

金属膜层对光纤表面等离子传感器的影响研究

张晓丽^{1,2} 曾 捷¹ 梁大开¹ 赵志远¹

(¹南京航空航天大学航空科技智能材料与结构重点实验室,江苏 南京 210016)

²平顶山工学院,河南 平顶山 467000

摘要 采用 SG-12SA 作为镀膜设备,研究了当金膜厚度相同的情况下,光纤表面等离子体波传感器在有粘结层和无粘结层时的光谱特性;当粘结层厚度相同时,光纤表面等离子体波传感器对应不同金膜厚度的光谱特性。结果表明:对镀有同样金膜厚度的光纤表面等离子体波传感器,纤芯与金膜之间有粘结层相对于无粘结层,共振波长出现红移,且共振深度减小;对镀有同样粘结层厚度的光纤表面等离子体波传感器,随着金膜厚度的增加,共振波长亦逐渐发生红移。这些研究成果为以后研制性能优良的光纤传感器提供了参考,同时为在直径为微米级的三维圆柱面上镀膜提供一定的指导意义。

关键词 光纤光学;折射率;表面等离子体波;粘结层;金膜

中图分类号 TN253 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS200828s2.0373

Study on the Performance Influence of the Thickness of the Metal film on the Optical Fiber Surface Plasma Wave Resonance Sensor

Zhang Xiaoli^{1,2} Zeng Jie¹ Liang Dakai¹ Zhao Zhiyuan¹

(¹ The Aeronautical Science Key Laboratory for Smart Materials and Structures, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing, Jiangsu 210016, China;
² Pingdingshan Institute of Technology, Pingdingshan, Henan 467000, China)

Abstract It not only compares the spectral characteristics of the optical fiber surface plasma resonance sensor between the bonded and unbonded layer when they have the same thickness of the gold film, but also studies the optical fiber surface plasma resonance sensor at different thicknesses of the gold film when they have the same thickness of the adhesive layer. All of the studies are based on the coating equipment SG-12SA. The result indicates that the resonant wavelength of the optical fiber surface plasma wave resonance sensor red-shift and shallow gradually when the fiber core and the gold film having adhesive layer compares to non-adhesive layer, When the thickness of the adhesive layer is unchanged, the resonant wavelength is also red-shift with the thickness of the gold film increasing. These results not merely provide reference for making high-performance optical fiber sensor, but provide instructional information for coating on the micro-diameter of three dimensional cylinders.

Key words fiber optics; refractive index; surface plasma wave; adhesive layer; gold film

1 引 言

表面等离子共振技术(SPR)是近年来迅速发展起来的用于分析生物分子相互作用的一项技术,其原理是基于金属膜表面待测物质折射率的改变引起作用在基底介质与金属膜分界面满足一定条件的光线的光谱变化。自 1993 年美国华盛顿大学 R. C. Jorgenson 博士^[1]首次提出将光纤纤芯作为激发表

面等离子体波共振效应的载体以来,光纤表面等离子体波传感器以其抗电磁干扰能力强、传感部分体积小、实时动态监测^[2~3]等显著优点受到了世界各国科学家的广泛关注。光纤表面等离子体波传感器检测待测液体的光谱性质通常采用三个基本的特征参量描述,即共振波长、共振半波宽度和最小光强反射率。而对这三个特征参量起决定作用的是金属薄

基金项目: 国家自然科学基金(60477031)和国家自然科学基金重点项目(60535020)资助课题。

作者简介: 张晓丽(1979—),女,硕士研究生,主要从事新型光纤传感器方面的研究。E-mail: zxli_nuaa@nuaa.edu.cn

导师简介: 梁大开(1956—),男,教授,博士,主要从事光纤传感技术方面的研究。E-mail: liangdk@nuaa.edu.cn

膜的特性,如薄膜厚度,折射率和吸收系数,其中金属薄膜的厚度对光纤表面等离子体波传感器的传感性能影响最大,且它制约着另外两个参量的变化^[4],因此在研制光纤表面等离子体波传感器中,对光纤表面金属薄膜厚度的研究起着至关重要的作用。

对于表面等离子体波传感器膜层厚度的控制,国内外学者已经进行了大量的研究。如文献^[5]的作者在2001年研究了利用棱镜型表面等离子体波传感器来控制物体表面所镀膜层的厚度。而实际镀膜中,在物体平面上镀膜远比在光纤圆柱面镀膜易于实现和控制。文献^[6~7]研究了表面等离子体波传感器中薄膜膜厚对传感器性能的影响,但研究对象是银薄膜与调制层 Ti_2O_5 薄膜的厚度,而银极易被氧化,使得传感探头不仅重复利用性低,且不能在很长时间内仍然保持传感性能完好。因此,为了使所研制的传感器探头能长时间的保存且重复利用,所选择的金属薄膜应尽量不被待测物腐蚀、破坏,对于所镀金属薄膜,本文选择了化学惰性较强的金膜作为研究对象。金膜虽然有很好的导电性和稳定性,但金膜与基板(如玻璃、陶瓷)的附着性很差,而某些金属如 Al, Cr, Ni 却与基底附着牢固^[8],因此,为提高传感器的寿命,在纤芯与金膜中间增镀一层粘结层 Cr。

本文首先从理论上对以下三种情况的共振光谱进行了理论仿真及分析:(1)、纤芯与金膜之间无粘结层,金膜厚度不同;(2)、纤芯与金膜之间有粘结层,且粘结层厚度固定,金膜厚度不同;(3)金膜厚度固定,纤芯与金膜之间的粘结层厚度不同。并根据当前镀膜中存在的问题,结合实际镀膜仪器中所设定的参量,对以上情况进行了实验研究,并对实验结果进行了详细的分析。

2 基本理论

2.1 传感模型

在光纤圆柱面及端面上蒸镀一定厚度的金属薄膜则构成三层模型结构的 Kretschmann 光纤表面等离子体波传感器,如图 1(a)所示。但是金膜与熔石英的粘结性比较差,若放置一段时间,金膜极易从光纤纤芯上脱落,影响传感器的传感性能,为使金膜能长时间保存在纤芯上,在光纤纤芯与金膜之间蒸镀一层粘结层,如图 1(b)所示。由于金属铬不仅与贵金属金有很好的粘结性,且化学性质不活泼,在恶劣的环境中有着极好的耐腐蚀性,因此,我们选择金属铬作为粘结层。表面等离子体波光纤传感器的传感

原理是当一束光入射到光纤端面时,若入射光波波矢在纤芯与金膜界面上的水平分量与金膜中自由电子的表面等离子体波波矢相等时,入射光光子能量将发生转移,使得对应波长的反射光强度大幅衰减,在光谱上形成一个类似带阻滤波器的传输特性,即表面等离子体波共振光谱。

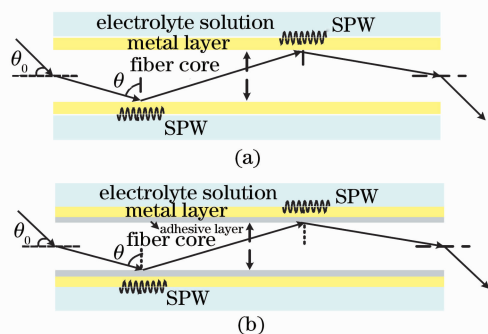


图 1 光纤表面等离子体波传感器模型
(a) 无粘结层结构光纤 Kretschmann 模型;
(b) 带粘结层结构光纤 Kretschmann 模型

Fig. 1 Optical fiber surface plasma resonance sensor models
(a) Optical fiber Kretschmann model without adhesive layer
(b) Optical fiber Kretschmann model with adhesive layer

发生表面等离子体波共振时,反射光谱总的反射光强可由多层膜反射理论来计算。多层模型的光纤表面等离子体波传感器总的光强反射率根据 Fresnel 系数递推法推导如下^[9~10]:

$$R_{0\sim n} = \left| \frac{r_{01} + r_{1\sim n} \exp(ik_{1z}d_1)}{1 + r_{01}r_{1\sim n} \exp(ik_{1z}d_1)} \right|^N \quad (1)$$

$$r_{1\sim n} = \frac{r_{12} + r_{2\sim n} \exp(ik_{2z}d_2)}{1 + r_{12}r_{2\sim n} \exp(ik_{2z}d_2)} \quad (2)$$

$$r_{lj} = \frac{\epsilon_j k_{lz} - \epsilon_l k_{jz}}{\epsilon_j k_{lz} + \epsilon_l k_{jz}} \quad (3)$$

$$k_{lz} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\epsilon_l - \epsilon_0 \sin^2 \theta} \quad (4)$$

$$N = \frac{L}{D \tan \theta} \quad (5)$$

其中 $l = 0, 1, \dots, (n-1)$; $j = l+1$; N 为光线在传感器中的反射次数, L 为光纤传感器传感段的长度, D 为光纤纤芯直径, d_i 表示各层膜的厚度,金属膜厚度为 d_1 , 调制层厚度为 d_2 。 λ 为入射光的波长, ϵ_l 表示第 l 层的介电常数,且有 $\epsilon_l = n_l^2$, θ 为入射角, k_{lz} 表示第 l 层物质中电磁波波矢在 z 方向的分量, r_{lj} 表示第 l 和 j 层之间的振幅反射率, $r_{0\sim n}$ 表示 n 层膜的光振幅总反射率, $R_{0\sim n}$ 表示 n 层结构的光强总反射率。

2.2 模拟仿真

根据公式(1)~(5),对图 1(a)和图 2(b)所示的

结构分别进行理论仿真,在仿真计算中,选择实验中所用的光纤表面等离子体波传感器参量。纤芯直径:600 μm,数值孔径:0.37,传感长度:15 mm,考虑色散因素,采用文献[11]给出的纤芯折射率、金膜、粘结层介电常数如下:

$$n_{0(\lambda)} = (-1.1399 \times 10^{-10}) \times \lambda^3 + (2.9294 \times 10^{-7}) \times \lambda^2 - 2.6420 \times 10^{-4} \lambda + 1.5356$$

金的复介电常数:

$$\begin{aligned} \epsilon_{Au(\lambda)} = \{ & [(1.8305 \times 10^{-6}) \times \lambda^2 - 2.9818 \times 10^{-3} \lambda + 1.2385] + \\ & i[(1.6277 \times 10^{-6}) \times \lambda^2 + 1.0483 \times 10^{-2} \lambda - 3.1186] \}^2 \end{aligned}$$

铬的复介电常数:

$$\begin{aligned} \epsilon_{Cr(\lambda)} = (9.7143 \times 10^{-6} \lambda^2 - 1.5137 \times 10^{-2} \lambda + 7.2769) + \\ i(1.4286 \times 10^{-5} \lambda^2 - 2.2343 \times 10^{-2} \lambda + 10.809)^2 \end{aligned}$$

所选用的待测物质统一为水,对应的折射率为:

$$n_{2(\lambda)} = 1.33111 - 7.18011 \times \lambda^{-1} + 4881.61 \times \lambda^{-2}$$

则根据仿真可得出在无粘结层的情况下,不同厚度的金膜对应的光谱曲线如图2所示。由图中可以看出,光纤表面等离子体波传感器中金膜的厚度对共振波长和共振深度均有一定的影响,当金膜厚度为40 nm和50 nm时,虽然共振深度没有前两者深,但共振半波宽度相对较窄,灵敏度较高,因此,选择此范围的金膜厚度较为合适。

考虑粘结层铬对光纤表面等离子体波传感器传感性能的影响,固定粘结层厚度为5 nm,得到不同金膜厚度下的共振光谱如图3(a)所示;固定金膜厚度为50 nm,得到不同粘结层厚度对共振波长及共振深度的影响如图3(b)所示。从图3(a)、(b)中可以看出,当粘结层厚度或者金膜厚度其中一项固定不变时,另一项会随着其厚度的增加,共振波长发生

红移,且共振深度减小。

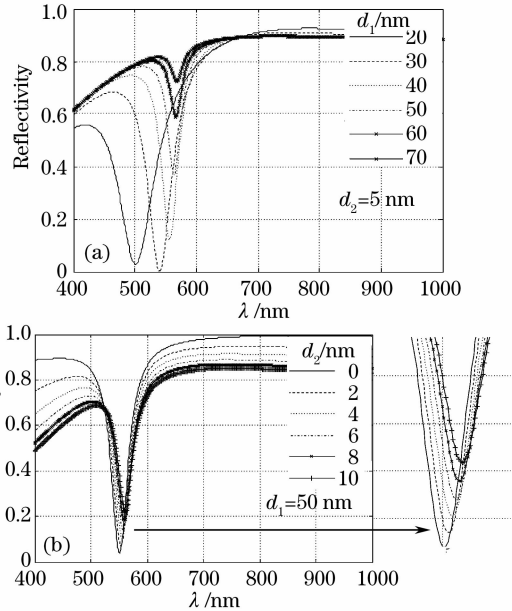


图3 粘结层厚度对共振光谱的影响 (a)固定粘结层厚度;(b)固定金膜厚度

Fig.3 Influence of the adhesive layer's thickness to the resonant spectroscopy. (a) The same thickness of adhesive layer;(b) The same thickness of gold film

3 实验

3.1 实验装置

常规的光学镀膜设备适合于平面结构的基片镀膜,而要让光纤形成表面等离子体波传感器,需要在整个光纤的圆柱面及端面镀膜,因此,实验室采用了自制的光纤镀膜夹具,使夹具在镀膜过程中,不仅在蒸发室内绕炉壁公转,且要自转,以此来保证光纤纤芯上膜厚的均匀性和致密性。同时,由于要在光纤探头上镀两种金属薄膜,因此,在制备过程中,不能采用单蒸发源或单靶,须采用两个蒸发顺序蒸发和多金靶的顺序溅射,才能获得所需性能。

为防止在高温下因空气分子和蒸发源发生反应,生成化合物而使蒸发源劣化,同时为保证膜沉积时,减小残余气体分子对蒸汽分子的碰撞,因此,制备Cr-Au薄膜时,首先将蒸发室内抽至真空度为4 × 10⁻³ Pa。待抽完真空,将纯度为99.99%的Cr粉以最佳沉积速率0.2 nm/s的速率进行蒸发,通过面板读取数值至5 nm时,停止蒸发,再打开装有金丝的加热装置,使其沉积速率为2 nm/s,蒸发至一定厚度,停止蒸发。蒸发时,为避免光纤涂敷层遇到高

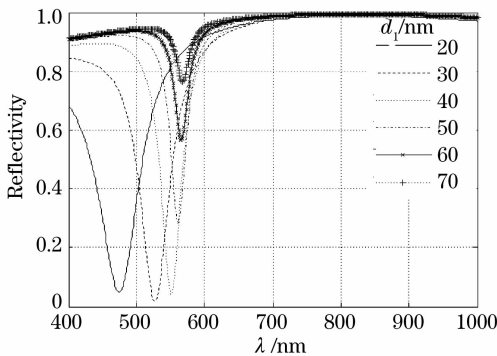


图2 无粘结层时金膜厚度对共振光谱的影响 Fig.2 Impact of the gold film to the resonant spectroscopy without adhesive layer

温时发生软化,导致光纤探头结构性能变化,在制备薄膜过程中,控制温度在 200 °C 下。镀膜结束后,打开真空室充气阀,等待炉内温度冷却,取出光纤探头,进行实验。其实验装置如图 4 所示。宽带光源发出的光经 Y 型耦合器耦合进光纤表面等离子体波传感器,同待测液体发生表面等离子共振后的光线经光纤探头端面反射后经 Y 型耦合器的另一端进入光谱分析仪,并经计算机处理程序进行分析。

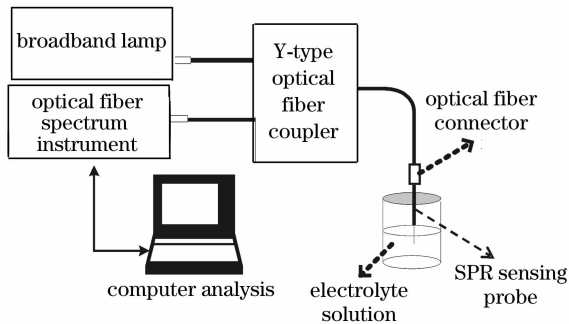


图 4 表面等离子体光纤传感器实验装置

Fig. 4 Experimental system of the optical fiber surface plasma resonance

3.2 实验结果

通常,镀膜设备内测量薄膜厚度的石英晶体振荡仪针对基片是平面的情况设计的,因此,对微米级圆柱面金膜厚度的测试并不准确,且在镀膜过程中,为节省成本,一次性镀 10 根探头,在膜厚测试中,石英晶体振荡仪把炉内所有光纤探头上的薄膜厚度近似为同一根光纤探头,且由于夹持机构的影响,使得光纤探头比原来放置基片的位置更接近于靶材,因此面板上的显示值与实际值存在着一定的偏差,经多次实验证明,石英晶振所测值要小于光纤圆柱面的实际厚度约 10 nm 左右。实验中所用光纤上的膜厚均以仪器上显示的读数为准,以便为以后的光纤镀膜提供更为有意义的参考价值。

实验中同样选择待测介质为水,首先对 SG-12SA 显示面板上为 40 nm 的金膜在与纤芯之间有粘结层与无粘结层的情况下进行了对比,如图 5 所示。从图中可以看出,粘结层对共振深度及半波宽度均有着一定的影响,当加上一定厚度的粘结层时,共振深度变浅,半波宽度展宽,且共振波长发生红移,同理论分析一致。在纤芯与金膜之间镀有同样厚度粘结层的情况下,对镀有不同厚度金膜的光纤表面等离子体波传感器测试结果如图 7 所示。从图中可以看出,随着金膜厚度的增加,共振波长亦出现红移,同理论分析一致。

对发生表面等离子共振时共振处反射光强的计

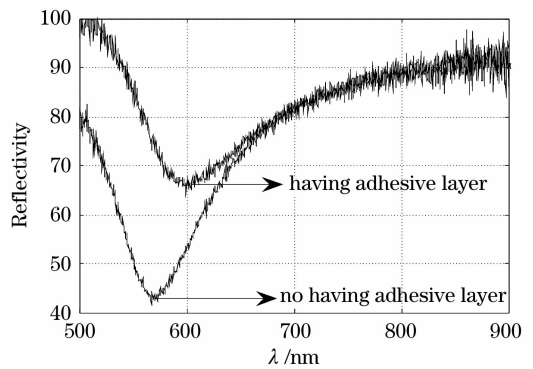


图 5 金膜厚度为 40 nm 时有粘结层与未镀粘结层结果比较

Fig. 5 Comparison of having and no having the adhesive layer when the gold film is 40 nm

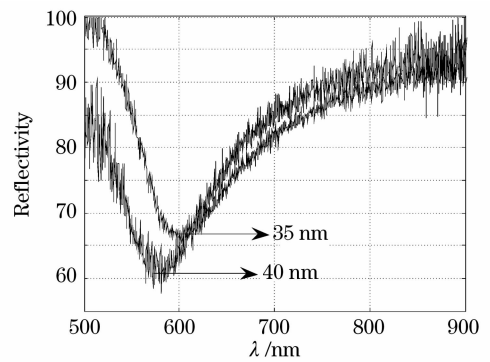


图 6 粘结层厚度相同情况下不同金膜厚度的比较

Fig. 6 Comparison of different thickness of gold film with the same thickness adhesive layer

算,采用了相对光强,并以光源在空气中的光强作为参考,在理论计算中,把发生表面等离子共振后的光强假设为全部从光纤端面反射回来。而在实际镀膜中,光纤很难在其端面上镀上足够厚的薄膜作为反射镜面,导致发生表面等离子共振后的一部分光通过光纤端面透射出去,造成了反射光强的减小。因此,以上实验中所得光谱图中的共振深度要比理论的共振深度浅很多。同时,实验中,由于所用的光源、光谱仪等仪器存在一定的噪声干扰,但在理论仿真中并未考虑这些噪声,使得实验曲线中存在诸多毛刺,在后续工作中可以采用一定的方法对信号进行处理。

4 结 论

针对金膜对熔石英的粘结性较差,在研制光纤表面等离子体波传感器时,为提高传感器的使用寿命,在纤芯与金膜之间增镀一层粘结层,并结合镀膜设备 SG-12SA 镀膜中的参量设置及控制面板上的参量显示,对粘结层及金膜厚度对光纤表面等离子体波传感器的性能影响进行了理论分析及实验研

究。研究表明,随着粘结层及金膜厚度的增加,光纤表面等离子体波传感器共振波长逐渐发生红移,且共振深度变浅。为以后制作性能相对优良的光纤传感器提供借鉴,同时为在微米级的三维柱面上镀膜提供有用的参考价值。实际中制得的 SPR 光纤传感器无论从共振深度或者半波宽度均没有理论仿真中的理想,相比后者,前者共振深度变浅,半波宽度展宽,致使灵敏度下降,产生这些的原因主要是镀膜工艺不完善引起的,因此,目前镀膜工艺是影响光纤表面等离子体波传感器发展的一个瓶颈。

参 考 文 献

- R. C. Jorgenson, S. S. Yee. A fiber optic chemical sensor based on surface plasmon resonance[J]. *Sensors and Actuator*, 1993, **12**: 213~220
- Zeng Jie, Liang Dakai, Zeng Zhenwu *et al.*. Reflective optical fiber surface plasma wave resonance sensor[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(3): 404~409
曾捷, 梁大开, 曾振武等. 反射式光纤表面等离子体波共振传感器特性研究[J]. *光学学报*, 2007, **27**(3): 404~409
- J. Homola, H. B. Lu, S. S. Yee. Dual-channel surface plasmon resonance sensor with spectral discrimination of sensing channels using dielectric overlayer[J]. *Electron Lett.*, 1999, **35**(13): 1105~1106
- Hu Jiandong, Wang Xiaoping, Wen Hongqiao. Surface plasmon resonance hydrogen sensor by using a Au-Pd thin film transducing layer[J]. *Optical Technique*, 2004, **30**(6): 643~646
胡建东, 王晓萍, 文泓桥. 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): 643~646
- Cao Zhenxin, Liang Dakai, Guo Mingjiang. The optimal control of the thickness in the procedure to manufacture the SPW sensors[J]. *Applied Laser*, 2001, **21**(1): 306~308
曹振新, 梁大开, 郭明江. 等离子体表面波传感器中金属薄膜厚度的最优控制[J]. *应用激光*, 2001, **21**(1): 306~308
- Cao Zhenxin, Liang Dakai, Guo Mingjiang. Experimental study on relationship between film thickness and wavelength based on optical fiber SPR 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
- Zeng Jie, Liang Dakai, Du Yan *et al.*. Quasi-distributed optical fiber sensor based on surface plasmon resonance[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(2): 243~248
曾捷, 梁大开, 杜艳等. 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
- Lu Jinjun, Liu Weiguo. Optical thin film technology [M]. Northwestern Polytechnical University Press, 2005. 194.
卢进军, 刘卫国. *光学薄膜技术* [M]. 西北工业大学出版社, 2005. 194
- Zeng Jie. Research on Surface Plasmon Resonance Sensor and its Application [D]. Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2007, 23~26
曾捷. 表面等离子体波传感器及其应用的研究[D]. 南京航空航天大学, 2007, 23~26
- Wu Yingcai, Yuan Yifang. Research of a new principle on seawater salinity measurement based on refractive index change [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(2): 199~202
吴英才, 袁一方. 基于折射率变化的一种新型盐度测量原理研究[J]. *光学学报*, 2005, **25**(2): 199~202
- Cao Zhenxin. Information Acquiring And Displaying Based on the Surface Plasmon Resonance Effect [D]. Southeast University. 2005, 27~33
曹振新. 基于表面等离子体共振效应的信息获取和显示[D]. 东南大学, 2005, 27~33