波,然后由倏逝波在金属膜与电介质分界面激发 SPW。共振条件由入射光的入射角和波长、金属膜和电介质的介电常数、光纤参数以及探针的几何结构等决定。由于纤芯与包层分界面的入射角不可控,光纤 SPR 传感器通常采用波长调制,满足共振条件时在特定波长处出现损耗峰,该波长称为共振波长,共振波长的值取决于电介质的折射率,如果电介质的折射率 n_s 的变化量为 Δn ,则共振波长的偏移量为 $\Delta \lambda$,如图 1 所示^[15],其灵敏度可表示为^[16]

$$S = \frac{\Delta \lambda}{\Delta n} \quad (1)$$

棱镜型 SPR 传感器采用角度调制时必须采用单色光源,而光纤 SPR 传感器采用角度调制时可采用宽谱白光光源^[12]或可调谐激光器。

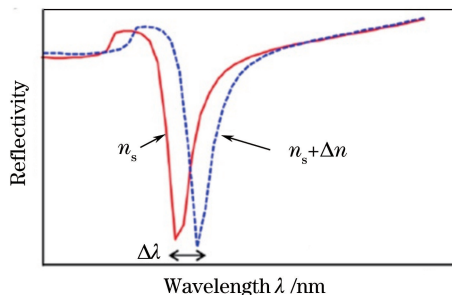


图 1 SPR 传感器共振波长随环境折射率的变化^[15]

Fig. 1 Variation in resonance wavelength of SPR sensor with environment refractive index^[15]

图 2 所示为 Jorgenson 等^[12]提出的在线传输型和终端反射型光纤 SPR 传感器,是早期常用的两种结构。图 2(a)所示的在线传输型光纤 SPR 传感器是在侧面去除光纤涂覆层和包层后,镀上一层厚度为纳米量级的金属膜,镀膜区域作为传感芯片,将白光光源入射到光纤,纤芯内传输的光信号与纤芯表层金属膜相互作用。当不同折射率的液体与传感芯片接触时,SPR 传感器的共振波长就会发生变化,通过检测波长的变化并对信号进行处理,可实现液体浓度的测量。这种结构需要将光纤的包层除去,因此给光纤 SPR 传感器的制作带来一定的难度,并且对光纤有一定的损伤。图 2(b)所示的终端反射型光纤 SPR 传感器是在光纤

的一端镀上一层厚度为数百纳米的金属膜,以反射光信号,并将此端面附近(约 5 mm)的包层除去,然后镀上厚度为数十纳米甚至数百纳米的金属薄膜。由于端面金属膜的反射,光信号两次通过此 SPR 传感部位,发生两次共振(正反向各一次),由检测端对共振光谱信号进行检测。为了对光纤 SPR 传感器的测量范围进行调谐,可以在金属膜表面沉积一层覆盖层。此外,在金属膜表面可以制备一层生物敏感膜或化学敏感膜以改变共振光谱信号,因此可利用 SPR 传感器实现更多环境参数的检测。

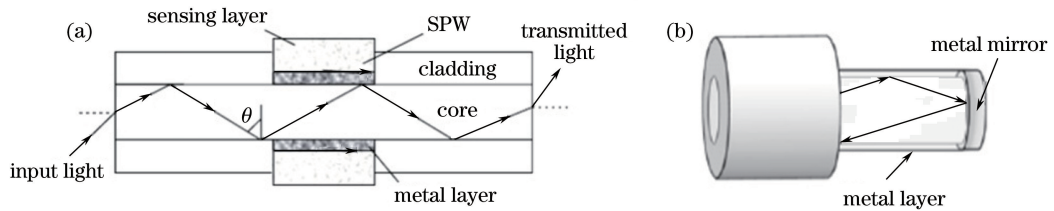


图 2 光纤 SPR 传感器的早期结构^[12]。(a)在线传输型;(b)终端反射型

Fig. 2 Early structures of fiber-optic SPR sensors^[12]. (a) On-line transmission type; (b) end-reflection type

随着光纤 SPR 传感技术的发展,各种结构的光纤 SPR 传感器被提出,包括锥形[图 3(a)]^[17]、倾斜光纤尖形[图 3(b)]、侧面抛磨结构的 D 型[图 3(c)]^[18]、U 型光纤[图 3(d)]^[19]、基于纤芯失配的异质纤芯结构^[20],以及光纤布拉格光栅(FBG)[图 3(e)]、倾斜光纤光栅(TFBG)[图 3(f)]、长周期光纤光栅(LPG)[图 3(g)]等光纤 SPR 传感器^[21]。

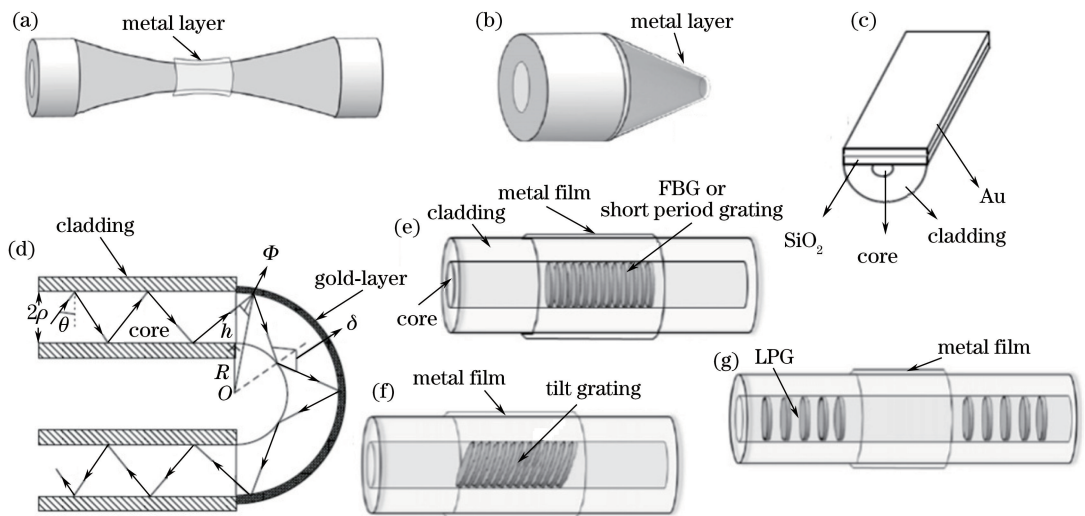


图 3 各种结构的光纤 SPR 传感器^[17-21]。(a)锥形;(b)倾斜光纤尖形;(c)侧面抛磨结构的 D 型;

(d) U 型光纤;(e) FBG;(f) TFBG;(g) LPG

Fig. 3 Various structures of fiber-optic SPR sensors^[17-21]. (a) Taper; (b) tilt fiber apiciform;

(c) D type with side-polishing structure; (d) U-type fiber; (e) FBG; (f) TFBG; (g) LPG

2.2 光纤 SPR 传感器的优点

SPR 对环境折射率的变化非常敏感,在生物学、医学、食品安全和石油化工等领域得到了快速发展。光纤传感技术凭借其独特的优点在各个领域受到越来越广泛的青睐,SPR 与光纤传感技术的结合使光纤 SPR 传感技术在传感领域具有很大的优越性,主要表现在以下几个方面:

1) 体积小。SPR 传感器的敏感区被限制在光纤纤芯内,尺寸在微米量级,SPR 依赖的金属膜厚度只有几纳米至百纳米,而且无需传统 SPR 传感器所需的角转台和步进电机等大尺寸部件,因此光纤 SPR 传感器(传感芯片)的体积非常小巧,尤其是在流体环境测量时,对流体的流量和流速等基本无影响。

2) 抗电磁干扰、耐腐蚀、耐高温且无源。光纤 SPR 传感器属于光纤传感器的一种,具备光纤传感的所有优点,适用于各种恶劣环境。

3) 在线遥测。光纤本身损耗极小,适用于信号的长距离传输,因此光纤 SPR 传感器非常容易实现在线

遥测,满足快速、实时测量的需求。

4) 易实现分布式或准分布式的测量,满足各种环境的监测需求。

5) 特异识别功能。光纤 SPR 传感器可以根据实际检测需求在金属膜表面涂敷各种敏感膜,从而实现了对蛋白等的特异识别。

6) 灵敏度极高。光纤 SPR 传感的折射率分辨率为 1×10^{-6} RIU。随着光纤 SPR 传感研究的深入,灵敏度还可以进一步提高。

7) 响应时间短。光纤 SPR 传感器的响应时间比传统传感器快 3 倍以上,实际速度取决于解调系统。

8) 无需标记。化学生物传感是光纤 SPR 传感的重要应用之一,通常需要放射性物质或酶类等才能实现参数检测,但这会造成待检媒质受到污染,并使其活性受到影响,而且检测过程繁杂。而光纤 SPR 传感器检测时无需标记样品,避免了上述问题。

9) 金属纳米颗粒 SPR 传感器具有 SPR 效应和表面增强拉曼散射(SERS)效应,用于生物领域的分析物检测可以达到单分子水平^[21-22]。

在 SPR 传感技术的发展过程中,除了棱镜型和光纤型 SPR 传感器外,波导型 SPR 传感器也备受关注。波导型 SPR 传感器大多采用平面结构,将利用微电子技术领域成熟的制作工艺在硅片、其他集成光学基底或聚合物上制备的光波导作为耦合通道,可使波导型 SPR 传感器实现超微型化、高集成度和低成本,并且易与其他半导体光电器件实现集成,在平面集成器件方面具有很好的应用前景。然而,已报道的波导型 SPR 传感器的灵敏度不高,检测范围也比较窄,无法实现遥测。

3 金属膜层对光纤 SPR 传感器性能的影响

金属膜层对光纤 SPR 传感器的灵敏度、测量范围等参数有很大的影响。光纤 SPR 传感器常用的金属膜材料是金和银,由于倏逝波的穿透深度通常为 $100 \sim 200$ nm^[23],因此为了有效利用 SPR 效应对环境参数(如折射率等)进行测量时,膜层厚度必须小于 200 nm。

金属膜介电常数的虚部决定了 SPR 共振谱的宽度,虚部越大则共振谱宽度越窄;金属膜介电常数的实部决定了共振波长的漂移量,实部越大则共振波长的漂移量越大。由于金的介电常数的实部比银的大,所以采用金膜时传感器的共振波长对环境折射率的变化更敏感;由于银的介电常数的虚部比金的大,所以采用银膜时 SPR 效应具有更窄的共振谱宽度,从而具有更高的精度和信噪比(SNR)。然而,银在空气或水中容易被氧化,所以银膜的稳定性相对差一些。因此,利用银膜实现 SPR 效应时通常会对其进行改进处理,如镀双层金属膜^[24],即在银膜外面包覆一层稳定性较好的金属膜,称之为覆盖层,常采用的覆盖层是金膜,也可采用二氧化硅(SiO_2)或五氧化二钽(Ta_2O_5),覆盖层会影响共振波长和环境折射率的测量范围^[25]。图 4 所示为金银双层金属膜光纤 SPR 传感器的 SNR 和灵敏度随银膜厚度百分比的变化趋势^[24],结果与金、银膜 SPR 共振光谱的特征相符,共振波长的变化既有金膜的高灵敏度特征又有银膜的窄共振光谱特征。

除金和银之外,铜、铝等其他金属材料也可作为金属膜材料。但采用铜膜激发 SPR 效应时也会出现氧化现象,因此需要对铜膜进行保护处理。文献^[26]研究了不同金、银、铜、铝组合的金属膜光纤 SPR 传感器

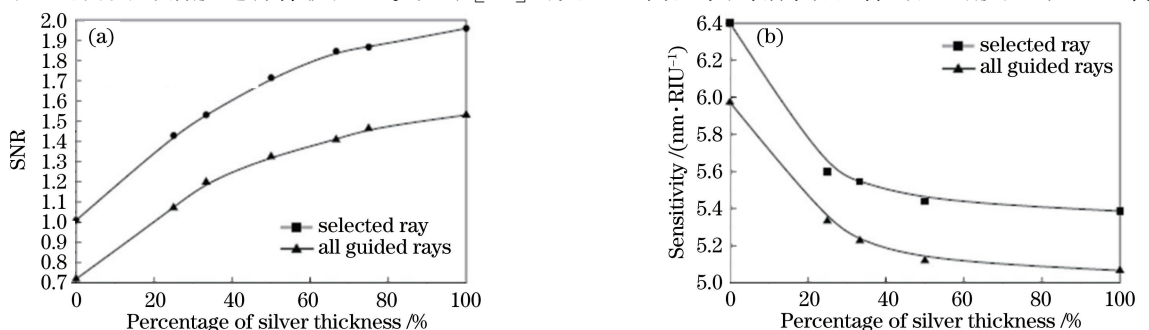


图 4 双层金属 SPR 传感器的(a) SNR 和(b)灵敏度随银膜厚度百分比的变化^[24]

Fig. 4 Variations in (a) SNR and (b) sensitivity of double-layer metal SPR sensor with percentage of silver thickness^[24]

的灵敏度和 SNR 随内层膜厚度比例的变化,如图 5 所示。由图 5(a)可以看出:在各种双层金属膜的厚度比例中,铜-铝组合的金属膜光纤 SPR 传感器的灵敏度是最小的;当组合中有金且内层膜较薄时,银-金、铜-金组合的金属膜光纤 SPR 传感器具有较高的灵敏度;当内层膜较厚时,在所有组合中,银-铝组合的金属膜光纤 SPR 传感器具有最大的灵敏度,可实现高灵敏检测。由图 5(b)可以看出:铜-铝组合的金属膜光纤 SPR 传感器具有较高的 SNR,而银-铝组合的金属膜光纤 SPR 传感器的 SNR 最小,因此采用一层薄铜膜作为内层膜和一层较厚的铝膜作为覆盖层,可以实现高 SNR 检测。此外,文献[26]指出采用双层金属膜可以同时获得高 SNR 和高灵敏度。采用金-铬组合的金属膜也有被报道^[20,27-28],其中内层膜为非常薄的铬膜,铬膜可使共振峰波长出现在适宜的波长范围内。在光纤表面通过化学固定法制作纳米颗粒膜也是激发 SPR 效应的有效方法,可以获得性能更优的光纤 SPR 传感器^[29-30],但需要考虑纳米颗粒的尺寸和形状等参数。

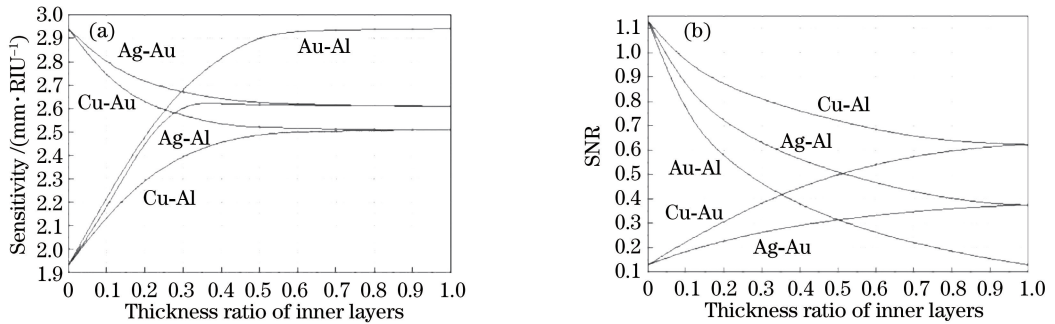


图 5 不同组合金属膜光纤 SPR 传感器的(a)灵敏度和(b) SNR 随内层膜厚度比例的变化^[26]

Fig. 5 Variations in (a) sensitivity and (b) SNR of fiber-optic SPR sensors with thickness ratio of inner layers for different combined metal films^[26]

金属膜的厚度也是影响光纤 SPR 传感器性能的关键参数之一,为了改进传感器的性能,优化金属膜的厚度是非常必要的,文献[31]研究了金属膜厚度对传感器灵敏度的影响,如图 6 所示,其中 a、b、c、d 4 条曲线分别代表厚度为 28,50,60,73 nm 的银膜对应的传感器灵敏度。镀膜的光纤长度(传感区长度)也是需要考量的参数之一,当镀膜的光纤太长时,穿透到金属膜的光信号能量将会增加,从而导致能量被吸收、共振谱峰降低,进而使传感器的灵敏度也降低^[32]。对于光纤 SPR 传感器,其理论研究通常基于射线光线法,利用子午面内的光线轨迹进行推导时,不用考虑非子午面内斜光线的情况。但是光信号在光纤纤芯传输时必然存在斜光线,所以全面的理论研究需要考虑斜光线的情况。然而,实际中考虑斜光线的结果与只考虑子午面内光线的结果是一样的。对于常用的金膜和银膜,当考虑斜光线时,金膜的灵敏度高,而银膜的 SNR 高^[32]。

金膜和银膜是激发 SPW 的常用金属材料,其共振波长在可见光或小于 1 μm 的近红外波段,根据垂直于金属界面的传输常数,波长为 543 nm 和 633 nm 时 SPW 在金-空气和银-空气界面的穿透深度如表 1 所示^[33]。

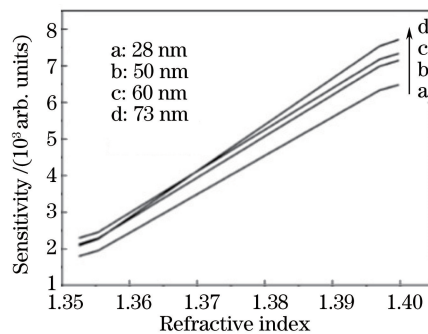


图 6 不同金属膜厚度下 SPR 传感器灵敏度的变化^[31]

Fig. 6 Variation in sensitivity of SPR sensors with different metal film thicknesses^[31]

表 1 SPW 的穿透深度^[33]
Table 1 Penetration depth of SPW^[33]

nm

Wavelength	Penetration depth	
	Gold-air	Silver-air
543	26.67	23.08
633	26.76	23.12

4 光纤 SPR 传感器的研究进展及应用

自 1993 年光纤 SPR 传感被提出以来,研究人员逐步开展了深入的研究。Obando 等^[34]提出了不同形状终端锥面的反射光纤 SPR 传感器,将多模光纤末端长度为 0.5 cm 的涂敷层除去后,将裸露的光纤抛光成不同的锥面,随后依次在锥面上镀上厚度为 1 nm 的铬(Cr)和 50 nm 的金(Au),得到了在适宜波长范围内的共振峰波长。此外,多种 D 型结构的多模光纤 SPR 传感器也被提出,以实现高灵敏度的测量。然而,多模光纤的数值孔径大,对同一调制波长而言,多个角度的纤芯模式都满足共振条件,造成共振峰较宽,因此传感器的灵敏度和测量精度比较低。相对于 Kretschmann 棱镜型 SPR 传感器,多模光纤 SPR 传感器的共振峰宽度和 SNR 都比较低^[14]。然而,多模光纤由于数值孔径大、传光能力强且可以获得高 SNR,因此多模光纤 SPR 传感器的输出信号比较容易被探测到^[35-36]。

为避免多模光纤 SPR 传感器的不足,可采用单模光纤实现 SPR 效应,理论上可以提高光纤 SPR 传感器的灵敏度和测量精度。Diez 等^[37]提出了一种在线传输型单模光纤 SPR 传感器,除去单模光纤的涂敷层后,将其拉制成几厘米长的锥形,随后在锥形光纤表面蒸镀一层金膜,同时以白光光源注入到光纤,进行波长和强度调制的实验研究。锥形光纤 SPR 传感器也成为研究热点^[17]。类似于多模光纤,D 型或终端反射型等结构的单模光纤 SPR 传感器也被报道,Slavík 等^[38-39]设计了一种弧形凹槽的夹具,将单模光纤的涂敷层除去后进行打磨,将光纤抛光至几乎接近纤芯,随后采用真空镀膜的方法在打磨抛光的位置镀上一层金膜,利用该单模光纤 SPR 传感器对样品的折射率进行了测量实验。对于侧面打磨抛光的 D 型光纤 SPR 传感器,其结构破坏了光纤本身的圆柱对称性,而理论计算通常基于对称模型,因此 D 型光纤 SPR 传感器较难得到精确的理论计算结果。然而,无论是单模还是多模光纤 SPR 传感技术,采用非光纤端面法的 SPR 传感器的加工工艺都比较复杂,而且光纤 SPR 芯片的加工使光纤变得脆弱,一定程度上影响了传感器的稳定性,破坏了传感系统的稳定性,不利于光纤 SPR 传感器的应用。

对于光纤光栅结构的光纤 SPR 传感器,利用光纤光栅将纤芯模式泄漏为包层模式,进而借助包层模式激发金属膜表面的 SPR 信号,避免了光纤 SPR 传感器制作过程中对光纤包层的破坏,并且可以通过改变光纤光栅的周期对共振波长进行控制。Nemova 等^[40]理论分析了 FBG 的 SPR 效应。Spackov 等^[41]提出了单模 FBG 的 SPR 传感结构,他们在光栅区域的包层表面蒸镀了一层金膜,一定程度上提高了传感器的灵敏度,对液体环境的测量分辨率可达 5×10^{-6} RIU。然而,FBG 的谱线宽度较窄,不能有效地将纤芯模式耦合到包层模式,对 SPR 的激发不利,因此需要设计一些特殊结构的 FBG 以有效激发 SPR 信号。2007 年 Yanina 等^[42]提出并设计了一种 TFBG,利用 TFBG 将单模光纤纤芯模式的能量耦合到包层模式,包层模式在所镀金属膜表面激发 SPR,利用此 SPR 信号进行了 DNA 分子的检测实验。Allsop 等^[43-44]提出一种红外波段的 SPR 传感器,在单模光纤中写入 TFBG,其光栅平面与光纤轴线的倾角为 $1^\circ \sim 10^\circ$; 传导模被散射为包层模和辐射模,可在 1200~1700 nm 波段内满足相位匹配条件,发生共振耦合,实现高灵敏度且测量范围为 1.34~1.37 的折射率测量。然而,TFBG 的透射光谱的带宽仍比较窄,不利于 SPR 传感器工作波长的定位,而且灵敏度也有一定程度的下降。因此,针对 FBG 型光纤 SPR 传感器的不足,LPG 受到了研究人员的关注。He 等^[45]提出利用 LPG 的特性激发表面等离子体波,并对 LPG 结构 SPR 传感器的原理进行了深入的理论分析。随后,Tang 等^[46]在 LPG 镀膜基础上设计并制作了基于自组装金颗粒法的 SPR 传感器,其对折射率变化的测量灵敏度高达 $23.45 \text{ nm} \cdot \text{RIU}^{-1}$,高于同类型的 LPG-SPR 传感器的灵敏度;同时对二硝基苯酚溶液的浓度进行了测量实验,得到的浓度检测极限为 $1.4 \times 10^{-7} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。2013 年 He^[47]提出了一种折射率灵敏度达 $2.7 \times 10^4 \text{ nm} \cdot \text{RIU}^{-1}$ 的 LPG-SPR 光纤传感

器,同时结合有限元法和本征模展开法提出了一种适用于 LPG-SPR 传感器的数值仿真分析方法。Coelho 等^[48]提出了一种用于 DNA 适体筛选的护理点诊断的 LPG-SPR 传感器,在光纤表面依次镀上厚度为 100 nm 的二氧化钛(TiO_2)膜和 16 nm 的金膜,以获得所需的共振波长。同时,为了改善光纤的黏性,在其表面镀厚度为 2 nm 的铬膜。

为实现多参量检测,多通道光纤 SPR 传感器被提出。Yuan 等^[49-50]通过改变金属膜(金膜和银膜)厚度,实现了双参量传感,通过理论分析及生物实验证明了多参量检测结构的可行性。实际上,由于光纤光栅的内在特性,光纤光栅 SPR 传感器更适用于多参量传感检测,多参量传感的实现只需将多个不同周期的光纤光栅进行级联^[51-52]。Špačková 等^[51]提出多通道光纤光栅 SPR 传感器,利用单模光纤、金膜和不同周期的 FBG 构成传感结构,通过包层模式与表面等离子体之间的耦合,折射率的测量灵敏度可达 $5 \times 10^{-6} \text{ nm} \cdot \text{RIU}^{-1}$ 。2005 年 Peng 等^[53]设计了一种双通道光纤 SPR 传感器,利用两个通道分别测量不同位置液体的折射率或其他参数的变化,其中一个通道的数据作为参考信号,实现了 8.889×10^{-5} 的折射率变化测量以及 $0.133 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度测量。文献^[53]表明光纤 SPR 传感器既可以对折射率(或浓度)进行测量,也可以实现环境温度的测量。Weng 等^[54]提出了一种双包层 D 型光纤 SPR 传感器,在 D 型光纤端面镀厚度为 47 nm 的金膜,实现了 $-3.635 \text{ nm} \cdot \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 的温度测量灵敏度,在环境温度测量方面提供了一种较好的光纤 SPR 传感方案。曾捷等^[55]提出了一种基于波分复用原理的准分布式光纤 SPR 传感器,该传感器不是基于光纤光栅,而是在同一位置利用多层调制膜(不同材料和不同厚度的金属膜)对蒸镀不同调制层的 SPR 传感器进行了研究,在一个 SPR 区域获得了两个共振光谱。利用光纤 SPR 传感器分布式的特点,在非均匀介质环境中进行测量^[56]。

由于光纤 SPR 传感器的优越性,基于光纤 SPR 的相关研究不断被报道^[14,57-60],如光子晶体光纤 SPR 传感器^[61]等。蜂窝状空气孔光子晶体光纤 SPR 传感器的折射率灵敏度为 $1.4 \times 10^4 \text{ nm} \cdot \text{RIU}^{-1}$,分辨率为 $7.2 \times 10^{-6} \text{ RIU}$,为更高性能的光纤 SPR 传感器提供了解决方案^[62]。2016 年 Rifat 等^[63]提出了一种高灵敏度的多芯扁平光纤 SPR 传感器,在光纤表面镀上 TiO_2 膜和金膜,其平均灵敏度在 1.460~1.485 的折射率范围内可达 $9600 \text{ nm} \cdot \text{RIU}^{-1}$,在 1.470~1.475 的折射率范围内最大灵敏度高达 $2.3 \times 10^4 \text{ nm} \cdot \text{RIU}^{-1}$,分辨率为 $4.35 \times 10^{-6} \text{ RIU}$ 。近年来,LPG-SPR 传感器因其优越性而备受关注,Li 等^[64]提出了一种基于光敏包层的长周期光纤光栅 SPR 传感器,如图 7 所示,与传统 LPG-SPR 不同的是,该 SPR 模式是有效折射率接近于环境折射率的高阶电磁场模式,对环境折射率变化的灵敏度高达 $4900 \text{ nm} \cdot \text{RIU}^{-1}$,分辨率为 $2.04 \times 10^{-6} \text{ RIU}$ 。同年,该课题组提出了另一种 LPG-SPR 传感器^[65],光信号同时入射至光纤纤芯和包层,并且采用全矢量复耦合模理论分析了其传感特性,在 1.33~1.36 的折射率变化范围内,其平均灵敏度和局部灵敏度分别达到 $4757.6 \text{ nm} \cdot \text{RIU}^{-1}$ 和 $6000 \text{ nm} \cdot \text{RIU}^{-1}$ 。Wei 等^[66]提出了一种基于石墨烯的 LPG-SPR 高灵敏气体传感器,如图 8 所示,长周期光纤光栅的周期为 $600 \text{ } \mu\text{m}$,长度为 1.5 cm,在光栅区域的包层上镀

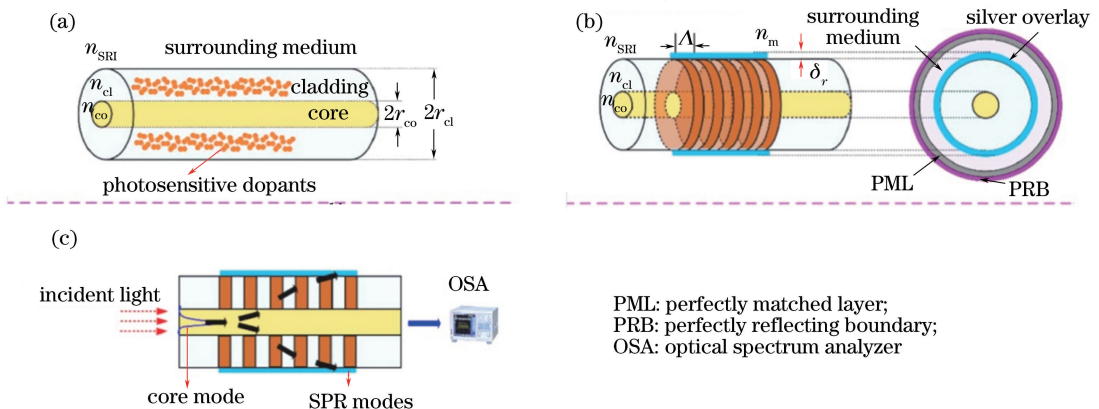


图 7 光敏包层的 LPG-SPR 传感器。(a)包层内有光敏材料的光纤;(b)镀银膜的 LPFG 结构;(c)LPFG 的工作原理^[64]

Fig. 7 LPG-SPR sensor based on photosensitive cladding. (a) Optical fiber doped with photosensitive materials within fiber cladding; (b) structure of the LPFG coated with silver overlay; (c) operation principle of LPFG^[64]

厚度为 50 nm 的银膜,然后覆盖单层石墨烯。石墨烯用于增强倏逝场的强度,以提高表面等离子体波与分子之间的相互作用,其灵敏度分别是传统 LPG 传感器和镀银 LPG-SPR 传感器的 2.96 倍和 1.31 倍,为高灵敏度气体传感检测提供了一种较好的方案。

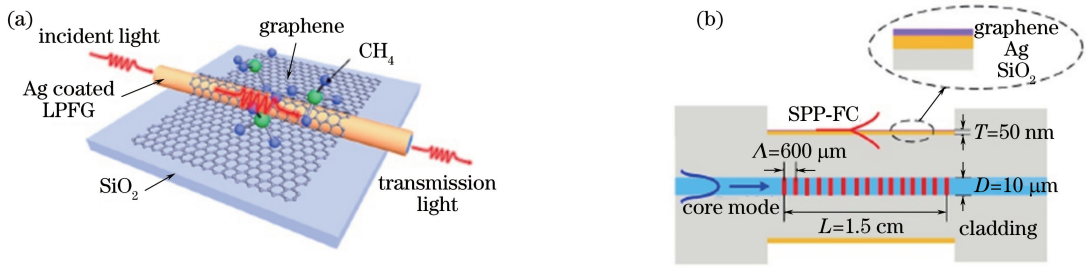


图 8 基于石墨烯的 LPG-SPR 气体传感器^[66]。(a)结构示意图;(b)纵截面

Fig. 8 Graphene-based LPG-SPR gas sensor^[66]. (a) Structural diagram; (b) longitudinal section

5 结束语

随着光源、光纤传感技术、信号检测的迅速发展以及对倏逝波研究的深入,光纤技术与 SPR 技术的结合使光纤 SPR 传感技术在生物与化学传感、食品安全检测、环境监测和医药监测等领域具有很大的优越性,且应用前景广阔。目前,光纤 SPR 传感器的金属膜层的镀膜效率和膜厚均匀性是需要重点解决的问题。研究重点集中在新型 SPR 的检测方法和传感机理,以及具有快速响应、多通道传感、高灵敏度、高分辨率、结构简单、小型化、低成本和便于携带等特点的智能传感器。

参 考 文 献

- [1] Wood R W. On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum[C]. Proceedings of the Physical Society of London, 1902, 18(1): 269-275.
- [2] Powell C J, Swan J B. Origin of the characteristic electron energy losses in aluminum[J]. Physical Review, 1959, 115(4): 869-875.
- [3] Stern E A, Ferrell R A. Surface plasma oscillations of a degenerate electron gas[J]. Physical Review, 1960, 120(1): 130-136.
- [4] Otto A. Excitation of surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection[J]. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 1968, 216(4): 398-410.
- [5] Kretschmann E, Raether H. Radiative decay of non-radiative surface plasmons excited by light[J]. Zeitschrift für Naturforschung A, 1968, 23(12): 2135-2136.
- [6] Nylander C, Bo L, Lind T. Gas detection by means of surface plasmon resonance[J]. Sensors and Actuators, 1982, 3: 79-88.
- [7] Song Xiao, Zhao Xuewei, Hong Ruijin, *et al.* Fabrication and the surface plasmon resonance properties of Al/Al₂O₃ composite films[J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(12): 1231001.
宋 晓, 赵雪薇, 洪瑞金, 等. Al/Al₂O₃ 复合薄膜的制备及表面等离子体共振性能研究[J]. 光学学报, 2015, 35(12): 1231001.
- [8] Chen Qianghua, Liu Jinghai, Luo Huifu, *et al.* Refractive index measurement system of liquid based on surface plasmon resonance[J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(5): 0512002.
陈强华, 刘景海, 罗会甫, 等. 一种基于表面等离子共振的液体折射率测量系统[J]. 光学学报, 2015, 35(5): 0512002.
- [9] Qi Pan, Ma Xiao, Zhang Zibang, *et al.* Research on anti-noise-interference method of angle scanning surface plasmon resonance sensor[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015, 52(5): 052401.
齐 攀, 马 骁, 张子邦, 等. 角度扫描型表面等离子体共振传感器抗噪声干扰的方法研究[J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(5): 052401.
- [10] Shen Fafu, Cui Jie, Sun Nanling, *et al.* Transmission spectrum modulator based on metallic nanowire gratings[J].

Laser & Optoelectronics Progress, 2016, 53(4): 043301.

沈发付, 崔杰, 孙楠凌, 等. 基于纳米金属光栅的透射光谱调制器[J]. 激光与光电子学进展, 2016, 53(4): 043301.

- [11] Villuendas F, Pelayo J. Optical fiber device for chemical sensing based on surface plasmon excitation[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 1990, 423(1/2/3): 1142-1145.
- [12] Jorgenson R C, Yee S S. A fiber-optic chemical sensor based on surface plasmon resonance[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 1993, 12(3): 213-220.
- [13] Homola J, Yee S S, Gauglitz G. Surface plasmon resonance sensors: Review[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 1999, 54(1/2): 3-15.
- [14] Roh S, Chung T, Lee B. Overview of the characteristics of micro- and nano-structured surface plasmon resonance fiber sensors[J]. Sensors, 2011, 11(2): 1565-1588.
- [15] Gupta B D, Verma R K. Surface plasmon resonance-based fiber optic sensors: Principle, probe designs, and some applications[J]. Journal of Sensors, 2009, 2009(2): 979761.
- [16] Sharma A K, Gupta B D. Comparison of performance parameters of conventional and nano-plasmonic fiber optic sensors[J]. Plasmonics, 2007, 2(2): 51-54.
- [17] Kim Y C, Peng W, Baneiji S, *et al.* Tapered fiber optic surface plasmon resonance sensor for analyses of vapor and liquid phases[J]. Optics Letters, 2005, 30(17): 2218-2220.
- [18] Lin H Y, Tsai W H, Tsao Y C. *et al.* Side-polished multimode fiber biosensor based on surface plasmon resonance with halogen light[J]. Applied Optics, 2007, 46(5): 800-806.
- [19] Verma R K, Gupta B D. Theoretical modeling of a bi-dimensional U-shaped surface plasmon resonance based fibre optic sensor for sensitivity enhancement[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2008, 41(9): 0951061.
- [20] Iga M, Seki A, Watanabe K. Gold thickness dependence of SPR-based hetero-core structured optical fiber sensor[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2005, 106(1): 363-368.
- [21] Malinsky M D, Kelly K L, Schatz G C, *et al.* Chain length dependence and sensing capabilities of the localized surface plasmon resonance of silver nano-particles chemically modified with alkanethiol self-assembled monolayers[J]. Journal of the American Chemical Society, 2001, 123(7): 1471-1482.
- [22] Zhang Y, Gu C, Schwartzberg A M, *et al.* Surface-enhanced Raman scattering sensor based on D-shaped fiber[J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(12): 123105.
- [23] Wang Kemin. Theory and method of photochemical sensor[M]. Changsha: Hunan Education Press, 1995.
王柯敏. 光化学传感器理论与方法[M]. 长沙: 湖南教育出版社, 1995.
- [24] Sharma A K, Gupta B D. On the performance of different bimetallic combinations in surface plasmon resonance based fiber optic sensors[J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101(9): 093111.
- [25] Zeng J, Liang D K. Application of fiber optic surface plasmon resonance sensor for measuring liquid refractive index[J]. Journal of Intelligent Material Systems & Structures, 2006, 17(8/9): 787-791.
- [26] Verma R K, Sharma A K, Gupta B D. Surface plasmon resonance based tapered fiber optic sensor with different taper profiles[J]. Optics Communications, 2008, 281(6): 1486-1491.
- [27] Bender W J H, Dessey R E, Miller M S, *et al.* Feasibility of a chemical microsensor based on surface plasmon resonance on fiber optics modified by multilayer vapor deposition[J]. Analytical Chemistry, 1994, 66(7): 963-970.
- [28] Weiss M N, Srivastava R, Groger H. Experimental investigation of a surface plasmon-based integrated-optic humidity sensor[J]. Electronics Letters, 1996, 32(9): 842-843.
- [29] Link S, Wang Z L, El-Sayed M A. Alloy formation of gold-silver nanoparticles and the dependence of the plasmon absorption on their composition[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1999, 103(18): 3529-3533.
- [30] Cheng C S, Chen Y Q, Lu C J. Organic vapour sensing using localized surface plasmon resonance spectrum of metallic nanoparticles self assemble monolayer[J]. Talanta, 2007, 73(2): 358-365.
- [31] Balaa K, Kanso M, Cuenot S, *et al.* Experimental realization and numerical simulation of wavelength-modulated fibre optic sensor based on surface plasmon resonance[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2007, 126(1): 198-203.
- [32] Dwivedi Y S, Sharma A K, Gupta B D. Influence of skew rays on the sensitivity and signal-to-noise ratio of a fiber-optic surface-plasmon-resonance sensor: A theoretical study[J]. Applied Optics, 2007, 46(21): 4563-4569.

- [33] Srivastava S K. Fiber optic plasmonic sensors: Past, present and future[J]. The Open Optics Journal, 2013, 7(1): 58-83.
- [34] Obando L A, Booksh K S. Tuning dynamic range and sensitivity of white-light, multimode, fiber-optic surface plasmon resonance sensors[J]. Analytical Chemistry, 1999, 71(22): 5116-5122.
- [35] Suzuki H, Sugimoto M, Matsui Y, *et al.* Effects of gold film thickness on spectrum profile and sensitivity of a multimode-optical-fiber SPR sensor[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2008, 132(1): 26-33.
- [36] Roh S, Kim H, Lee B. A comparative analysis of surface plasmon resonance fiber sensor with symmetric and asymmetric metal coating by three-dimensional ray-tracing[C]. SPIE, 2010, 7781: 778111.
- [37] Díez A, Andrés M V, Cruz J L. In-line fiber-optic sensors based on the excitation of surface plasma modes in metal-coated tapered fibers[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2001, 73(2/3): 95-99.
- [38] Slavik R, Homola J, Ctyroky J, *et al.* Novel spectral fiber optic sensor based on surface plasmon resonance[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2001, 74(1/2/3): 106-111.
- [39] Slavik R, Homola J, Ctyroky J. A miniature fiber optic surface plasmon resonance sensor for fast detection of staphylococcal enterotoxin[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2002, 17(6-7): 591-595.
- [40] Nemova G, Kashyap R. Fiber-Bragg-grating-assisted surface plasmon polariton sensor[J]. Optics Letters, 2006, 31(14): 2118-2220.
- [41] Spackov B, Homol A J. Theoretical analysis of a fiber optic surface plasmon resonance sensor utilizing a Bragg grating[J]. Optics Express, 2009, 17(25): 23254-23264.
- [42] Yanina Y, Albert J. Plasmon resonances in gold-coated tilted fiber Bragg gratings[J]. Optics Letters, 2007, 32(3): 211-213.
- [43] Allsop T, Neal R, Rehman S, *et al.* Generation of infrared surface plasmon resonances with high refractive index sensitivity utilizing tilted fiber Bragg gratings[J]. Applied Optics, 2007, 46(22): 5456-5460.
- [44] Allsop T, Neal R, Rehman S, *et al.* Characterization of infrared surface plasmon resonances generated from a fiber-optical sensor utilizing tilted Bragg gratings[J]. Journal of the Optical Society of America B, 2008, 25(4): 481-490.
- [45] He Y J, Lo Y L, Huang J F. Optical-fiber surface-plasmon-resonance sensor employing long-period fiber gratings in multiplexing[J]. Journal of the Optical Society of America B, 2006, 23(5): 801-811.
- [46] Tang J L, Cheng S F, Hsu W T, *et al.* Fiber-optic biochemical sensing with a colloidal gold-modified long period fiber grating[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2006, 119(1): 105-109.
- [47] He Y J. Investigation of LPG-SPR sensors using the finite element method and eigenmode expansion method[J]. Optics Express, 2013, 21(12): 13875-13895.
- [48] Coelho L, Queirós R B, Santos J L, *et al.* DNA-Aptamer optical biosensors based on a LPG-SPR optical fiber platform for point-of-care diagnostic[C]. SPIE, 2014, 8957: 85970K.
- [49] Yuan Y Q, Wang L N, Huang J. Theoretical investigation for two cascaded SPR fiber optic sensors[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2012, 161(1): 269-273.
- [50] Lin H Y, Huang C H, Huang C C, *et al.* Multiple resonance fiber-optic sensor with time division multiplexing for multianalyte detection[J]. Optics Letters, 2012, 37(19): 3969-3971.
- [51] Špačková B, Piliarik M, Kvasnička P, *et al.* Novel concept of multi-channel fiber optic surface plasmon resonance sensor[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 139(1): 199-203.
- [52] Wang W H, Wu W N, Huang J, *et al.* Modeling of a long-period fiber-optic grating assisted surface Plasmon resonance refractive index sensor[C]. SPIE, 2016, 10025: 100251C.
- [53] Peng W, Banerji S, Kim Y C. Investigation of dual-channel fiber-optic surface plasmon resonance sensing for biological applications[J]. Optics Letters, 2005, 30(22): 2988-2990.
- [54] Weng S J, Pei L, Wang J S, *et al.* High sensitivity D-shaped hole fiber temperature sensor based on surface plasmon resonance with liquid filling[J]. Photonics Research, 2017, 5(2): 103-107.
- [55] Zeng Jie, Liang Dakai, Du Yan. Quasi-distributed optical fiber sensor based on surface plasmon resonance[J]. Chinese J Lasers, 2007, 34(2): 243-248.
曾捷, 梁大开, 杜艳. 准分布式光纤表面等离子体波传感器[J]. 中国激光, 2007, 34(2): 243-248.
- [56] Cao Zhenxin, Liang Dakai, Guo Mingjiang. Experimental study on the relationship between film thickness and resonant

wavelength based on the optic fiber SPW sensor[J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, 23(1): 125-128.

曹振新, 梁大开, 郭明江. 光纤表面等离子体波传感器中膜厚与共振波长关系的实验研究[J]. *光学学报*, 2003, 23(1): 125-128.

- [57] Caucheteur C, Voisin V, Albert J. Near-infrared grating-assisted SPR optical fiber sensors: Design rules for ultimate refractometric sensitivity[J]. *Optics Express*, 2015, 23(3): 2918-2932.
- [58] Tabassum R, Gupta B D. Fiber optic manganese ions sensor using SPR and nanocomposite of ZnO-polypyrrole[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 220: 903-909.
- [59] Liu Z H, Wei Y, Zhang Y, *et al.* Compact distributed fiber SPR sensor based on TDM and WDM technology[J]. *Optics Express*, 2015, 23(18): 24004-24012.
- [60] Liu Z H, Wei Y, Zhang Y, *et al.* A multi-channel fiber SPR sensor based on TDM technology[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 226: 326-331.
- [61] Yu X, Zhang Y, Pan S S, *et al.* A selectively coated photonic crystal fiber based surface plasmon resonance sensor[J]. *Journal of Optics*, 2010, 12(1): 015005.
- [62] Skorobogatiy M. Microstructured and photonic bandgap fibers for applications in the resonant bio- and chemical sensors[J]. *Journal of Sensors*, 2009, 2009: 524237.
- [63] Rifat A A, Mahdiraji G A, Sua Y M, *et al.* Highly sensitive multi-core flat fiber surface plasmon resonance refractive index sensor[J]. *Optics Express*, 2016, 24(3): 2485-2495.
- [64] Li Z H, Chen T, Zhang Z G, *et al.* Highly sensitive surface plasmon resonance sensor utilizing a long period grating with photosensitive cladding[J]. *Applied Optics*, 2016, 55(6): 1470-1480.
- [65] Li Z H, Ruan X K, Dai Y X, *et al.* Numerical analysis of high-sensitivity refractive index sensor based on LPFG with band-pass transmission[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2016, 16(20): 7500-7507.
- [66] Wei W, Nong J P, Zhang G W, *et al.* Graphene-based long-period fiber grating surface plasmon resonance sensor for high-sensitivity gas sensing[J]. *Sensors*, 2017, 17(1): s17010002.