

激光与光电子学进展

基于表面等离子体共振的光纤海水温盐传感器

仝锐杰^{1,2}, 王煜¹, 邢斌¹, 赵勇^{1,2*}

¹东北大学信息科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110004;

²微纳米精密光学传感与测量技术河北省重点实验室, 河北 秦皇岛 066004

摘要 为了实现对海水温度与盐度变化的同时监测, 提出了一种基于光子晶体光纤(PCF)的表面等离子体共振(SPR)传感器。该传感器探头通过在两段多模光纤之间熔接一段PCF实现, 并在PCF表面镀金膜用以激发SPR现象。该方案将光纤SPR传感探头与温敏材料聚二甲基硅氧烷相结合形成双重SPR效应, 实现了海水的温度与盐度同时检测。实验结果表明: 该传感器的最大温度灵敏度为 $-2.021\text{ nm}/^{\circ}\text{C}$, 最大盐度灵敏度为 $0.418\text{ nm}/\%$ 。该传感器体积小、制作简单、性能优异, 适用于海水的多参数、分布式测量, 在液态物质测量中有较好的应用前景。

关键词 光纤; 表面等离子体共振; 盐度; 温度

中图分类号 TN247 文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP230742

Optical Fiber Seawater Temperature and Salinity Sensor Based on Surface Plasmon Resonance

Tong Ruijie^{1,2}, Wang Yu¹, Xing Bin¹, Zhao Yong^{1,2*}

¹College of Information Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110004, Liaoning, China;

²Hebei Key Laboratory of Micro-Nano Precision Optical Sensing and Measurement Technology, Qinhuangdao 066004, Hebei, China

Abstract With the aim of achieving the simultaneous monitoring of changes in seawater temperature and salinity, we propose a surface plasmon resonance (SPR) sensor based on photonic crystal fibers (PCFs). The sensor probe is realized by fusing a segment of PCF between two segments of multimode fiber and plating a gold film on the surface of the PCF to stimulate the SPR phenomenon. This scheme combines the fiber optic SPR sensing probe with the temperature-sensitive material polydimethylsiloxane to form a dual SPR effect, achieving the simultaneous detection of the temperature and salinity of seawater. The experimental results show that the maximum temperature sensitivity of the sensor is $-2.021\text{ nm}/^{\circ}\text{C}$, and the maximum salinity sensitivity is $0.418\text{ nm}/\%$. This sensor has a small volume, simple production, and excellent performance. It is suitable for multi-parameter and distributed measurements of seawater and has good application prospects in liquid substance measurement.

Key words optical fiber; surface plasmon resonance; salinity; temperature

1 引言

海水中各参数的定量检测对研究海洋学、海洋环境检测、季节气候预测以及海洋渔业等具有十分重要的现实意义, 是了解海洋变化规律的重要途径之一。对海水中的温度与盐度变化进行实时监测, 能够更直观地了解海水的状态, 进而对海水密度、极地海域结冰融化、沿海地区降雨量与洋流变化等现象进行分

析^[1-2]。传统的海水盐度测量方法如电导法, 虽然检测精度高, 但是设备体积庞大且价格昂贵, 易受到电磁干扰^[3]。此外, 水下电源线路搭建、水下洋流干扰以及设备维修成本等因素, 大大制约了传感器的水下检测能力。相比之下, 光纤传感器因其优良的传感性能, 小巧的体积, 良好的抗电磁干扰能力和远距离传输能力而备受关注^[4-5]。

近年来, 许多科研人员已提出多种光纤传感技术,

收稿日期: 2023-02-28; 修回日期: 2023-04-04; 录用日期: 2023-04-28; 网络首发日期: 2023-05-08

基金项目: 国家自然科学基金(U22A2021, 61933004, 62201134)、中央高校基本科研业务费(N2123014)

通信作者: *zhaoxiong@ise.neu.edu.cn

主要的检测方法有:光纤干涉仪^[6-8]、光纤光栅^[9-10]、光纤表面等离子体共振(SPR)传感器^[11-13]等。其中,光纤SPR传感器以其优越的折射率传感特性等优势,在检测领域具有很大的应用前景。传统的光纤SPR传感器只能对单一参数进行检测,而对海水这种复杂的被测物质而言,单一参数的检测无法满足需求。与普通的SPR传感器相比,基于双重SPR效应的检测方案可以直观地观测到不同的光学信号对不同变量的响应差异^[14]。本文提出了一种用于海水盐度和温度测量的光纤SPR传感器。该传感器通过在两段多模光纤(MMF)中熔接一段光子晶体光纤(PCF),在PCF上镀金膜以激发SPR效应,在PCF部分区域固化温度敏感材料聚二甲基硅氧烷(PDMS),最终实现单个传感结构上的双参数测量。将固化PDMS区域作为温度敏感区域,另一部分作为盐度敏感区域,同时检测海水的温度及盐度信息。该传感器具有灵敏度较高、支持双参数测量等优点,其对其他检测领域的双参数同时检测具有借鉴意义。

2 理论与实验

2.1 光纤SPR原理

SPR效应是一种由光的全反射原理激发的特殊光学现象,当入射光被传输到外表面涂覆金膜的光纤时,光在纤芯-金膜界面处发生全内反射,产生倏逝波。倏逝波的波矢大小 K_x 可表示为

$$K_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_0} \sin \theta, \quad (1)$$

式中: ω 为光波的角频率; c 为真空中的光速; ϵ_0 为纤芯的介电常数; θ 为入射角。

倏逝波会引发金属表面的自由电子产生表面等离子体波(SPW),其波矢大小 K_{sp} 为

$$K_{sp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}}, \quad (2)$$

式中: ϵ_1 为金膜的介电常数; ϵ_2 为外界环境介质的介电常数。当倏逝光波的波矢与表面等离子体波波矢匹配,即

$$K_x = K_{sp} \quad (3)$$

时,有

$$\frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_0} \sin \theta_{spr} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}}, \quad (4)$$

式中: θ_{spr} 为SPR共振角度,此时,倏逝波与表面等离子体波发生共振,入射光的大部分能量转化为自由电子振荡的动能,产生SPR效应,即入射光的能量被吸收,使得反射光的强度急剧降低,在输出光谱中形成一个能量吸收峰即SPR共振峰,强度最低点所对应的波长即为共振波长。共振波长 λ_{sp} 可表示为

$$\lambda_{sp} = \lambda_0 \sqrt{\frac{1}{\epsilon_1} + \frac{1}{\epsilon_2}}, \quad (5)$$

式中: λ_0 为入射波长。通过波长调制的SPR传感器其共振波长的变化受到外界环境折射率的影响,因此,SPR共振峰的位置,可以反映出光纤外部折射率的变化情况。用SPR共振峰的移动量 $\Delta\lambda_{SPR}$ 与折射率变化量 Δf_{RIU} 的比值S来表示传感器的折射率灵敏度:

$$S = \frac{\Delta\lambda_{SPR}}{\Delta f_{RIU}}. \quad (6)$$

2.2 传感探头制作

传感探头如图1所示,由MMF-PCF-MMF结构组成,在两段MMF(纤芯直径为62.5 μm,包层直径为125 μm)中间,使用光纤熔接机(FITEL s179c)熔接一段PCF(型号为LMA-ENDPCF-16/125,纤芯直径为16 μm,包层直径为125 μm,空气孔直径为1.05 μm),PCF长度为2 cm。熔接时的放电强度为100,放电时间为300 ms。

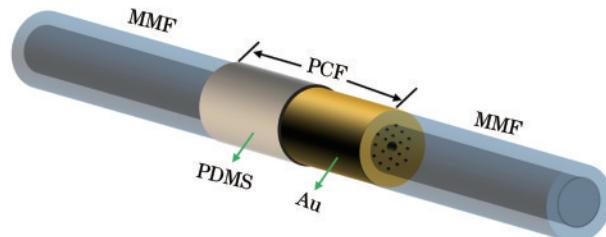


图1 双重SPR效应结构光纤传感探头

Fig. 1 Optical fiber sensor probe with double SPR effect structure

选择在PCF表面镀金激发SPR效应,镀膜设备采用英国Q300TD离子溅射仪,通过改变电流强度与时间对金膜厚度进行精密控制。镀膜时放电电流设定为20 mA,放电时间设定为160 s,相对应金膜厚度为40 nm。为了激发双重SPR效应,在一部分PCF上固化温度敏感材料PDMS。PDMS固化过程为:取质量比为10:1的PDMS与固化剂,混合均匀后,静置30 min待PDMS混合试剂无明显气泡后,将其涂覆到光纤上,放入干燥箱中进行固化,温度设定为80 °C,干燥时间为150 min。由于PDMS的折射率(1.40~1.42)高于海水折射率(1.33~1.34),当外界环境折射率变化时可以同时形成两个SPR共振峰。

2.3 海水温度实验

实验系统如图2所示。包括卤素光源、传感探头、海洋光谱仪(海洋光学, QEPro)、计算机以及恒温箱。传感探头用聚四氟乙烯管封装后用紫外线(UV)胶进行固化处理。当来自卤素光源的光到达传感探头时,海水折射率的变化会引起传感区域光波的变化,然后光进入光谱仪,最终可以在计算机上获得相应的SPR

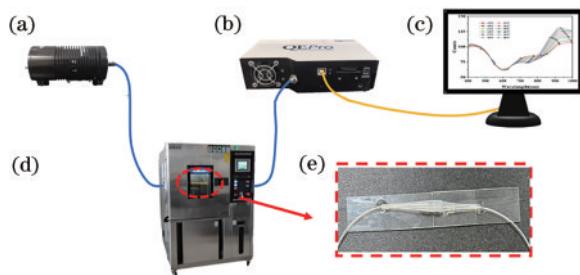


图 2 实验系统。(a) 卤素光源;(b) 海洋光谱仪;(c) 计算机; (d) 恒温箱;(e) 传感探头

Fig. 2 Experimental system. (a) Halogen light source; (b) marine spectrometer; (c) computer; (d) thermostat; (e) sensing probe

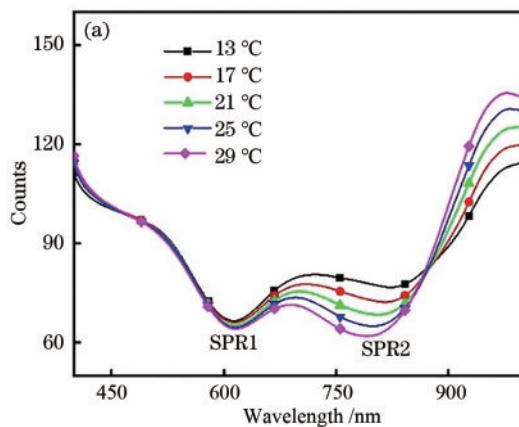


图 3 海水温度实验。(a) 实验光谱图;

Fig. 3 Seawater temperature experiments. (a) Experimental spectrograms; (b) linear fitting diagram

2.4 海水盐度实验

实验采用的海水生产自国家海洋标准计量中心, 盐度为 4.999‰, 20.004‰, 30.007‰, 34.992‰, 40.004‰(相对应折射率为 1.3329, 1.3356, 1.3373, 1.3382, 1.3391)。当环境温度为 22 ℃时, 注入不同盐度的海水以及去离子水进行测量与清洗, 获得的实验光谱情况如

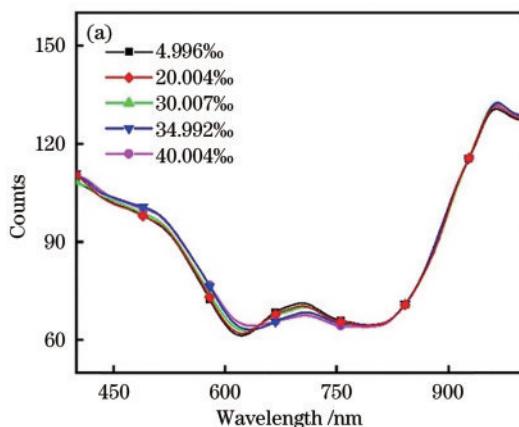


图 4 海水盐度实验。(a) 实验光谱图;

Fig. 4 Seawater salinity experiments. (a) Experimental spectrograms; (b) linear fitting diagram

光谱图。首先, 进行海水温度实验, 采用恒温箱模拟海水温度变化, 以 0 ℃为基准进行标定, 测量盐度为 4.999‰时, 测量温度从 13 ℃到 29 ℃的海水温度特性。实验结果如图 3(a)所示。

由图 3(a)可知, 随着温度升高, SPR1 发生红移, 共振峰向波长增大的方向移动。SPR2 发生蓝移, 即共振峰向波长减小的方向移动。由图 3(b)可知, SPR2 对温度有着不错的响应, 对应的波长与温度的关系为: $y = -2.021x + 849.058$, 线性度为 0.998, 温度灵敏度为 $-2.021 \text{ nm}/\text{°C}$ 。相反, SPR1 对温度响应不大, 波长与温度关系为: $y = 0.133x + 611.767$, 线性度为 0.986, 温度灵敏度为 $0.133 \text{ nm}/\text{°C}$ 。

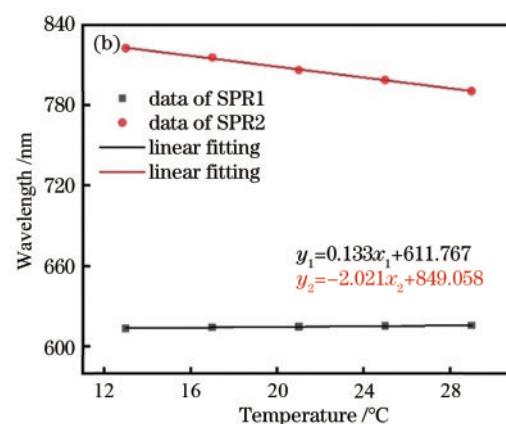


图 4(a)所示。结果表明:随着海水盐度的增大, SPR1 的波长发生红移, SPR2 的波长发生蓝移。由图 4(b)可知, SPR1 的波长与盐度关系为: $y = 0.418x + 616.729$, 线性度为 0.962, 盐度灵敏度为 $0.418 \text{ nm}/\text{‰}$ 。SPR2 的波长与盐度关系为: $y = -0.340x + 792.246$, 线性度为 0.920, 盐度灵敏度为 $-0.340 \text{ nm}/\text{‰}$ 。

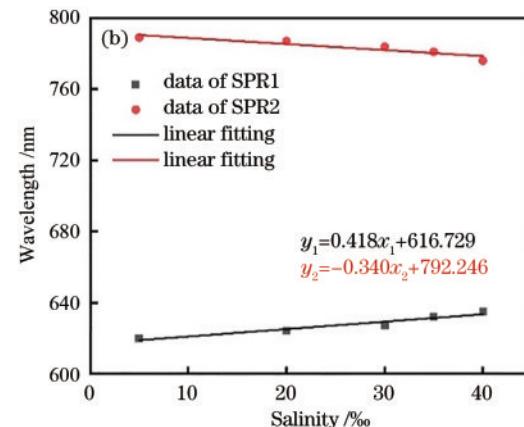


图 4 海水盐度实验。(b) 线性拟合图

2.5 传感器稳定性

对该传感器稳定性进行实验分析。实验中将海水盐度,温度设为恒定,从 0 min 开始,分别记录 15 min、30 min、60 min、90 min 和 120 min 的光谱变化情况。

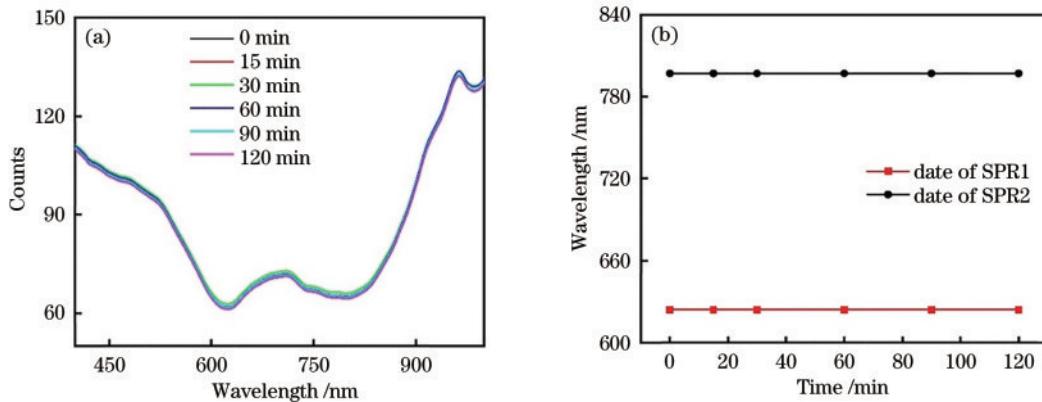


图 5 稳定性实验。(a) 吸收光谱稳定性变化;(b) 120 min 内共振峰波长变化情况

Fig. 5 Stability testing. (a) Absorption spectrum stability change; (b) changes in resonance peak wavelength within 120 min

3 分析与讨论

通过海水温度、盐度以及稳定性实验,研究了传感器的透射光谱特性。实验表明,该传感器对盐度与温度都有一定的响应特性,能够同时激发两个 SPR 检测信号,对同一变量有着不同的响应灵敏度。在温度响应实验中,SPR2(PDMS)的温度灵敏度($-2.021 \text{ nm}/\text{ }^{\circ}\text{C}$)约为 SPR1 的温度灵敏度($0.133 \text{ nm}/\text{ }^{\circ}\text{C}$)的 15.2 倍,证明了 PDMS 对温度具有很强的增敏效果。温度响应实验中,SPR1 共振峰红移,其原因为温度的变化对海水盐度有着很大的影响,这是温度交叉敏感性造成的影响。在盐度响应实验中,固化 PDMS 区域的 SPR 共振峰原则上不移动,因为 PDMS 作为温度敏感材料,当温度保持不变时,其折射率不发生改变,但温度与盐度的交叉敏感性,使得 SPR2 发生蓝移。将传感器对温度和盐度的测量实验结果带入交叉敏感矩阵,可得传

感器对温度和盐度的交叉敏感矩阵为

$$\begin{bmatrix} \Delta\lambda_1 \\ \Delta\lambda_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{\text{SPR1}-\%} & S_{\text{SPR1}-T} \\ S_{\text{SPR2}-\%} & S_{\text{SPR2}-T} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta\% \\ \Delta T \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.418 & 0.133 \\ -0.340 & -2.021 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta\% \\ \Delta T \end{bmatrix} \quad (7)$$

式中: $\Delta\lambda_1$ 为第 1 个 SPR 谷的位置; $\Delta\lambda_2$ 为第 2 个 SPR 谷的位置; $S_{\text{SPR1}-\%}$ 为 SPR1 的盐度灵敏度; $S_{\text{SPR2}-\%}$ 为 SPR1 的盐度灵敏度; $S_{\text{SPR1}-T}$ 为 SPR1 的温度灵敏度; $S_{\text{SPR2}-T}$ 为 SPR2 的温度灵敏度; $\Delta\%$ 为盐度变化; ΔT 为温度变化。

该传感器的最大盐度灵敏度为 $0.418 \text{ nm}/\text{\%}$, 对应的折射率灵敏度为 $2369.518 \text{ nm}/\text{RIU}$ (RIU 为折射率单元)。最大温度灵敏度可达 $-2.021 \text{ nm}/\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。所提传感器性能与国内外其他相关研究的性能对比,如表 1 所示。由表 1 可知,在双参数传感器中,该传感器的温度灵敏度与盐度灵敏度性能优异。

表 1 传感器性能对比
Table 1 Sensor performance comparison

Category	Sensing theory	RIU Sensitivity / (pm/RIU)	Temperature sensitivity / (pm/°C)	Reference
Connection in series	Sagnac + Interferometer	218560	1700	[15]
Connection in series	FPI + SPR	2565400	394.3	[16]
Connection in series	LPFG + MZI	165040	255.52	[17]
Connection in series	FBG + FBG	10300	9.94	[18]
In parallel	SPR + SPR	2369.518	2021	This paper

4 结 论

提出了一种基于 PCF 的 SPR 传感器。传感器部分区域固化 PDMS, 激发双重 SPR 效应, 并对海水的温度、盐度以及稳定性进行研究分析。实验结果表明, 该传感器具有很好的温度灵敏度与盐度灵敏度, 可以通

过交叉敏感矩阵进行数据解调。所提传感器的两个 SPR 共振峰的海水温度灵敏度分别为 $-2.021 \text{ nm}/\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $-0.133 \text{ nm}/\text{ }^{\circ}\text{C}$, 盐度灵敏度为 $0.418 \text{ nm}/\text{\%}$ 与 $-0.340 \text{ nm}/\text{\%}$ 。本实验温度响应区间为 $13\sim29 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 盐度测量范围为 4.999% ~ 40.007% 。研究结果对基于 PCF 的 SPR 传感器有一定的借鉴意义。

参考文献

- [1] Islam M A, Warwick N, Koech R, et al. The importance of farmers' perceptions of salinity and adaptation strategies for ensuring food security: evidence from the coastal rice growing areas of Bangladesh[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 727: 138674.
- [2] Yang H Z, Qiao X G, Lim K S, et al. Optical fiber sensing of salinity and liquid level[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2014, 26(17): 1742-1745.
- [3] Zheng H K, Lv R Q, Zhao Y, et al. Multifunctional optical fiber sensor for simultaneous measurement of temperature and salinity[J]. *Optics Letters*, 2020, 45(24): 6631-6634.
- [4] Kumar S, Singh R. Recent optical sensing technologies for the detection of various biomolecules: review[J]. *Optics & Laser Technology*, 2021, 134: 106620.
- [5] Ricciardi A, Crescitelli A, Vaiano P, et al. Lab-on-fiber technology: a new vision for chemical and biological sensing[J]. *The Analyst*, 2015, 140(24): 8068-8079.
- [6] Wang Y J, Zhang H, Cui Y X, et al. A complementary-DNA-enhanced fiber-optic sensor based on microfiber-assisted Mach-Zehnder interferometry for biocompatible pH sensing[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 332: 129516.
- [7] Chen N, Zhou X, Li X G. Highly sensitive humidity sensor with low-temperature cross-sensitivity based on a polyvinyl alcohol coating tapered fiber[J]. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 2021, 70: 9503308.
- [8] 田帅飞, 杨军, 苑勇贵, 等. 超长光纤干涉仪甚低频段 1/f 噪声影响研究[J]. 光学学报, 2021, 41(13): 1306007. Tian S F, Yang J, Yuan Y G, et al. Research on the influence of ultralow frequency band 1/f noise in ultralong fiber interferometers[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(13): 1306007.
- [9] Liu F, Zhang X J, Li K W, et al. Discrimination of bulk and surface refractive index change in plasmonic sensors with narrow bandwidth resonance combs[J]. *ACS Sensors*, 2021, 6(8): 3013-3023.
- [10] 古洪, 罗彬彬, 石胜辉, 等. 基于极大倾角光纤光栅 Sagnac 游标干涉仪的折射率传感器[J]. 光学学报, 2022, 42(20): 2006004. Gu H, Luo B B, Shi S H, et al. Refractive index sensor based on excessively tilted fiber grating Sagnac vernier interferometer[J]. *Acta Optica Sinica*, 2022, 42(20): 2006004.
- [11] Gahlaut S K, Pathak A, Gupta B D, et al. Portable fiber-optic SPR platform for the detection of NS1-antigen for dengue diagnosis[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2022, 196: 113720.
- [12] Li X G, Gong P Q, Zhao Q M, et al. Plug-in optical fiber SPR biosensor for lung cancer gene detection with temperature and pH compensation[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 359: 131596.
- [13] 陈强华, 韩文远, 孔祥悦, 等. 基于光纤表面等离子体共振检测溶液折射率变化[J]. 中国激光, 2020, 47(8): 0804003. Chen Q H, Han W Y, Kong X Y, et al. Detection of solution refractive index variation based on optical fiber surface plasmon resonance[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(8): 0804003.
- [14] Li H, Qian X L, Zheng W L, et al. Theoretical and experimental characterization of a salinity and temperature sensor employing optical fiber surface plasmon resonance (SPR)[J]. *Instrumentation Science & Technology*, 2020, 48(6): 601-615.
- [15] Zhao Y, Liu X, Lü R Q, et al. Simultaneous measurement of RI and temperature based on the combination of Sagnac loop mirror and balloon-like interferometer[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 243: 800-805.
- [16] Zhang Y X, Xue J J, Liu W, et al. Measurement of liquid thermo-optical coefficient based on all-fiber hybrid FPI-SPR sensor[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2021, 331: 112954.
- [17] Zhu Y J, Zheng J, Deng H C, et al. Refractive index and temperature measurement by cascading macrobending fiber and a sealed alternated SMF-MMF structure[J]. *Optics Communications*, 2021, 485: 126738.
- [18] Chen Q, Wang D N, Gao F. Simultaneous refractive index and temperature sensing based on a fiber surface waveguide and fiber Bragg gratings[J]. *Optics Letters*, 2021, 46(6): 1209-1212.