内置调制层型光纤表面等离子体波共振传感器研究

孙晓明 曾 捷 张倩昀 穆 昊 周雅斌

(南京航空航天大学机械结构力学及控制国家重点实验室, 江苏 南京 210016)

摘要 研究了一种基于内置调制层结构的光纤表面等离子体波共振(SPR)传感器。通过在金膜与纤芯的内侧增覆 具有不同厚度和属性的光学透明薄膜作为内调制层,构成了性能独特的光电复合薄膜,起到调节倏逝波矢量和金 膜表面等离子体振荡波矢量的双重作用,进而控制共振效应,为调节灵敏度提供依据。采用时域有限差分方法对 内置调制层结构光纤 SPR 共振激励模型属性进行数值仿真。在此基础上,研制了用于液体折射率测量的内置调制 层型光纤 SPR 传感探针。实验结果表明,该传感器在 1.335~1.392 折射率范围内,随着待测液体折射率的增大, SPR 共振光谱向长波方向偏移,且灵敏度达到 2263.1 nm/RIU,与基于纤芯-金膜-环境介质三层结构的常规光纤 SPR 传感器相比提高一倍,能够更好地满足环境折射率检测的需求。

关键词 光纤光学;表面等离子体波共振;内置调制层;折射率;灵敏度 中图分类号 TN253 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201333.0128002

Research of Optical Fiber Surface Plasmon Wave Resonance Sensor Based on Built-in Modulation Layer

Sun Xiaoming Zeng Jie Zhang Qianyun Mu Hao Zhou Yabin

(State Key Laboratory of Mechanics and Control of Mechanical Structures, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing, Jiangsu, 210016, China)

Abstract An optical surface plasma wave resonance (SPR) sensor based on the built-in modulation layer structure is studied. A kind of photoelectric composite film with unique performance is constituted by coating optical transparent films with different thicknesses and properties between the gold film and the fiber core, as internal modulation layer. It can adjust both the evanescent wave vector and gold film surface plasma oscillation wave vector, and then control resonance effect to provide a basis for sensitivity adjustment. Numerical simulation is done on the attribute of built-in modulation layer structure optical fiber SPR resonance incentive model using the finite difference time domain method. On this basis, a built-in modulation layer type optical fiber SPR sensor probe is developed for liquid refractive index measurement. The experiment results show that as the refractive index increases, the SPR resonance spectrum shifts to the long wave direction, in refractive index range from 1.335 to 1.392. The sensitivity can reach to 2263.1 nm/RIU, which is two times of conventional optical fiber SPR sensor based on the fiber core-gold film-environment medium three layer structure. All show that this new sensor can meet the needs of the environment index test much better.

Key words fiber optics; surface plasmon wave resonance; built-in modulation layer; refractive index; sensitivity OCIS codes 240.6680; 060.2310; 280.4788

1 引 言

表面等离子体共振效应(SPR)是存在于金属与 非导电介质界面处的物理光学现象,可用于实现对 金属层和介质层属性微小变化的测量。基于 SPR 效应的光学传感技术已在生化检测等多个领域得到 应用^[1~3]。光纤 SPR 传感技术由于具有传输损耗

基金项目:国家自然科学基金(60906038)、国家自然科学基金(51161120326)和江苏省科技支撑计划(BE2011181)资助课题。 作者简介:孙晓明(1987—),女,硕士研究生,主要从事光纤表面等离子波传感器方面的研究。

E-mail: laomingming@126.com

导师简介:曾 捷(1976—),男,副教授,硕士生导师,主要从事光纤传感与结构健康监测方面的研究。 E-mail: zj2007@nuaa.edu.cn(通信联系人)

收稿日期: 2012-07-09; 收到修改稿日期: 2012-08-27

小、能量利用率高、体积小和集成性好等优点,受到 广泛关注,而如何提高光纤 SPR 传感器的灵敏度和 分辨率也已成为研究热点^[4~6]。Jeon 等^[7]采用在光 纤金膜外组装磁性纳米磁珠,大大提高了传感器检 测阿糖胞苷 H1 的灵敏度。Chen 等^[8]研究了以 MgF₂ 为外调制层的光纤 SPR 传感器,提高了传感 器的灵敏度。郭小伟等^[9]在光纤外镀上 Pd-Ag 合 金膜,提高了检测氢气的敏感度。值得指出的是,上 述这些研究方法大都采用外置特异性调制层结构, 该外调制层易受环境影响变性脱落,且往往仅对特 定分子敏感。

为进一步提高光纤 SPR 探针监测精度和灵敏 度,提出了一种基于内置调制层结构的光纤 SPR 传 感器,使其具有比基于纤芯-金膜-环境介质三层结 构的常规光纤 SPR 传感器更优的灵敏性和稳定性, 能够更好地满足环境监测和生物医学检测领域对折 射率监测效果的需求。

2 内置调制层型光纤 SPR 传感器原理

p 偏振光经过光纤纤芯入射到介质界面上,当 入射角达到某一特定角度时,平行于金属/电介质界 面的倏逝波矢量与表面等离子体波(SPW)的波矢 完全匹配,使得两种电磁波模式强烈耦合,导致入射 光能量被表面等离子体波吸收进而发生转移,反射光 强度明显降低^[10]。通过在金属膜的外侧和内侧分别 增覆具有不同厚度和属性的光学透明薄膜作为调制 层,可以制成性能独特的光电功能薄膜,起到调节倏 逝波矢量和金膜 SPW 波矢量的作用。图1(a)、(b)分 别给出具有内、外调制层结构的四层 SPR 效应激励 模型,其中 d₁,d₂ 分别为内层和外层厚度,θ 为入射 角。当调制膜层位于纤芯和金膜之间时,将会同时对 以倏逝波形式渗透出纤芯的入射光波和金膜表面等 离子体波振荡波产生影响,进而使得对应的共振光 谱表现出不同的特性。



图 1 增覆调制层的四层 SPR 效应激励模型。(a)内置调制层结构;(b)外置调制层结构

Fig. 1 SPR effect incentive model of four layers with coated modulation layer. (a) Built-in modulation layer constructure; (b) Built-out modulation layer constructure

这种基于光纤-调制层-金膜-液体介质四层结构的内置调制层型光纤 SPR 模型的单次 SPR 激励效应 所对应光强反射率为^[11]

$$R_{\rm p1} = \left| \frac{r_{\rm o1} + r_{\rm 12} \exp(\mathrm{i}2k_{z1}d_{1}) + r_{\rm 23} \exp[\mathrm{i}2(k_{z1}d_{1} + k_{z2}d_{2})] + r_{\rm o1}r_{\rm 12}r_{\rm 23} \exp(\mathrm{i}2k_{z2}d_{2})}{1 + r_{\rm o1}r_{\rm 12} \exp(\mathrm{i}2k_{z1}d_{1}) + r_{\rm 12}r_{\rm 23} \exp(\mathrm{i}2k_{z2}d_{2}) + r_{\rm o1}r_{\rm 23} \exp[\mathrm{i}2(k_{z1}d_{1} + k_{z2}d_{2})]} \right|^{2},$$
(1)

式中

$$\begin{cases} r_{01} = \frac{\varepsilon_0 k_{z1} - \varepsilon_1 k_{z0}}{\varepsilon_0 k_{z1} + \varepsilon_1 k_{z0}}, \\ r_{12} = \frac{\varepsilon_1 k_{z2} - \varepsilon_2 k_{z1}}{\varepsilon_1 k_{z2} + \varepsilon_2 k_{z1}}, \\ r_{23} = \frac{\varepsilon_2 k_{z3} - \varepsilon_3 k_{z2}}{\varepsilon_2 k_{z3} + \varepsilon_3 k_{z2}}, \end{cases}$$
(2)

式中 k_{zi} 为介质i中垂直于界面的波矢矢量值, ε_i 为介质i的介电常数。

p 光在光纤中传播的光强总反射率为[12]

 $R_{
m p2} = R_{
m p1}^{
m N} =$

 $\begin{bmatrix} \theta_i, d_1, d_2, l, \epsilon_0(\lambda), \epsilon_1(\lambda), \epsilon_2(\lambda), \epsilon_3(\lambda) \end{bmatrix}^{N(\theta_i, l, r)}, (3)$ 式中 $N = l/(r \tan \theta_i)$ 为近轴光线反射次数, θ_i 为反

射角, l 为传感区域长度, r 为纤芯直径。

3 内调制层型光纤 SPR 传感器数值 模拟

时域有限差分方法(FDTD)是将麦克斯韦方程 式在时间和空间领域上进行差分化,利用空间领域 内的电场和磁场进行交替计算,以达到数值计算的 目的^[13]。本文利用基于时域有限差分方法的 Optiwave FDTD软件对内置调制层型光纤 SPR 传 感器的传输特性进行研究。

仿真中所选用的参数主要包括:纤芯折射率为 1.45,直径为 0.6 mm;包层折射率为 1.39,厚度为 0.2 mm;金属膜选用 Lorentz Drude 模型金膜,厚度 为 50 nm,端面金属膜厚度为 200 nm;环境介质为空 气,折射率为 1,光源选用 TM 波(即垂直极化波)。

对于基于纤芯-金膜-环境介质三层结构的常规 光纤 SPR 传感器仿真后得到 Z 方向的坡印亭矢量 Sz 分布图,如图 2(a)所示。其中坡印亭矢量表示电 磁波传输的能流密度,即 S=E×H,反映传输光的 能量变化^[14]。由图 2(a)可知,在靠近入射端的包 层-纤芯段(光波传输区域),能量几乎全部集中于纤 芯内部,即光波在纤芯中传播;在金膜-纤芯段内(共 振激励区域),由于 SPR 效应的存在,使得大量光波 能量外泄并聚集在金膜与纤芯的交界面处。



图 2 光纤 SPR 传感器坡印亭矢量图。(a)常规三层光纤 SPR 传感器;(b)内调制层型光纤 SPR 传感器 Fig. 2 Poynting vector of optical fiber SPR sensor. (a) Ordinary optical fiber SPR sensor; (b) optical fiber SPR sensor with built-in modulation layer

通过在纤芯与金膜之间增覆内调制层(折射率为3.5,厚度为50 nm),构建了基于内置调制层的光 纤 SPR 传感模型。仿真后得到 Z 方向的坡印亭矢 量 S_Z 分布如图 2(b)所示,通过增覆内调制层,能够 使得更多光波能量分布到纤芯外侧,即 SPR 共振效 应更加明显。

为了进一步研究内置调制层结构对光纤 SPR 共振激励效果的影响,需要从激励结构尺寸和材料 属性两方面研究内置调制层厚度和折射率属性变化 对 SPR 共振效应的影响,从而为实现内调制层材料 和厚度选择提供依据。

3.1 内置调制层型光纤 SPR 传感器的传输能量特 性研究

为了研究内调制层厚度对 SPR 效应的影响,设定内调制层折射率为 3.5,分别对内调制层厚度为 100、150、200、250、300、350、400 nm 的模型进行仿 真。在共振区域沿纤芯径向 X=0 处设置观察点,得到观察点处的坡印廷矢量 S_z 如图 3 所示。

由图 3 可知,当内调制层厚度为 100 nm 时,观 察点处的能量远大于其他厚度时该点的能量值。随 着内调制层厚度的增加,观察点处的能量不断下降, 这主要是由于 SPR 现象更加明显,使得更多共振能 量发生转移所致。而当厚度大于 200 nm 时,观察 点处能量随着厚度的增加变化不大,这说明厚度继 续增加对 SPR 效应的影响不大。基于上述仿真分 析,选用 200 nm 作为光纤 SPR 探针的内调制层 厚度。



图 3 纤芯内坡印亭矢量随内调制层厚度的变化曲线图 Fig. 3 Relation between Poynting vector and thickness in core in the interface between gold and modulation layer

为了研究不同内调制层材料对 SPR 效应的影响,设定内调制层厚度为 200 nm,分别对内调制层 折射率为 1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5 的模型进 行仿真,在光纤传感器末端(Z = 5.8 cm)及发生 SPR 效应的金膜与内调制层的分界面处(沿纤芯径 向 $X = 500 \ \mu$ m)分别设置观察点。图 4 为金膜与内 调制层分界面处 X-Y 截面的坡印廷矢量随内调制 层折射率变化曲线。当内调制层折射率为 3.5 时, 坡印亭矢量 S_Z 最大,即此时能量泄露到金膜与调制 层表面最多,SPR 效应最强烈。

图 5 为传感器末端功率谱密度随内调制层折射 率变化曲线。调制层折射率为 3.5 时,传感器末端 对应的功率谱密度最低,这是由于光纤中激发的 SPR 效应会导致光波传输能量的逐渐泄漏,进而使





Fig. 4 Relation curve between Poynting vector and refractive index in the interface between gold and modulation layer



图 5 传感器末端功率谱密度随内调制层折射率变化曲线 Fig. 5 Relation curve between power spectral density and refractive index at the sensor end 得光纤传感器末端能量呈现急剧衰减。SPR 效应 越强烈,在光纤传感器末端观察点处的能量就越低,

RI: 1.30

650

700

Wavelength λ /nm

(a)

1.0

0.8

0.6

0.4

0.2

0

550

600

Reflectivity

相对应的平均功率谱密度值也就越小。

3.2 内调制层型光纤 SPR 传感器的传输谱特性研究

为进一步研究内置调制层对共振效应的影响, 利用 Matlab 软件对光纤 SPR 传感器进行仿真,研 究内置调制层型光纤 SPR 传感器的传输谱特性。 令光纤长度为 20 mm,纤芯直径为 0.6 mm,折射率 为 1.45;金膜厚度为 50 nm,介电常数是随波长变化 的函数为

 $n_{\mathrm{Au}} = (1.8305 \times 10^{-6} \times \lambda^2 - 0.0029818 \times \lambda +$

1.2385) + i × (1.6277 × 10^{-6} × λ^2 +

$$0.010483 \times \lambda - 3.1186$$
, (4)

式中调制层厚度为 200 nm,折射率为 3.5。无内调 制层和增覆 200 nm 调制层的光纤 SPR 传感器,随 环境介质折射率变化的模拟共振光谱曲线图分别如 图 6(a)和图 6(b)所示,图中 RI 为液体的折射率。 由图 6 可知,增覆 200 nm 厚度的内置调制层后,可 以发现随着被测液体折射率的增加,共振波形偏移 量明显增加。

图 7 为共振波长与待测溶液折射率的关系曲 线。无内调制层时,共振波长变化范围为 650.47~ 760.13 nm。而当调制层为 200 nm 时,共振波长变 化范围为 610.81~820.36 nm,不仅共振光谱偏移 范围发生变化,而且曲线斜率明显增大,其斜率即为 传感器灵敏度。经过计算,无内调制层的三层光纤 SPR 传感器灵敏度为 1096.6 nm/RIU,200 nm 内 调制层光纤 SPR 传感器灵敏度为 2095.5 nm/RIU。 因此,选择厚度为 200 nm、折射率为 3.5 的材料作 为内调制层,研制基于内调制层结构的光纤 SPR 传 感探针。



图 6 不同液体折射率对应的模拟共振光谱曲线图。(a)无内调制层光纤 SPR 探针; (b)含 200 nm 厚度内调制层的光学 SPR 探针

Fig. 6 Simulation resonance spectral curves of different liquid refractive indexes. (a) Optical SPR probe without modulation layer; (b) optical SPR probe with 200 nm modulation layer



图 7 共振波长和被测液体折射率的关系曲线

Fig. 7 Relation curves between resonance wavelength and the measured liquid refractive index

4 内置调制层型光纤 SPR 传感探针 制作及实验系统构建

4.1 内置调制层型光纤 SPR 传感探针制作

在光纤探针加工环节,首先使用光纤切割刀截 取长度为 200 mm 的光纤,对其两端面用光纤研磨 机进行磨平、抛光。接着将处理过的光纤一部分浸 入浓硫酸中浸泡 15 min,去除光纤的涂覆层。再将 光纤下端插入装有浓度为 40% HF 酸溶液的聚四 氟乙烯容器中静置约 1 h,去除光纤包层。最后用 蒸馏水和丙酮溶液交替反复冲洗,这样就得到除去 了涂覆层和包层,只有裸纤芯的光纤。

在镀膜环节,将光纤探针插入专用夹具中,夹具 在电机的带动下围绕炉壁进行匀速转动,使光纤外 侧可以均匀的镀上 200 nm 铬膜(内调制层)和 50 nm金膜。图 8 为传感探针结构示意及实物图。





Fig. 8 Photo and structure of optical fiber sensor probe

4.2 实验系统构建

光纤 SPR 传感系统主要由宽带光源、SPR 传感 探针、多模光纤耦合器、微型光纤光谱仪及计算机组 成,如图 9 和图 10 所示。实验过程中,由宽带光源 产生的入射光,经过多模光纤耦合器进入 SPR 传感 探头,出射光从 SPR 传感探头经过多模光纤耦合器 的另一端进入光谱仪,用于采集反射光谱的变化。







图 10 内调制层型光纤 SPR 传感系统实物图 Fig. 10 Photo of built-in modulation layer optical SPR sensor system

4.3 实验结果与讨论

实验中将本文所研制的内置调制层型光纤 SPR 传感器依次置于乙醇、异丙醇、二甲基甲酰胺、 水、乙酸乙酯和邻苯二甲基二丁酯等分析纯溶液,这 些液体折射率依次为1.335、1.341、1.344、1.371、 1.381、1.392。图 11 和图 12 分别为内置调制层型 光纤 SPR 传感探针与普通光纤 SPR 传感探针在这 6 种不同溶液中的共振光谱曲线图。由图 11 可知 随着溶液折射率的增加,内置调制层结型光纤 SPR 传感探针的共振光谱发生向右偏移,共振波长从 617.43 nm 依次逐渐变化为 746.15 nm,且共振光 谱偏移量较无内调制层时呈现明显增大。

图 13 为内置调制层和无调制层情况下的共振 吸收峰位置(共振波长)与待测溶液折射率的关系曲 线。由图 3 可知,通过在纤芯与金属膜层内侧增加 内置调制层,使得光纤 SPR 传感器灵敏度得以大幅 提高,常规三层结构光纤 SPR 传感器的灵敏度系数



图 11 内置调制层光纤 SPR 探针对应的共振光谱曲线 Fig. 11 Relative resonant reflection spectra for different liquid media of built-in modulation layer optical SPR sensor



图 12 普通光纤 SPR 探针对应的共振光谱曲线

Fig. 12 Relative resonant reflection spectra for different liquid media of ordinary optical SPR sensor



图 13 共振波长与待测溶液折射率的关系曲线

Fig. 13 Relation between resonance wavelength and refractive index of measured liquid

为1140.3 nm/RIU,而内置调制层 SPR 传感器的灵 敏度系数达到 2263.1 nm/RIU,灵敏度提高了 一倍。

表1为两种光纤 SPR 传感探针灵敏度比较。 由表1可知,实验结果与仿真结果基本一致,但存在 略微差异。导致这种现象主要原因是:1)仿真是利 用理论公式对 SPR 效应进行模拟计算,但实验过程 中共振波长会受到温度、湿度等环境因素的影响;2) 由于该传感器制作工艺尚未完善,使得传感探针的 镀膜厚度无法精确控制,也会引入一定误差。

表1 两种光纤 SPR 传感器的灵敏度特性对比

Table 1Sensitivity comparison of two kinds of optical fiberSPR sensors for simulated and experimental results

	Simulation / (nm/RIU)	Experiment / (nm/RIU)
Ordinary	1096.6	1140.3
Built-in modulation layer	2095.5	2263.1
Sensitizing multiples	1	1

5 结 论

提出了一种基于内调制层结构的光纤 SPR 传 感器模型。通过在金膜与纤芯的内侧增覆具有不同 厚度和属性的光学透明薄膜作为内调制层,可以构 成性能独特的光电复合薄膜,起到同时调节倏逝波 矢量和金膜 SPW 矢量的作用。这种共振机理模型 不仅可以调节共振光谱偏移范围,还能够为实现传 感器灵敏度调节提供依据。研究结果表明,该传感 器在 1.335~1.392 折射率范围内,随着待测液体折 射率增大,传感器共振光谱向长波方向偏移,且灵敏 度达到 2263.1 nm/RIU,与常规三层光纤 SPR 传感 器相比提高了一倍,能够更好地满足环境监测和生 物医学检测领域对折射率监测效果的需求。

参考文献

- 1 T. L. Yeo, T. Sun, K. T. V. Grattan. Fibre-optic sensor technologies for humidity and moisture measurement[J]. Sensors and Actuators A, 2008, 144(2): 280~295
- 2 Liu Chang, Zhou Zhengfeng, Chen Shufen *et al.*. Surface plasmon resonance sensor based on compact disk grating [J]. *Chinese J. Lasers*, 2012, **39**(3): 0314001
- 刘 畅, 邹正峰, 陈淑芬. 基于光盘光栅的表面等离子体共振传感器[J]. 中国激光, 2012, **39**(3): 0314001
- 3 Qin Xiaojuan, Guo Ya'nan, Xue Wenrui. Propagation properties of a surface plasmonic waveguide with a double-square-shaped air core[J]. Acta Optica Sinica, 2010, **30**(12): 3537~3541 秦小娟, 郭亚楠, 薛文瑞. 双正方形中空表面等离子体光波导的 传输特性研究[J]. 光学学报, 2010, **30**(12): 3537~3541
- 4 Henghua Deng, Dongfang Yang, Bo Chen et al.. Simulation of surface plasmon resonance of Au-WO_{3-x} and Ag-WO_{3-x} nanocomposite films [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2008, **134**(2): 502~509
- 5 Hong Xiaogang, Xu Wendong, Zhao Chengqiang *et al.*. Optimal design of surface plasmon resonance films structure [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(7): 2164~2168

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): 2164~2168

6 Hong Xiaogang, Xu Wendong, Zhao Chengqiang et al.. Effect of probe on surface plasmon resonance [J]. Acta Optica Sinica, 2010, 30(10): 3049~3052 洪小刚,徐文东,赵成强等. 探针对表面等离子体共振的影响 [J]. 光学学报,2010,**30**(10):3049~3052

- 7 B. J. Jeon, M. H. Kim, J. C. Pyun. Application of a functionalized parylene film as a linker layer of SPR biosensor[J]. Sensors and Actuators B; Chemical, 2011, 154(2): 89~95
- 8 Y. Chen, R. S. Zheng, Y. H. Lu. Fiber-optic surface plasmon resonant sensor with low-index anti-oxidation coating[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2011, 9(10): 100605
- 9 Guo Xiaowei, Chen Dejun, Ou Zhonghua et al.. Research on fiber hydrogen sensor with exposed cores based on surface plasmon resonance [J]. J. Optoelectronics • Laser, 2009, 20(4): 449~461

郭小伟,陈德军,欧中华.一种基于表面等离子体共振的多模光 纤 H₂ 传感器[J].光电子·激光,2009,**20**(4):449~461

10 Wang Yutian, Zheng Longjiang, Hou Peiguo. Photonics and Optical Fiber Sensor Technology[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2003. 11~13

王玉田,郑龙江,侯培国.光电子学与光纤传感器技术 [M].北京:国防工业出版社,2003.11~13

11 B. D. Gupta, Anuj K. Sharma. Sensitivity evaluation of a multi-

layered surface plasmon resonance-based fiber optic sensor: a theoretical study [J]. Sensors and Actuators B, 2005, 107(1): $40 \sim 46$

- 12 Wu Shikang, Wang Pengfei. Surface plasmon resonance (SPR)a new type of chemical testing method[J]. *Imaging Science and Photochemistry*, 2008, 26(2): 157~168
 吴世康, 汪鹏飞. 表面等离子共振(SPR)——一种新型化学检测 方法的原理[J]. 影像科学与光化学, 2008, 26(2): 157~168
- 13 Yao Yuhong, Li Yanfeng, Liu Bowen. Analysis of real photonic crystal fibers by finite-difference frequency-domain method combined with digital image processing [J]. Acta Optica Sinica, 2008, 28(7): 1384~1389 姚宇宏, 栗岩锋, 刘博文. 基于图像处理的频域有限差分法用于实际光子晶体光纤的研究 [J]. 光学学报, 2008, 28(7): 1384~1389
- R. Shams, P. Sadeghi. On optimization of finite-difference timedomain (FDTD) computation on heterogeneous and GPU clusters [J]. J. Parallel and Distributed Computing, 2011, 71(4): 584~593

栏目编辑: 王晓琰