

基于 p 偏振光双面反射的薄膜传感器 光学参数的优化

顾铮无 梁培辉 刘晓林 张伟清

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 p 偏振光在镀膜平板玻璃上、下表面反射光强比 γ 的角度调制曲线的性状与膜层光学参数密切相关。分析了 γ 与膜层折射率、消光系数及膜厚的相对梯度随光学参数变化的关系, 为基于 p 偏振光双面反射的薄膜传感器选择最佳参数提供了理论依据, 计算表明该类型传感器对膜层折射率的测量分辨率高达 10^{-7} 。对不同工艺条件下得到的溶胶-凝胶 SnO_2 膜进行光学参数测定及初步气敏实验, 结果表明 p 偏振光双面反射可作为高灵敏度光化学传感器的检测方法。

关键词 p 偏振光, 反射比, 光学参数, 溶胶-凝胶, 薄膜传感器。

1 引 言

近年来, 光化学薄膜传感器倍受人们的关注^[1-3]。与传统电学型块状传感器相比, 它具有抗电磁干扰、动态范围大、灵敏度高、响应快的特点; 由于无电接触, 它特别适合于检测易燃、易爆的气体; 结合光纤及光集成技术, 它不仅可以实现远距离遥测、水下及地下测量, 而且可以制成性能价格比高的小型化器件。

高灵敏的薄膜传感器要求感受外界引起的膜层光学参数的微小变化, 这在很大程度上取决于检测方法的选择。椭圆法作为一种传统的光学参数测量方法, 其灵敏度高, 但计算繁琐、价格较贵, 对于多层膜系及弱吸收薄膜的测量也较为困难^[4, 5]。表面等离子体激元共振效应最近广泛用于光化学生物传感器, 虽然这类传感器具有很高的灵敏度, 但镀制的 Au 膜代价高、Ag 膜因易氧化而必须再涂覆一层保护膜^[6], 其工艺要求高, 特别是采用相位调制法进行检测时, 对仪器的精度要求更高, 测试仪器复杂^[7]。为了简化薄膜传感器的结构, 本文提出了一种基于 p 偏振光双面反射法的新型传感器结构。

p 偏振光双面反射法最初是作为玻璃表面层参数的研究方法提出的, 对消光系数的分辨率可达 10^{-4} 以上^[8]。由于仅需测量来自平板上、下表面的反射光强比随角度的变化关系, 通过简单的数据拟合, 即可确定膜层的光学参数, 其原理简单、测量方便, 尤其适合于多层膜系的光学器件。本文研究的薄膜结构为采用浸渍提拉法在平板两面形成的溶胶-凝胶膜对称膜系。溶胶-凝胶工艺可塑性强, 可以根据需要裁制具有不同光学参数的薄膜, 且制备的薄膜均匀。

本文讨论了这种新型传感器的灵敏度与膜层光学参数的关系及最佳参数的确定方法, 实

验给出了不同制备工艺条件对溶胶-凝胶 SnO_2 膜的光学常数的影响, 为制备所需光学常数的薄膜提供了依据, 在此基础上检验了不同光学常数的 SnO_2 膜对试验气体灵敏度的影响。结果表明 p 偏振光双面反射可作为高灵敏度光化学传感器的检测方法。

2 原 理

利用浸渍提拉法在平板玻璃两面镀上均匀的敏感膜层, 作为传感器的传感体。一束光强 I_0 的 p 偏振光入射到样品表面上, 其前后表面的反射光强 I_a 和 I_b 之比 γ 与入射角和膜层的光学参数密切相关 (如图 1)。当敏感膜层的性能随外界环境影响发生微小变化时, 即会引起反射比 γ 的角度调制曲线的变化。为了表征传感器灵敏度的高低, 定义反射比 γ 的梯度与膜层折射率 n_f 、消光系数 k_f 、厚度 h_f 的梯度之比的绝对值 S_n 、 S_k 、 S_h , 即

$$S_n = \left| \frac{\partial \gamma}{\partial n_f} \frac{n_f}{\gamma} \right|, \quad S_k = \left| \frac{\partial \gamma}{\partial k_f} \frac{k_f}{\gamma} \right|, \quad S_h = \left| \frac{\partial \gamma}{\partial h_f} \frac{h_f}{\gamma} \right| \quad (1)$$

为传感器对膜层折射率、消光系数及厚度的灵敏度。显然, S_n 、 S_k 、 S_h 是膜层光学参数的多元函数, 且与基板折射率 n_b 、入射角 θ_i 、入射光波波长 λ 有关。依据薄膜光学导纳理论, 固定一些参数, 以计算 S_n 、 S_k 、 S_h 随其它参数变化的函数关系, 进而用最优化数值方法, 寻找 S_n 、 S_k 、 S_h 达到极值点所对应的最佳光学参数。

对于实际应用的薄膜传感器, 由于传感机制的不同, 检测对象对膜层光学参数产生的影响也不尽相同。参数设计时, 只需考虑其中影响最大的光学参数, 使设计的薄膜传感器对该参数的变化最灵敏。实验测量时, 根据所采用的膜层参数, 选取一定的入射角 θ_i , 使该处的灵敏度最高, 考察传感器与被测物质作用前后反射光强比的变化情况, 从而达到检测物质的目的。

3 数值模拟

为讨论方便, 考虑最具实际应用价值的两种情形。1) 基板折射率 n_b 、光波波长 λ 一定, 选择敏感材料的折射率 n_f 、消光系数 k_f 以及膜层厚度 h_f ; 2) 敏感材料的折射率 n_f 、消光系数 k_f 一定, 选择基板折射率 n_b 、光波波长 λ 以及膜层厚度 h_f , 使设计的传感器灵敏度最高。

图 2(a)、图 2(b) 反映了不同的 n_f 、 k_f 在膜厚 50~150 nm 及入射角 50°~75° 范围内对应的 S_n 最大值 $S_n|_{\max}$ 。可以看出对于不同的 (n_f, k_f) 组合, 所能达到的最大灵敏度 $S_n|_{\max}$ 各不相同, 在某些区域内存在着较高的灵敏度。

图 3 画出了 $S_n|_{\max}$ 为 10^4 的等高线, 从中可以选择高灵敏度传感器所需材料的折射率、消光系数, 进一步可确定薄膜的厚度及入射角。

图 4 给出了不同的 n_f 、 k_f 在膜厚 50~150 nm 及入射角 50°~65° 范围内对应的 S_k 最大值 $S_k|_{\max}$ 。 $S_k|_{\max}$ 最大值的数量级为 10^2 , 较 $S_n|_{\max}$ 的最大值小两个数量级。

图 5 则给出了不同的 n_f 、 h_f 在消光系数 0~0.02 及入射角 50°~65° 范围内对应的 S_h 最大值 $S_h|_{\max}$ 。 $S_h|_{\max}$ 最大值的数量级为 10^3 , 较 $S_n|_{\max}$ 的最大值小一个数量级。

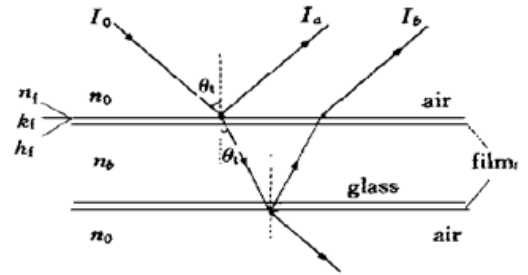


Fig. 1 Schematic diagram of measurement of reflectance ratio

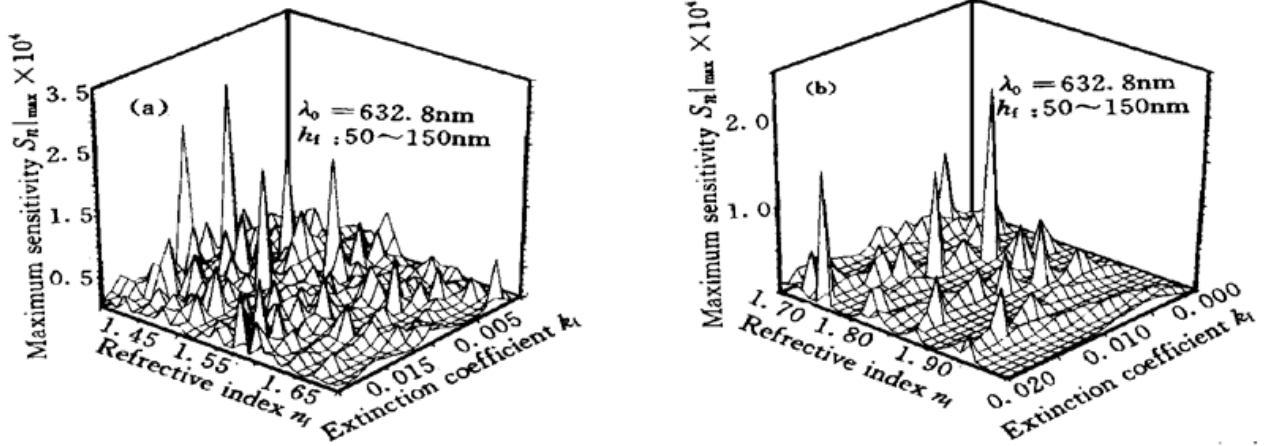


Fig. 2 Dependence of $S_n|_{\max}$ on n_f for k_f ranging from 0.00 to 0.02 (K9 glass substrate). (a) $n_f = 1.4 \sim 1.7$; (b) $n_f = 1.7 \sim 2.0$

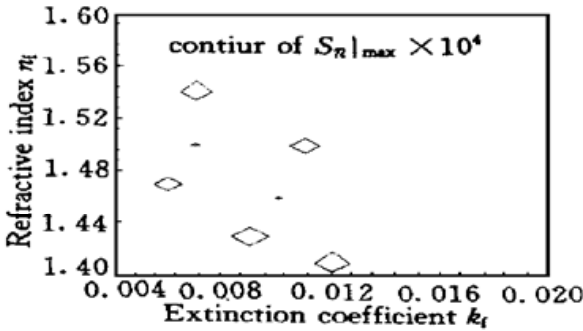


Fig. 3 The contour line of $S_n|_{\max} = 10^4$

表 1 列出了三种典型的光学参数设计值及相应的灵敏度、分辨力, 其中, σ_n 、 σ_k 、 σ_h 分别表示传感器对膜层折射率、消光系数及厚度的最小分辨力, $\sigma_n = S_n^{-1} nd\gamma/\gamma$ 。显然, 对于常用的测量仪器, 计及 γ 变化率 $d\gamma/\gamma$ 的测量精度可取 10^{-2} 。根据表 1 所给的结果, 选择恰当的薄膜光学参数及入射角, 该传感器对折射率、消光系数及厚度的最小分辨力可达 10^{-7} nm、 10^{-5} nm、 10^{-3} nm。

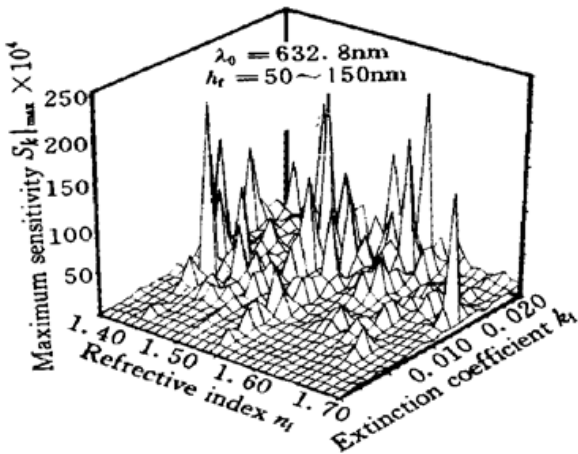


Fig. 4 Dependence of $S_k|_{\max}$ on n_f for k_f ranging from 0.00 to 0.02 (K9 glass substrate)

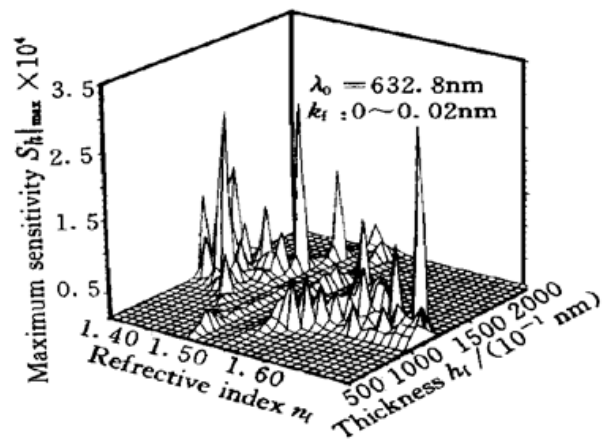


Fig. 5 Dependence of $S_h|_{\max}$ on n_f for k_f ranging from 0.00 to 0.02 (K9 glass substrate)

Table 1. Typical optical parameters and relevant sensitivity and resolution

refractive index n_f	extinction coefficient k_f	thickness h_f	incident angle θ_i	sensitivity S_n, S_k, S_h	calculated resolution $\sigma_n, \sigma_k, \sigma_h$
1.430	0.009	125.0 nm	53.1°	$S_n = 3.00 \times 10^4$	$\sigma_n = 4.7 \times 10^{-7}$
1.570	0.021	90.0 nm	58.3°	$S_k = 2.05 \times 10^2$	$\sigma_k = 1.0 \times 10^{-5}$
1.690	0.013	115.0 nm	61.7°	$S_h = 3.16 \times 10^3$	$\sigma_h = 3.7 \times 10^{-3}$ nm

进一步分析以上灵敏度与材料的光学参数之间的关系曲线可知, 薄膜的折射率与玻璃基质的折射率相近时, 灵敏度随参数的变化频率较快, 且其数值也较大; 玻璃基质折射率与膜层折射率相比较小时, 灵敏度随参数的变化频率较缓慢, 平均值较低, 但也存在着高灵敏区。因此, 有必要考虑玻璃基质的折射率 n_b 对灵敏度的影响。

图 6 给出了 $S_n|_{\max}$ 的最大值随 n_b 、 h_f 变化的关系曲线。可以清楚地看出, 对于已知折射率为 1.8、消光系数为 0.006 的薄膜, 选择玻璃基质的折射率为 1.5163, 薄膜厚度为 100 nm 时, 对膜层折射率的灵敏度达 2×10^4 以上; 当玻璃基质的折射率在 1.8 附近时, $S_n|_{\max}$ 的数值也较大, 但 $S_n|_{\max}$ 对膜厚的依赖性则较小。

图 7 反映了不考虑色散情况下入射光波长对给定的薄膜和玻璃基质材料所制备的传感器灵敏度的影响。当入射光波长一定时, 灵敏度 $S_n|_{\max}$ 随膜厚呈周期性变化, 但在某一波长处, 灵敏度 $S_n|_{\max}$ 的数值很高。因此, 即使在薄膜和玻璃基质材料一定的情况下, 通过恰当选取入射光的波长、膜层的厚度, 也可使传感器的灵敏度取得最佳值。

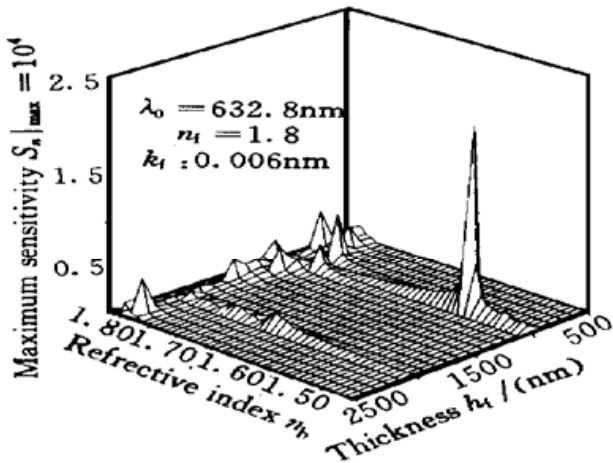


Fig. 6 Dependence of $S_n|_{\max}$ on n_b for h_f ranging from 50 nm to 150 nm

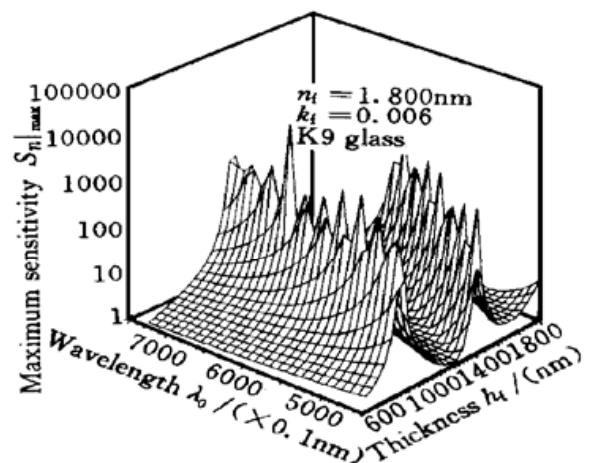


Fig. 7 Dependence of $S_n|_{\max}$ on λ for h_f ranging from 50 nm to 150 nm

4 实验及结果

4.1 实验装置

实验装置见文献[9]。光源采用功率 1 mW 波长为 632.8 nm 的 He-Ne 激光器, 使用消光比为 10^{-6} 的洛匈棱镜作起偏器, 实验样品和探测器放置在一个 $\theta \sim 2\theta$ 机械联动的载物台上。样品前后表面反射的两光束由 CCD 同时探测, 以消除激光功率和模式不稳定引起的测量误差。载物台的角度精度为 0.1° , 由此产生的测量误差低于 0.2%, 实验中所用激光器的发散角 2 mrad, 统计修正结果表明^[10], 它不会影响实验和数据拟合结果。

4.2 样品制备

涂膜基片采用 $\phi 35$ mm、厚 3.5 mm 的 K9 光学玻璃, 表面经光学抛光, 平行度优于 $1'$ 。涂膜前先经酸液碱液清洗, 再用去离子水和乙醇超声清洗, 置于烘箱内烘干。基片上的薄膜采用浸泡提拉法制备, 涂膜液为 SnO_2 溶胶-凝胶溶液^[11]。

为了考察薄膜制备过程中不同工艺参数对薄膜光学参数的影响, 选择提拉速率分别为 3 cm/min、6 cm/min、9 cm/min 及 12 cm/min, 湿膜基片经室温干燥后, 置入马福炉中进行热处理。基片先在 60°C 温度下预热 15 min, 然后逐渐提高炉温, 温升速率为 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 。当温度

分别升至 250℃、450℃、650℃时, 保温 30 min, 再自然冷却至室温, 得到不同热处理温度的 SnO₂ 薄膜。

4.3 参数测试

首先考察提拉速率对膜层参数的影响, 采用 p 偏振光双面反射法测试样品 1、2、3、4。它们的提拉速率分别为 3 cm/min、6 cm/min、9 cm/min 及 12 cm/min, 热处理温度均为 650℃。图 8 给出了四种样品的膜层折射率、消光系数、厚度与提拉速率的关系。可以看出, 薄膜的厚度与提拉速率满足朗道-列维奇(Landau-Levich)关系^[12], 速率愈大, 则膜层愈厚。膜层的折射率随提拉速率的提高而略有减少, 这是由于随提拉速率的提高, 液膜厚度增加, 使得 SnO₂ 粒子在基片上沉积时间加长, 粒子有序排列时间增长^[12]; 同时由于溶剂的蒸发, 剪切应力增大, 诱导粒子排列有序化。这两个因素使粒子在基片上的排列更为有序, 从而导致膜层孔隙率减少, 折射率增大。另外, 由于膜层致密度增大, 颗粒的粒径的增长引起光散射的增强, 致使消光系数的增大。其次, 考察热处理温度对膜层参数的影响。测试样品 5、6、7、8 的热处理温度分别为 20℃、250℃、450℃及 650℃, 提拉速率均为 6 cm/min。图 9 为四种样品的膜层折射率、消光系数、厚度与热处理温度的关系。显然, 由于热处理温度的不断升高, 晶化程度也不断提高; 颗粒长大; 膜层致密度增大, 导致折射率增大, 膜厚相应减小, 消光系数增大。

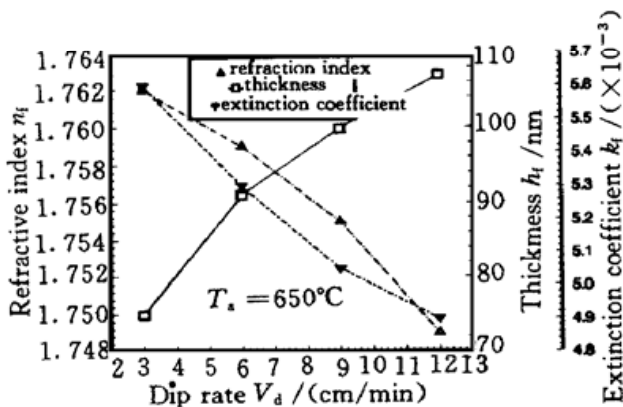


Fig. 8 Refractive index, thickness and extinction coefficient evolution as a function of annealing temperature

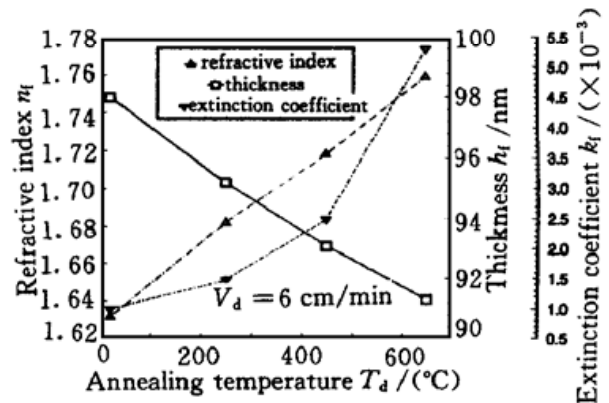


Fig. 9 Refractive index, thickness and extinction coefficient evolution as a function of dip rate

比较以上两种工艺条件对薄膜光学参数的影响可知, 提拉速率对膜厚的影响较大, 而热处理温度对膜层折射率、消光系数的影响较大。因此, 可以根据最佳光学参数的设计值, 控制不同的工艺条件来达到目的。

4.4 气敏试验

为了验证膜层的光学参数对灵敏度的影响, 采用丙烷作为试验气体进行了初步的气敏试验。选择样品 3、4、7 作为传感体。实验时, 首先将样品置于空气中, 根据样品的光学参数, 选取最佳入射角, 测量 p 偏振光在样品前后的反射光强比 γ_0 , 然后将样品置入一定浓度的密闭气室里与试验气体充分作用后, 测量 p 偏振光在样品前后的反射光强比 γ_1 。

实验测得样品 3、4、7 的反射光强比 γ_0 分别为 0.403、17.500、0.831, 丙烷气体浓度约 $3 \times 10^2 \mu\text{g/L}$, 样品与丙烷气体充分作用后反射光强比 γ_1 分别为 0.375、9.850、0.836, 相应的

反射光强比的变化率分别为 7.0%、43.4%、0.6%。其中, 样品 4 的灵敏度最高。

根据半导体气敏机制及表面吸附理论, 当 SnO_2 接触丙烷还原性气体后, 半导体表面能态发生变化, 引起电导率的增大, 相应地折射率 n 增大、消光系数 k 减小, 从而使反射光强比发生变化。对于不同的光学参数, 其变化趋势不尽相同。理论计算得到样品 3、4、7 对膜层折射率的最大灵敏度依次为 114、1315、7.7, 而对膜层消光系数的最大灵敏度则较小, 对反射光强比的贡献可忽略。理论与实验结果基本一致。

结 论 理论分析了基于 p 偏振光双面反射法的薄膜传感器的灵敏度随膜层折射率、消光系数及膜厚等光学参数变化的关系, 给出了根据实际应用情况确定最佳光学参数的方法。数值模拟表明, 不同参数的传感器, 灵敏度有三个量级或更大的差别, 通过选择合适的参数, 该传感器对膜层折射率、消光系数及膜厚的灵敏度高达 10^4 、 10^2 及 10^3 以上, 相应的测量分辨力为 10^{-7} nm、 10^{-5} nm 及 10^{-3} nm。提拉速率与热处理温度对溶胶-凝胶 SnO_2 膜光学参数有明显的影响, 为设计高灵敏的薄膜材料控制工艺条件提供了依据。薄膜传感器的气敏实验, 充分说明光学参数设计的必要性。由此可见, p 偏振光双面反射法可作为高灵敏度光化学传感器的检测方法。

通过提高测量仪器的精度, 采用交流调制的微检测技术, 可望进一步提高这种传感器的灵敏度。由于原理简单、测试方便、仪器轻巧, 极易集成化, 因此, 基于 p 偏振光双面反射法的薄膜传感器将在光化学传感器及生物传感器中得到应用。

参 考 文 献

- [1] Ando M, Zehetner J, Kobayashi T *et al.*. Large optical CO sensitivity of NO_2 -pretreated Au-NiO composite films. *Sensors and Actuator (B)*, 1996, **35-36**: 513~ 516
- [2] Mcevoy A K, Mcdonagh C, Macraith B D. Optimisation of sol-gel-derived silica films for optical oxygen sensing. *J. Sol-Gel Science and Technol.*, 1997, **8**: 1121~ 1125
- [3] Agbor N E, Cresswell J P, Peity M C *et al.*. An optical gas sensor based on polyaniline Langmuir-Blodgett films. *Sensors and Actuators (B)*, 1997, **41**: 137~ 141
- [4] Bader G, Ashrit P V, Vo-Van Truong. Transmission and reflection ellipsometry of thin films and multilayer systems. *Appl. Opt.*, 1998, **37**(7): 1146~ 1151
- [5] Dugoille B, Vilet O. Optical profile of surface layers on a float glass determined by ellipsometry. *Appl. Opt.*, 1994, **33**(25): 5853~ 5858
- [6] Abdelghani A, Chovelon J M, Renault N *et al.*. Surface plasmon resonance fiber-optic sensor for gas detection. *Sensors and Actuators (B)*, 1997, **38-39**: 407~ 410
- [7] Nelson S G, Johnston K S, Yee S S. High sensitivity surface plasmon resonance sensor based on phase detection. *Sensors and Actuators (B)*, 1996, **35-36**: 187~ 191
- [8] 梁培辉, 马燕燕, 杨本祺等. 研究玻璃表面层参数的一种新方法-双面偏振光反射光强比的测量. *光学学报*, 1985, **5**(1): 55~ 60
- [9] 刘小林, 梁培辉, 张伟清等. 玻璃表面层光学参数分布的研究. *光学学报*, 1997, **17**(8): 1124~ 1129
- [10] Liu X L, Liang P H. Determination of the parameters of surface layers on glasses by p-polarized reflectances. *Appl. Opt.*, 1997, **36**(16): 3788~ 3792
- [11] 刘小林, 梁培辉, 张伟清等. 氨处理溶胶-凝胶 SnO_2 薄膜的光学性质. *光学学报*, 1999, **19**(4): 524~ 527
- [12] Brinker C J, Scherer W C. *Sol-gel Science*. London: Academic Press, 1990. 788~ 823

Optimization of Optical Parameters of the Film Sensor Based on p-Polarized Reflectance

Gu Zhengtian Liang Peihui Liu Xiaolin Zhang Weiqing

(*Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800*)

(Received 29 September 1998; revised 3 November 1998)

Abstract The characteristic of the angular modulation curves of the reflectance ratio \mathcal{Y} for p-polarized beams from both sides of coated plane glass is closely related to the optical parameters of the films. The dependence of relative gradients of \mathcal{Y} to the refractive index n , extinction coefficient k and thickness h of the films on the optical parameters are obtained theoretically, which provides theoretical basis for the optimization of parameters. By data simulation, the resolution of refractive index of film sensor based on the calculation is predicted to be less than 10^{-7} . It has been measured that the optical parameters of sol-gel SnO_2 films under different technological conditions and the sensitivity to the testing gas. The results indicate that the method of the p-polarized reflectance can be widely used in high sensitivity optical chemical sensors.

Key words p-polarized light, reflectance ratio, optical parameter, sol-gel, film sensor.