

基于银/二氧化钛复合膜的表面等离子共振气体传感器

邓亚利¹, 李梅², 王鸣^{2*}, 郝辉^{1*}, 夏巍¹

1. 南京师范大学计算机与电子信息学院, 江苏南京 210023

2. 南京师范大学物理科学与技术学院, 江苏省光电技术重点实验室, 江苏南京 210023

摘要 表面等离子体共振是一种免标记的传感技术,当介质周围的介电常数发生改变时,则 SPR 谐振光谱特性也会随之改变。因此表面等离子体共振传感技术已广泛应用于生物化学和环境监测等领域。由于二氧化钛(TiO₂)覆盖层不仅可以保护金属层,还能调谐 SPR 谐振的光谱强度和共振波长于近红外波段,应用于 1550 nm 的光纤传感,其氧化还原反应还能使其用于检测气体。由于氢气易燃易爆性,随着氢能源的广泛应用,因此对低浓度氢气检测技术研究具有特殊的意义。提出一种可更换银/二氧化钛复合膜的表面等离子共振的气体传感器,研究了 SPR 传感器在 1550 nm 近红外波段对气体的敏感特性。研制了可更换银/二氧化钛复合膜的表面等离子共振(SPR)气体传感器。研究了在近红外波段对气体的表面等离子体共振光谱特性。仿真计算 Kretschmann 棱镜耦合的四层结构模型的共振光谱强度与银膜厚度,二氧化钛厚度和棱镜材料的关系,优化了 Ag 和 TiO₂ 层的厚度以获得最大灵敏度,得到的最佳膜厚是 45 nm Ag 和 110 nm TiO₂。Ag/TiO₂ 薄膜设计为可更换的一次性气敏膜,采用蒸镀和溅射方法镀膜,制备成本文所使用的 SPR 传感器。利用 Ag/TiO₂ 薄膜在复合界面产生 SP 共振光谱的移动,对气体进行测试。采用 Kretschmann 棱镜耦合结构的光谱波长检测实验系统。固定光源和入射角,测量波长的偏移量。宽光源(波长范围:1462~1662 nm)通过环形器、准直器,照射到棱镜和可更换的 Ag/TiO₂ 敏感膜,经全反射(TIR)后,再由高反射镜反射回传感膜,并以相同的 TIR 角和光路再次反射回到准直器,从而被光谱仪检测。实验结果表明,Ag/TiO₂ 复合膜可以调谐共振波长到 1550 nm 近红外波段,增强该传感器的光谱灵敏度,低浓度(14.7%~25%)氢气下的灵敏度可达 $-8.305 \text{ nm} \cdot \%^{-1}$ 。并且可通过更换气敏膜检测不同的气体,增加生物相容性和气体传感能力。

关键词 银/二氧化钛复合膜;表面等离子体共振;气体传感器

中图分类号: O647 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)03-0743-06

引言

表面等离子体共振是一种免标记的传感技术,其共振条件取决于金属和介质界面介电常数。当介质周围的介电常数发生改变时,则 SPR 谐振条件也会随之改变。因此表面等离子体共振传感技术已广泛应用于生物化学^[1-2],医学诊断^[3-5],和环境监测^[6-7]等领域。Kretschmann 和 Otto 采用了衰减全反射(ATR)法不仅深入研究了金属和介质表面上的光激发 SPR 现象,而且研究了光激发表面等离子体共振的方法^[8-9]。Kretschmann 型 SPR 传感器在棱镜的底部表面涂有金属层,当光在棱镜的底部发生全内反射时,可产生表面

等离子共振。在 SPR 传感器中,银和金是触发 SPR 的首选金属,因为它们化学上稳定,同时对折射率变化具有良好的折射率响应和高灵敏度^[10]。除了金以外多数金属都有容易被氧化的缺点,这限制了传感器的许多应用。二氧化钛(TiO₂)作为一种宽带隙且环保的金属氧化物半导体材料,受到广泛的关注。采用 TiO₂ 覆盖层可以保护金属层,还能调谐传感器的灵敏度和共振波长。由于其在 1550 nm 近红外波段广泛的光学和电子特性,其氧化还原反应使其多用于检测气体^[11-12]。

在气体检测系统中,金属氧化物敏感膜气体传感器具有成本低、灵敏度高和易与光电子系统兼容等优点而日益受到重视。其中,TiO₂ 气敏材料具有工作温度低、性能好、制备

收稿日期:2021-02-01,修订日期:2021-03-01

基金项目:国家自然科学基金项目(51775283)资助

作者简介:邓亚利,1994年生,南京师范大学计算机与电子信息学院硕士研究生 e-mail:597158879@qq.com

* 通讯作者 e-mail:wangming@njnu.edu.cn; huihao@njnu.edu.cn

简单等独特优点。氢气由于具可燃性和易爆性,因此在气体检测技术研究中具有特殊的意义^[13-15]。本文提出一种可更换银/二氧化钛复合膜的表面等离子共振的气体传感器,研究了 SPR 传感器在 1 550 nm 近红外波段对气体的敏感特性。通过磁控溅射技术在 K9 棱镜上蒸镀 Ag/TiO₂ 气体敏感膜,设计了 Kretschmann 型的 SPR 棱镜耦合光路。实验结果表明,我们提出的基于可更换银/二氧化钛复合膜的表面等离子共振的气体传感器的灵敏度较高,该传感器对低浓度(14.7%~25%)的氢气具有很好的响应、灵敏度为-8.305 nm·%⁻¹。该实验简单,易操作,并且可通过更换气敏膜检测不同的气体。

1 理论分析

1.1 四层 SPR 原理

Kretschmann 型 SPR 传感器是一个四层系统,包括 K9 棱镜、金属层、氧化物层和感测介质。从理论上讲,在入射角或波长为某一适当值的条件下,表面等离子体与倏逝波的频率和波数相等,二者将发生共振,光能被吸收,使反射光能量急剧下降,在反射光谱上出现共振峰(即反射强度最低值),此时入射光的入射角或波长称为 SPR 的共振角或共振波长。采用基于波长调制的方法来分析该敏感膜的传感特性,我们需要分析各层折射率随波长的变化。以下是 K9 棱镜折射率与波长的 Sellmeier 公式^[14]

$$n_{\lambda} = \sqrt{A_0 + A_1 \lambda^2 + A_2 \lambda^{-2} + A_3 \lambda^{-4} + A_4 \lambda^{-6} + A_5 \lambda^{-8}} \quad (1)$$

式(1)中: A_0, A_1, \dots, A_5 为一组待定常数; λ 为入射波长(单位为 μm); n_{λ} 为对应 λ 的折射率值。K9 棱镜的一组系数 $A_0 - A_5$ 为: $A_0 = 2.69185, A_1 = -9.449785 \times 10^{-3}, A_2 = 1.163685 \times 10^{-2}, A_3 = -1.38036 \times 10^{-4}, A_4 = 4.419505 \times 10^{-5}, A_5 = -2.344665 \times 10^{-6}$ ^[11]。

TiO₂ 膜的 Sellmeier 公式^[15]

$$n_{\text{TiO}_2} = \sqrt{5.913 + \frac{0.2441 \times \lambda^2}{\lambda^2 - 0.0803}} \quad (2)$$

金属薄膜的介电常数 $\epsilon_m(\lambda)$ 使用 Drude 公式,一般可表示为^[15]

$$\epsilon_m(\lambda) = \epsilon_{\text{mr}} + i\epsilon_{\text{mi}} = 1 - \frac{\lambda_p^2 \lambda_c}{\lambda_p^2 (\lambda_c + i\lambda)} \quad (3)$$

式(3)中, ϵ_r 是介电常数的实部, ϵ_i 是介电常数的虚部, λ_p 和 λ_c 分别为金属的共振波长和等离子体波长,对于 Ag 来说, $\lambda_p = 1.4541 \times 10^{-7}$ m 和 $\lambda_c = 1.7614 \times 10^{-5}$ m。

水分子在 TiO₂ 表面极易发生吸附分解形成表面羟基,因此 TiO₂ 薄膜有较好的吸附性能, TiO₂ 薄膜在制备时易形成氧空位,当薄膜接触到还原性气体氢气时会发生还原反应,导致 TiO₂ 的电学性质即介电常数发生改变,导致入射光经过不同折射率的介质后,透射谱发生变化,共振峰移动,从而达到传感作用。

1.2 Kretschmann 棱镜耦合的四层 SPR 仿真分析

1.2.1 模型

由于传感器敏感膜基板的厚度远大于光波长,因此在整个实验中,再利用与棱镜相同的材质作为基片,在基片上镀

上金属薄膜后再制备一层对被测介质敏感的金属氧化物,即可以看作四层 SPR 的传感结构如图 1 所示。其中棱镜选择的材质是 K9 玻璃的等边棱镜,玻璃基片的材质与棱镜的材质相同,高反射镜是实现双程的装置,被测介质为室温下的气体。

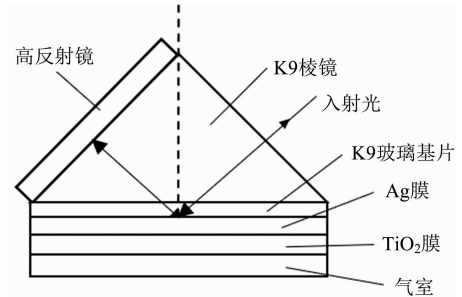


图 1 四层 Kretschmann 棱镜耦合式 SPR 传感结构

Fig. 1 Four-layer Kretschmann prism coupling SPR sensing structure

四层 SPR 传感结构的模拟参数如下: Ag 和 TiO₂ 的膜厚初始设置分别为 45 和 110 nm。众所周知, Ag 是 SPR 传感器的良好材料。TiO₂ 是因为它在暴露于还原氢时能够改变 TiO₂ 的介电常数。入射光源选择损耗小的 1 550 nm 激光,按图 1 的传感结构仿真敏感膜系。

1.2.2 棱镜耦合 SPR 传感系统的影响因素

(1)棱镜材料:我们选择了三种常见的棱镜材料 K9, ZF1, ZF2($n=1.51637, 1.64746, 1.80627$)进行理论模拟。根据控制变量法,固定入射光源,入射角度,仅改变棱镜的材料进行计算,结果如图 2 所示,棱镜 SPR 传感器中的共振波长随着棱镜折射率的增加而减小,及发生蓝移且共振谷降低。棱镜材料是 K9 玻璃时共振谷最低,表明该材料的棱镜 SPR 现象最为明显,且共振波段在通信 C 波段附近,因此本次实验采用 K9 材料的棱镜作耦合棱镜。

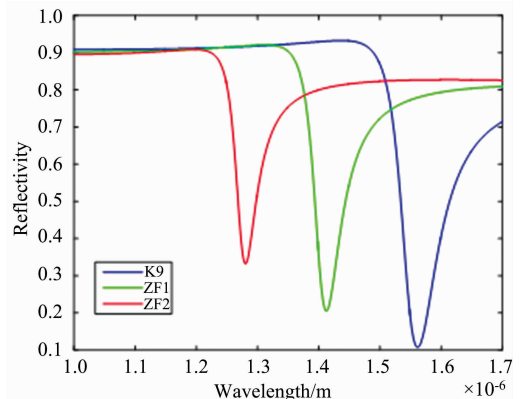


图 2 几种棱镜的反射光谱

Fig. 2 The Reflecting spectra for different prisms

(2)敏感膜厚度的影响

为了研究基于四层 SPR 原理的 Ag/TiO₂ 敏感膜的传感性能,我们仿真了不同 Ag 膜厚度在 TiO₂ 膜厚为 110 nm 时的光谱,结果如图 3。金属膜层厚度的改变使得共振强度发

生相应的变化，对于共振谷的波长变化并没有影响。共振幅度逐渐减小，反射率增大，银膜厚度为 40 nm 时反射率比较低，这会导致反射光较弱，不太利于光谱仪的检测。银膜厚度为 55 nm 时共振深度小且半高宽小，相较其他参数检测效果可能不太理想。从系统 SPR 光谱的共振深度以及系统的响应灵敏度两个方面考虑，可以得出金属膜厚度为 45~50 nm 是激发 SPR 光谱的共振比较理想的传感膜厚度范围。

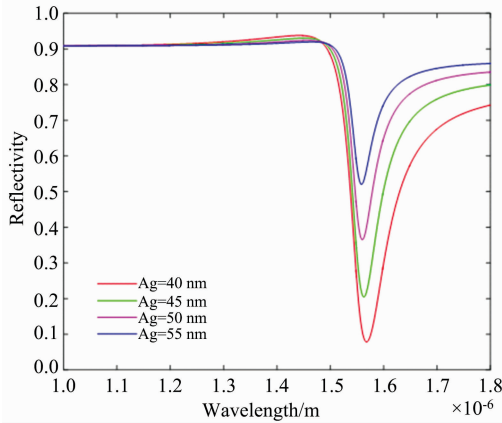


图 3 不同 Ag 膜厚度对 SPR 共振谱的影响
Fig. 3 The influence of different Ag film thickness on SPR resonance spectra

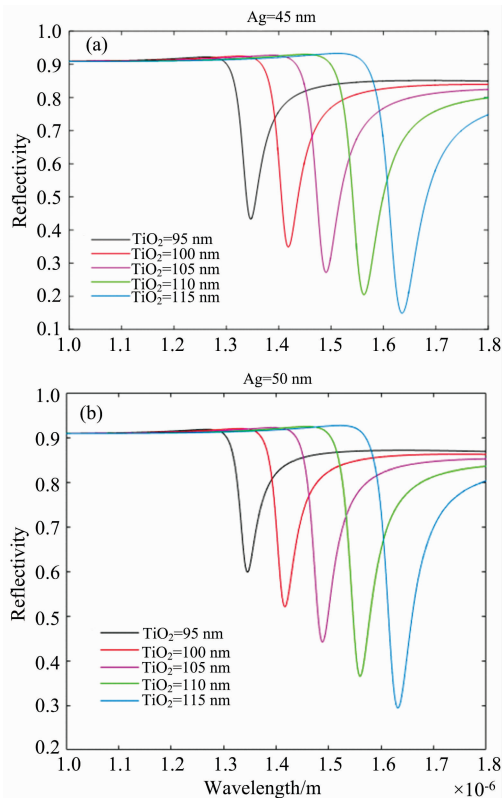


图 4 TiO₂ 厚度对 SPR 共振的影响
(a): Ag=45 nm; (b): 50 nm

Fig. 4 The effect of TiO₂ thickness on SPR resonance
(a): Ag=45 nm; (b): 50 nm

为了研究 TiO₂ 薄膜对传感器性能的影响，我们仿真了不同 TiO₂ 膜厚在 Ag 膜厚度分别为 45 和 50 nm 的光谱图，如图 4 所示。仿真结果表明随 TiO₂ 的膜厚增加 90~115 nm，SPR 共振波长逐渐红移，当 TiO₂ 膜的厚度达到 110 nm 时，共振波长达通信波段，且在通信波段共振幅度达到最大。TiO₂ 薄膜不仅可以有效的保护 Ag 金属薄膜，对 SPR 共振谱还有调控作用，因此实验中我们选择 110 nm 厚度 TiO₂ 进行实验。

为了研究 TiO₂ 薄膜传感器对折射率的传感性能，进一步确定 Ag 膜的厚度，我们分别仿真了不同折射率环境下 TiO₂=110 nm; Ag=45 和 50 nm 的光谱，如图 5 所示。可知随着折射率的增加，波谷位置所在的波长不断增加，反映了反射光谱随折射率的增加发生红移，且共振幅度也在增大。因此可以通过测量谱线的偏移来计算环境折射率的变化。

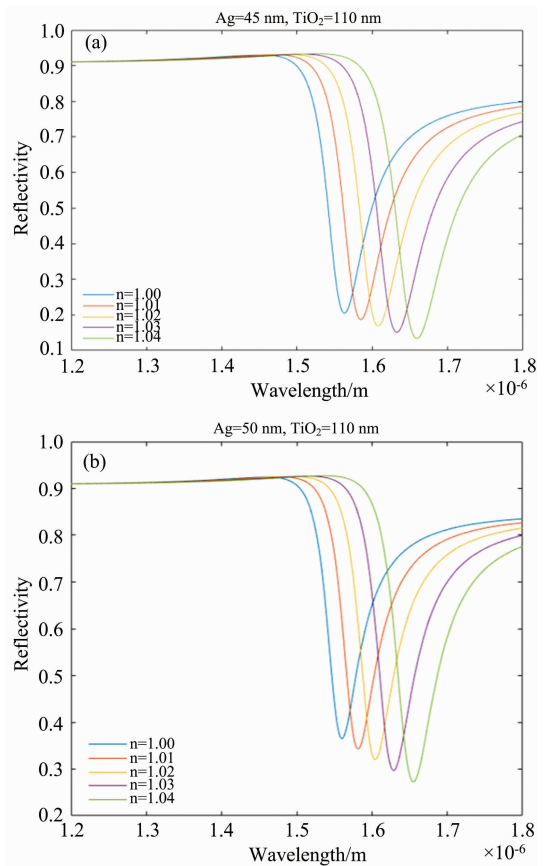


图 5 不同环境折射率下传感器的反射光谱
(a): 45 nm Ag/110 nm TiO₂; (b): 50 nm Ag/110 nm TiO₂
Fig. 5 The reflectance spectrum of the sensor under different environmental refractive indexes
(a): 45 nm Ag/110 nm TiO₂; (b): 50 nm Ag/110 nm TiO₂

SPR 共振谷位置随环境折射率的变化如图 6 所示。折射率变化范围为 1~1.04。Ag 膜厚度增加，SPR 共振波长移至更长的波长。从图 6 曲线的斜率可以看出，Ag 薄膜为 45 nm 时灵敏度较高，因此实验中选择 45 nm/Ag, 110 nm/TiO₂ 进行实验。

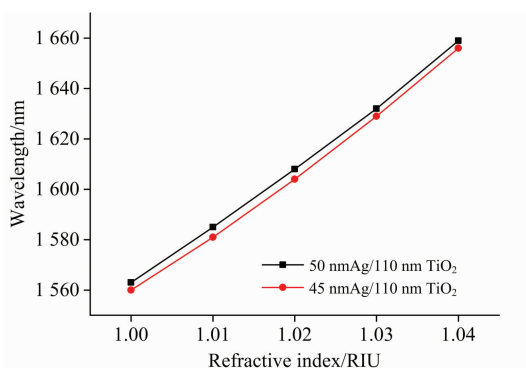


图 6 SPR 共振谷位置随环境折射率的变化关系图

Fig. 6 The relationship between the position of the SPR resonance valley and the refractive index of the environment

2 实验部分

2.1 可更换气敏膜的制备

基于四层 Kretschmann 棱镜耦合的 SPR 共振气体传感器,如图 1 所示。本文所使用的 Ag/TiO₂ 薄膜设计为一次性气敏膜,采用蒸镀和溅射方法镀膜,制备成本文所使用的 SPR 敏感膜。首先把玻璃基片切成与棱镜底边同样大小的尺寸,然后利用丙酮、乙醇、去离子水超声清洗。在与棱镜相同材料的玻璃基片上先后蒸镀 Ag 膜和溅射 TiO₂ 敏感膜。先将基片放置在直流磁控溅射的基板上进行银膜的镀膜,蒸镀 Ag 膜厚达 45 nm。接着样品放置在反应室的射频反应溅射的基板上进行射频溅射,溅射 TiO₂ 膜厚达 110 nm。最后使用折射率相同的松柏油将气敏膜粘贴到棱镜的底面。

TiO₂ 传感薄膜在制备过程中通入 H₂ 气体极易形成氧空位,当与氧气接触时,发生物理吸附和化学吸附,当遇到还原性气体 H₂ 时,与膜表面的氧离子结合,释放出许多自由电子,因而改变了 TiO₂ 薄膜的电学性能,继而改变了薄膜的介电常数,达到传感的作用。

2.2 实验装置

采用 Kretschmann 棱镜耦合结构的波长检测实验系统,如图 7(a)所示。固定光源和入射角,测量波长的偏移量。1 550 nm 宽光源(波长范围:1 462~1 662 nm)通过环形器的 1 端口进入,从 2 端口出通过准直器照射到棱镜(棱镜横截面尺寸为 12 mm×12 mm×5 mm,高 5 mm,材质为 K9 玻璃)镀有可更换 Ag/TiO₂ 敏感膜的底面,经全反射(TIR)后,再由高反射镜反射回传感膜,并以相同的 TIR 角和光路再次反射回到准直器,从而被光谱仪检测。

实验装置如图 7(b)所示。1 550 nm 的宽光源(OPEAK LSM-ASE-CL)以 60.7°的入射角入射到棱镜的敏感膜,经高反射镜再次与敏感膜发生 SPR 作用以原路返回到光纤准直器,从而被光谱分析仪(YOKOGAWA AQ6370)探测。敏感膜与气体发生物理吸附和化学吸附,介电常数发生改变,从而达到传感的作用。

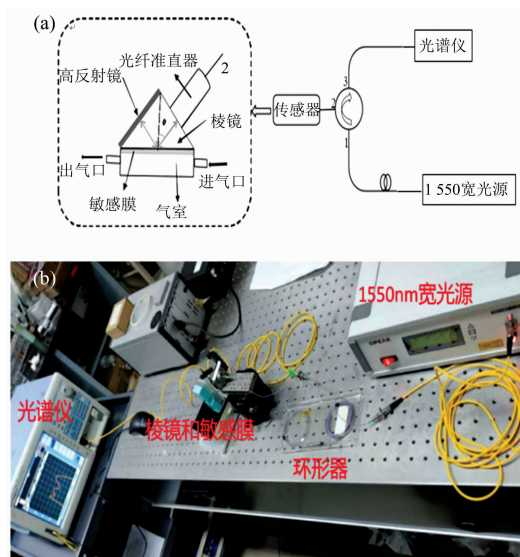


图 7 (a) 基于波长检测的 SPR 共振气体传感器示意图; (b) SPR 共振气体传感器实验装置

Fig. 7 (a) Schematic diagram of SPR resonance gas sensor based on wavelength interrogation; (b) The experimental setup SPR resonance gas sensor

3 结果与讨论

实验中用 5 mL 注射器向气室中注射不同浓度的氢气,每次注射气体都先注入高纯度氮气对气室进行清洗,以减小气室中杂气体的影响。不同浓度气体下的光谱图如图 8 所示。图 9 是图 8 中波谷波长与气体浓度的变化关系图。

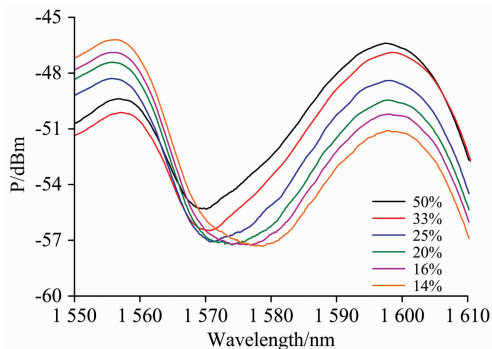


图 8 不同氢气浓度的光谱图

Fig. 8 Spectra of different hydrogen concentrations

由图可见,随着氢气浓度的增大,波谷位置向短波长移动(蓝移)。不同浓度的气体是氢气和氮气混合配置的。混合后的气体折射率具有折射率加和性,如 A 的折射率为 a 、B 的折射率为 b ,两者按 A40%和 B60%体积混合,那么混合后的折射率为 $a \times 40\% + b \times 60\%$ 。已知在室温下纯氢气的折射率为 1.000 132 RIU,氮气的折射率为 1.000 298 RIU,随着氢气浓度的增大,混合后的折射率减小。光谱线发生蓝移。氢气浓度越高,共振波长的偏移量变小,这说明敏感膜吸附氢气是有吸附极限的。

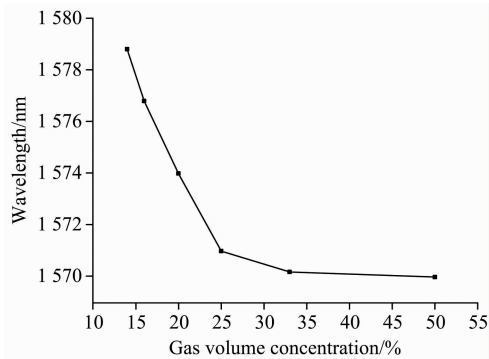


图9 波谷位置与氢气浓度的关系图

Fig. 9 The relationship between the trough position and the hydrogen concentration

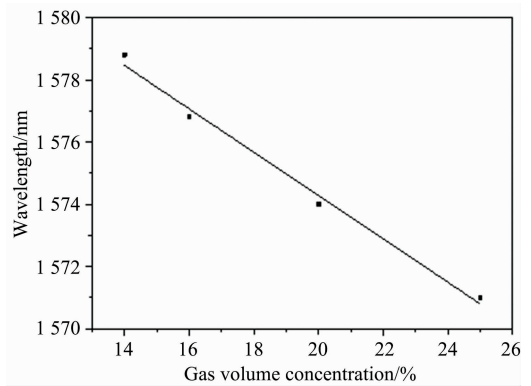


图10 SPR共振谷波长与气体浓度的线性拟合图

Fig. 10 Linear fitting diagram of SPR resonance valley wavelength and gas concentration

由图10可以看出SPR共振波长在氢气浓度为14%、16%、20%、25%范围内具有良好的线性关系，其斜率就是该传感器的灵敏度。

$$S = \frac{\text{共振波长的偏移量}}{\text{气体浓度的偏移量}} = -8.305 \text{ nm} \cdot \%^{-1}$$

即SPR共振谷位置随着氢气浓度的增加向波长小的位置偏移(蓝移)，氢气浓度每变化1%传感器共振波长偏移8.305 nm。这种双程配置的检测方法比传统的方法灵敏度高，测量系统简单易操作，且不受电磁波的影响。

4 结论

本文提出了基于银/二氧化钛复合膜的表面等离子共振的气体传感器。通过对Kretschmann棱镜耦合的四层SPR仿真，得出Ag/TiO₂敏感膜的表面等离子共振传感特性。在1550 nm宽光源激励下，Ag/TiO₂界面发生SPR共振。该传感器对低浓度的氢气(14.7%~33.3%)有较好的响应，灵敏度为-8.305 nm·%⁻¹。本文提出的基于表面等离子共振的气体传感器，结构简单，可通过更换气敏膜检测不同的气体，故在生化、环境监测等领域具有良好的应用前景。

References

- [1] Bhatia P, Yadav P, Gupta B D. *Sensors & Actuators B: Chemical*, 2013, 182: 330.
- [2] LI Wen-chao, MENG Xiao-yun, PIAO Rui-qi, et al(李文超, 孟晓云, 朴瑞琦, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2016, 36(2): 571.
- [3] Jeong H H, Erdene N, Lee S. K, et al. *Optical Engineering*, 2011, 50: 124405.
- [4] Ebersole R C, Miller J A, Moran J R, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 1990, 112: 3239.
- [5] Shushama K N, Rana M M, Inum R, et al. *Optics Communications*. 2017, 383: 186.
- [6] Verma R, Gupta B D. *Food Chemistry*, 2015, 166C: 568.
- [7] Diazherrerera N, Esteban O, Navarrete M C, et al. *Measurement Science and Technology*, 2006, 17: 2227.
- [8] Kretschmann E, Raether H. *Zeitschrift Für Naturforschung A*, 1968, 23: 2135.
- [9] Otto A. *Zeitschrift Für Physik A Hadrons & Nuclei*, 1968, 216: 398.
- [10] Lecaruyer P, Canva M, Rolland J. *Applied Optics*, 2007, 46(12): 2361.
- [11] Coelho L C C, De Almeida J M M M, Moayyed H, et al. *Journal of Lightwave Technology*, 2015, 33(2): 432.
- [12] Wang Tao, Zhang Mingjiang, Liu Kun, et al. *Optics Communications*, 2019, 448: 93.
- [13] TAO Chang-yuan, TANG Jin-jing, DU Jun, et al(陶长元, 唐金晶, 杜军, 等). *Materials Review(材料导报)*, 2005, (2): 9.
- [14] GUO Wen-ting, LI Xiu-li, WEI Tian-xin(郭文婷, 李秀丽, 韦天新). *Progress in Chemistry(化学进展)*, 2008, 1: 155.
- [15] Hübert T, Boon-Brett L, Black G, et al. *Sensors and Actuators B*, 2011, 157: 329.

Surface Plasmon Resonance Gas Sensor Based on Silver/Titanium Dioxide Composite Film

DENG Ya-li¹, LI Mei², WANG Ming^{2*}, HAO Hui^{1*}, XIA Wei¹

1. School of Computer and Electronic Information, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China

2. Key Laboratory of Optoelectronic Technology of Jiangsu Province, School of Physics Science and Technology, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China

Abstract Surface plasmon resonance is a label-free sensing technology. When the dielectric constant around the medium changes, the SPR resonance spectral characteristics will also change. Because the titanium dioxide (TiO_2) covering layer can completely protect the metal layer, it can be converted into a 1 550 nm optical fiber sensor through the spectral intensity and reflection wavelength of SPR reflection at the near-infrared wavelength, and its redox reaction can also realize the effective use of detection gas. Due to the flammability and explosiveness of turbines and the wide application of converted hydrogen energy, it has special significance for researching low-concentration gas-phase detection technology. This paper proposes a replaceable silver/titanium dioxide composite film surface. Plasma resonance gas sensor studied the SPR sensor near 1 550 nm. Surface plasmon resonance spectral characteristics. The relationship between the resonance spectrum intensity of the four-layer structure model coupled with the Kretschmann prism and the thickness of the silver film, the thickness of titanium dioxide and the prism material was calculated by simulation, and the maximum sensitivity of the thickness of Ag and TiO_2 layers were optimized. The best film thicknesses obtained were 45 nm Ag and 110 nm TiO_2 . The Ag/ TiO_2 film is designed as a replaceable one-time gas-sensitive film coated by evaporation and sputtering methods to prepare the SPR sensor used in this article. The Ag/ TiO_2 film is used to generate the SP resonance spectrum shift at the composite interface to test the gas. Spectral wavelength detection experimental system using Kretschmann refractive index conversion structure. Fix the light source and the incident angle, and measure the displacement of the wavelength. The 1 550 nm wide light source (wavelength range: 1 462~1 662 nm) is irradiated to the prism coating and the replaceable Ag/ TiO_2 sensitive film through the circulator and collimator. It then is reflected by the high reflector after the total reflection (TIR) The sensing film is reflected to the collimator again with the same TIR angle and light path, to be detected by the spectrometer. Experimental results show that the Ag/ TiO_2 composite film can convert the resonance wavelength to 1 550 nm near-infrared spectrum, enhancing the sensor's spectral sensitivity, and the sensitivity under low concentration (14.7%~25%) microns can reach $-8.305 \text{ nm} \cdot \%^{-1}$. Moreover, it can detect different gases by replacing the gas-sensitive membrane with increasing biocompatibility and gas sensing capabilities.

Keywords Silver/titanium dioxide composite film; Surface plasmon resonance; Gas sensor

(Received Feb. 1, 2021; accepted Mar. 1, 2021)

* Corresponding authors