

文章编号: 1005-5630(2022)01-0087-08

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5630.2022.01.013

# 高折射率镀膜聚合物波导传感器的制备

谭 冰, 蔡 斌

(上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

**摘要:** 为了提高利用倏逝波传感的光纤传感器的灵敏度问题, 仿真并验证了一种基于高折射率镀膜的光纤传感器。首先两根光纤之间利用激光诱导波导自行成技术形成聚合物波导, 并在波导表面镀上一层高折射率  $Ta_2O_5$  薄膜以增强波导表面倏逝波强度, 从而增加传感器灵敏度。根据聚合物波导制备结果, 使用 COMSOL Multiphysics® 软件对  $Ta_2O_5$  的厚度进行优化和仿真, 并根据此仿真结果选取 70, 100 和 150 nm 3 种厚度制备高折射率镀膜聚合物波导传感器。光谱测量结果表明,  $Ta_2O_5$  膜在 100 nm 厚度下, 该传感器对罗丹明 B 水溶液可获得吸收光谱  $1 \times 10^{-8}$  g/mL 的检测极限。该传感器具有成本低、体积小、制作简单、灵敏度高的优点, 在各个领域拥有广阔的应用前景。

**关键词:**  $Ta_2O_5$  镀膜; COMSOL Multiphysics®; 聚合物光波导; 倏逝波传感

**中图分类号:** O 439 **文献标志码:** A

## Preparation of high-refractive-index film coated polymer waveguide fiber sensor

TAN Bing, CAI Bin

(School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

**Abstract:** To improve the sensitivity of optical waveguide sensor based on evanescent wave sensing, a kind of high-refractive-index film coated waveguide optical fiber sensor is proposed by simulation and verified by experiment. In this study, we propose an optical fiber-waveguide-fiber EF sensing platform, which composes of a  $Ta_2O_5$  coated polymer waveguide sandwiched by two multimode optical fibers, to enhance the intensity of evanescent wave and increase the sensitivity of the sensor. Through simulation results, the  $Ta_2O_5$  film thickness was optimized. We selected 70 nm, 100 nm and 150 nm thickness for the coating experiments. With the coating thickness of 100 nm, we achieved absorption spectrum limit of detection for Rh B of  $1 \times 10^{-8}$  g/mL. The sensor has the advantages of low cost, small volume, simple manufacture and high sensitivity, which can be widely used in various fields.

收稿日期: 2021-03-23

基金项目: 上海市自然科学基金面上项目(20ZR437400)

作者简介: 谭 冰(1996—), 女, 硕士研究生, 研究方向为光纤传感器。E-mail: tanbing6661@163.com

通信作者: 蔡 斌(1973—), 男, 教授, 研究方向为光电功能材料及器件。E-mail: bullcai@gmail.com

**Keywords:** Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> coating; COMSOL Multiphysics®; polymer waveguide; evanescent wave sensing

## 引 言

光纤传感器技术从 20 世纪 70 年代开始被提出, 至今经过 40 多年的发展, 灵敏度高、成本低、体积小、抗电磁干扰的光纤传感器受到广泛关注并具有很高的发展前途, 但其仍然面临着测量环境要求高、检测极限还有待提高、实际生产条件有限等问题<sup>[1]</sup>。为了满足诸多测量的不同要求, 此领域已研究出多种光纤传感器, 如基于光子晶体光纤的迈克尔逊干涉仪<sup>[2]</sup>、不同光纤结构的表面等离子体传感器<sup>[3-5]</sup>、新型光纤光栅传感器<sup>[6-8]</sup>等。当一束光以大于临界角从光密介质入射到光疏介质时, 在两种介质的界面上会发生全反射, 同时会有少量的光进入到光疏介质, 产生沿着光纤平行的方向传输的光波, 其幅值在光纤互相垂直的方向上随深度的增大呈指数形式衰减, 此光波称为倏逝波。光纤倏逝波传感器不仅继承了光纤的耐腐蚀、不受电磁场影响等优点, 且检测灵敏、结构多样、特异性强、响应速度快, 在小型化和低成本的传感器制备中, 有着广泛的应用前景<sup>[9-10]</sup>。目前, 基于倏逝波探测的锥形光纤<sup>[11-13]</sup>、微结构光纤<sup>[14-16]</sup>、U 型光纤<sup>[17-19]</sup>等, 已经实现对生物、液体、气体等物质的传感, 不同结构的光纤传感器有着不同的特殊性能及用途。在前期的工作中, 利用激光诱导波导自形成技术<sup>[20-22]</sup>制备了一种光纤-聚合物波导-光纤结构, 该纤芯裸露的波导具有很高的灵敏度。在对罗丹明 B(Rh B)的检测中, 实现了  $1 \times 10^{-8}$  g/mL 吸收光谱和  $5 \times 10^{-12}$  g/mL 荧光光谱的检测极限<sup>[23]</sup>。

为进一步降低上述探测器的检测极限, 本文首先通过激光诱导波导自形成技术制备了光纤-聚合物波导-光纤结构。由该技术制备的结构无需进行外部平台的调节就能实现光纤与聚合物波导的同轴精确对准, 光纤与聚合物波导无缝连接的结构传输损耗极低, 十分有利于光信号的耦合与收集。聚合物波导可以提供分析物与倏逝波相互作用的场所, 同轴连接的光纤可以实现光信号的高效采集。在此基础上, 在波导上设计了一

层高折射率薄膜, 并通过 COMSOL Multiphysics® 软件仿真得到: 聚合物波导的光强分布情况; 倏逝波光强与波导总光强的比值; 薄膜折射率、薄膜厚度对波导倏逝波强度的影响。根据仿真结果, 在聚合物波导上镀了一层高折射率 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜后, 该传感器可以实现分析物与倏逝波的相互作用和有效的光信号采集, 实现了对 Rh B 水溶液的高灵敏度探测。

## 1 传感器的制备与测量

### 1.1 材料及试剂

本文制备聚合物波导所用的聚合物单体为 1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA, 90%, Alfa)和 3,4-环氧环己基甲酸 3,4-环氧环己基甲酯(97%, Aladdin), 并使其质量比约为 1:1 均匀混合; 阳离子引发剂(Irgacure 261, U-sunny)、自由基引发剂 2, 4, 6-三甲基苯二苯酚氧化物(TPO, 98%, Shyuanye)和光敏剂(PAS-33, U-sunny)会产生聚合反应; 罗丹明(Rh B, 95%, Bomei)水溶液用来检测传感器的探测特性。实验中使用的化学试剂均是购买后直接使用, 没有再次加工。

### 1.2 传感器的制备

利用激光诱导波导自形成技术制作光纤-波导-光纤传感器, 实验装置如图 1 所示。首先, 将两根规模为 62.5/125 μm 的多模光纤水平和垂直方向都同轴放置在光纤夹具上, 通过显微镜观察并调节光纤之间的距离至几毫米; 然后, 在纤芯处放置玻璃基板并滴加 1~2 滴配置好的树脂混合溶液, 光纤另外两端连接 405 nm 的激光器, 激光器出射功率调节至 1.5 μW 左右并持续 10 s, 上述树脂单体在激光的照射下发生光聚合反应, 在两根纤芯端面形成一根聚合物光波导从而将两根光纤连接起来; 最后, 波导形成后, 使用乙醇清洗 3 次, 去除表面未固化的聚合物单体, 并将此传感器置于 50 °C 真空烘干箱中加热 12 h 进一步固化。

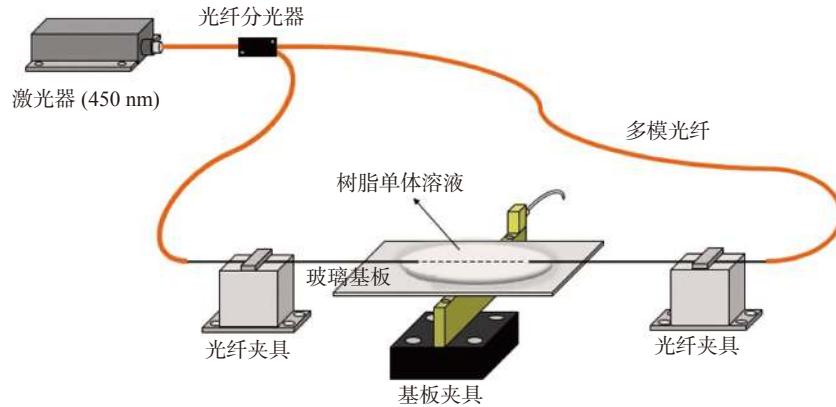


图 1 聚合物波导制备装置设置图

Fig. 1 The set-up for polymer waveguide fabrication

### 1.3 制备结果表征

图 2(a)为光纤-聚合物波导-光纤的扫描电子显微镜(SEM)图,可以看出聚合物波导能将两根光纤连接在一起,聚合物波导的长度由两根光纤间的距离来决定。图 2(b)为光纤与聚合物波导在连接部分的 SEM 图,聚合物波导与石英光纤同轴无缝连接,从而光束由光纤至光波导的传输过程中光损耗较低,可以提升传感器对光信号的收集效率。图 2(c)为波导中间部分的 SEM 图,显示了聚合物光波导的直径一般在 20~30  $\mu\text{m}$  左右。

## 2 仿真

### 2.1 模型建立

为了分析聚合物波导表面倏逝波的强弱,在 COMSOL Multiphysics®软件中对波导进行了建模,结构如图 3(a)所示。依据 SEM 的观测结果,将聚合物波导(折射率 1.48)的直径设定为 30  $\mu\text{m}$ ,外围包层为样品的水溶液(折射率 1.33),厚度为 5  $\mu\text{m}$ 。为提高倏逝波的强度,在波导表面设置了一层厚度为  $\delta$  的高折射率薄膜( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $n=2.0$ ),如图 3(b)所示。

### 2.2 COMSOL Multiphysics®软件仿真

本文利用 COMSOL Multiphysics®软件的电磁波模块对上述结构进行仿真计算,仿真的波导结构及材料参数如表 1(序号 1~7)所示,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  镀

膜参数如表 1(序号 8~9)所示。由于波导横截面具有圆对称性,取  $x$  坐标为  $-15000 \sim 15000$  nm,  $y$  坐标为 0 的辅助线,并将该辅助线上的电场数据导出,利用该辅助线上的电场数值进行积分计算,即可获得相对强度为该辅助线上倏逝波与波导总光强的比值,表达式为

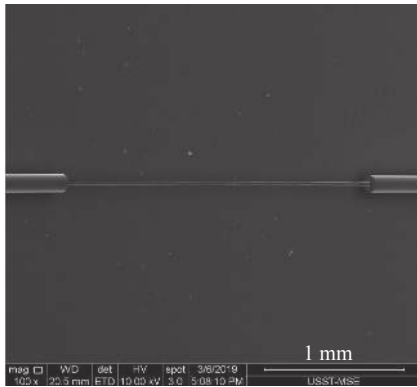
$$\text{相对强度} = \frac{\int_{-15000}^0 f(x) + \int_0^{15000} f(x)}{\int_{-30000}^0 f(x)} \quad (1)$$

COMSOL Multiphysics®的光强分布仿真结果如图 4 所示。如图 4(a)所示,当波导没有被高折射率薄膜覆盖时,其内部光强呈高斯分布,此时波导中心的光强最强,光强由中心向四周减弱。当波导表面镀上高折射率薄膜以后,光场分布发生明显变化,波导中心的光强降至为零,几乎所有的光场都集中于高折射率镀膜层(图 4(b),插图为薄膜区域光场放大图)。依据辅助线利用式 1 积分可知,当无镀膜时,倏逝波的相对强度只有 0.05%,而增加一层高折射率  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  薄膜后,倏逝波的相对强度可达 28%,比非镀膜样片高出 2~3 个数量级。由于倏逝波的强度与检测极限呈正相关关系,这意味着在树脂波导上增加一层高折射薄层将显著提高波导传感器的检测能力。

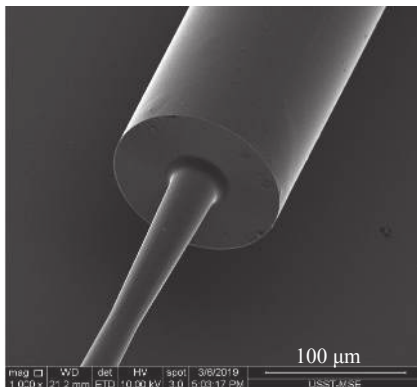
### 2.3 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 膜的优化

对于高折射率薄膜传感器,  $S$  定义为相对强度,如下式所示:

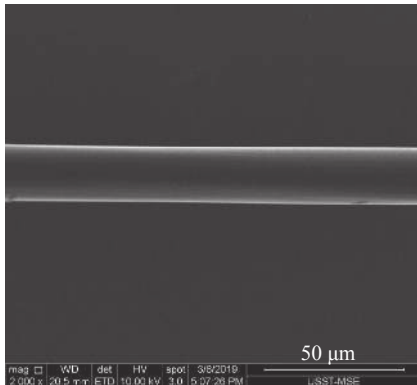
$$S = \left( \frac{n_{\text{surf}}^2}{2N_{\text{eff}}} \right) \left( \frac{E_y(0)^2}{\int_{-\infty}^{+\infty} E_y(x)^2 dx} \right) \quad (2)$$



(a) 光纤-聚合物波导-光纤结构部分



(b) 光纤与聚合物波导连接部分



(c) 聚合物波导中间部分

图 2 光纤-波导-光纤 SEM 图

Fig. 2 SEM image of fiber-waveguide-fiber

其中,  $n_{\text{surf}}$  由表面平均的折射率  $(n_f^2 + n_c^2)^{1/2}$  定义,  $N_{\text{eff}}$  为波导的有效折射率,  $n_f$  为薄膜的折射率,  $n_c$  为包层的折射率。  $E_y(x)$  为光的电场分布,  $E_y(0)$  为波导表面的电场强度。可以看出,  $S$  随着  $n_f$  的增加而增加, 说明当薄膜的折射率变大时, 波导表面的电场强度随之变强,  $S$  也会随之变得更高<sup>[24]</sup>。

由于低温模式蒸镀得到的  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  一般处于非

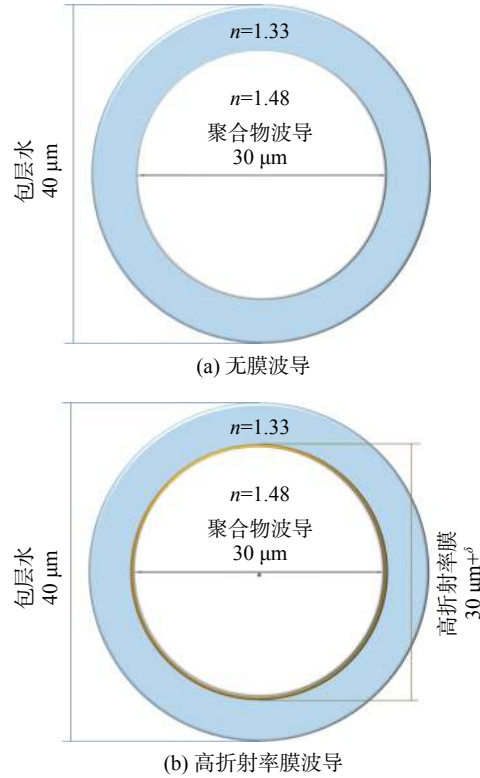


图 3 波导截面结构示意图

Fig. 3 Cross section of polymer waveguide

表 1 光波导结构及材料参数说明  
Tab. 1 Parameters of optical waveguide

序号	名称	表达式	描述
1	$\lambda_0/\text{nm}$	532	入射波长
2	$\lambda/\text{nm}$	$\lambda_0/n_1$	材料中波长
3	$f_0$	$c_{\text{const}}/\lambda_0$	入射频率
4	$n_2$	1.33	包层(水)折射率
5	$n_1$	1.48	聚合物波导折射率
6	$r_1/\text{nm}$	10 000	波导半径
7	$r_2/\text{nm}$	15 000	包层半径
8	$n_3$	2.00	$\text{Ta}_2\text{O}_5$ 折射率
9	$r_3/\text{nm}$	$r_1 + \delta$	镀膜层半径

晶态, 其折射率会略小于晶态的折射率 2.0。为了进一步优化  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  镀膜结构, 将折射率设置为 2.0、1.9、1.8, 分别计算了膜厚在 50, 70, 100, 150, 170, 200, 250 和 300 nm 时倏逝波的相对强度, 结果如图 5 所示。

由图可知, 无论折射率是 2.0、1.9 还是 1.8, 倏逝波的相对强度都随膜厚变化先升后降, 且都

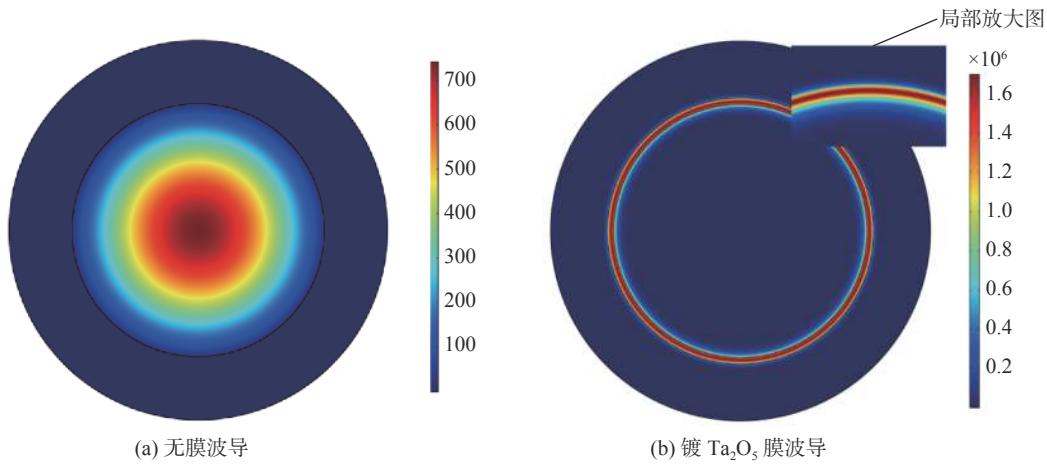


图 4 波导光强分布

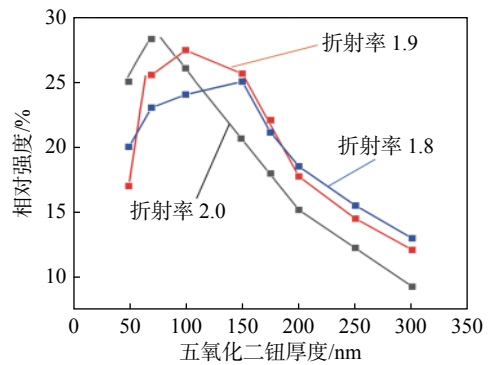
Fig. 4 Electric field intensity distribution of waveguide

存在一个最优厚度, 它们分别为 70 nm、100 nm、150 nm。当厚度没有达到最优值时, 薄膜的厚度不足以使波导中的光传输到高折射率膜处, 但厚度超过最优值时, 光大部分在薄膜中传输, 导致包层的倏逝波减少, 故相对强度呈现先增后减的情况。从峰值相对强度可知: 折射率为 1.8 时, 相对强度为 25%; 折射率为 1.9 时相对强度为 27%, 折射率为 2.0 时相对强度为 28%。折射率越高, 倏逝波的相对强度越强。随着折射率的降低, 所需的膜厚越厚。当折射率为 2.0 时, 峰值的厚度为 70 nm, 当折射率降至 1.8 时, 峰值厚度变为 150 nm, 且折射率越高峰值强度对厚度越敏感。根据仿真计算结果, 最终选取 70, 100 和 150 nm 3 个厚度, 利用离子束辅助电子束热蒸发镀膜机对聚合物波导传感器样品进行了蒸镀。

### 3 光谱测量

波导传感器系统的构成如图 6(a)所示。白光光源通过光纤输入到聚合物波导中, 在聚合物波导上与 Rh B 溶液作用后耦合进入第二根光纤并深入到光纤光谱仪(idea optics PG2000-pro)。

图 6(b)显示在 70, 100 和 150 nm 3 个厚度的 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜下, 质量浓度为  $1 \times 10^{-6}$  g/mL 的 Rh B 的吸收谱线。该图表明 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的厚度为 100 nm 时的吸收峰值优于 70 nm 及 150 nm 的厚度, 故后续实验将 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜厚度确定为 100 nm。图 6(c)为波导表面镀 100 nm 厚度的 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜光

图 5 相对强度随 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 厚度的变化点列图Fig. 5 Relative intensity as a function of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thickness

纤传感器测量不同浓度的 Rh B 溶液吸收谱线图, 该传感器可以达到 Rh B 的吸收极限为  $1 \times 10^{-8}$  g/mL。

非镀膜波导与镀膜波导在吸收光谱探测上的不同如图 7 所示, 图(a)~(c)分别为聚合物波导初期、放置多天老化后、波导表面镀有 100 nm 厚度的 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜对质量浓度为  $1 \times 10^{-6}$  g/mL 的 Rh B 水溶液的吸收测量谱线。

从测量结果来看, 聚合物波导在制备初期, 具有较高的光谱探测灵敏度, 这可能是由于波导表面还残存部分未完全聚合的树脂, 这些树脂还有未固化的悬空键, 它们对 Rh B 分子的亲和能力较高所引起的。随着树脂表面的老化, 这个亲和能力不断下降, 因此探测能力出现显著的降低。当树脂表面镀上高折射率的 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜后, 波导的倏逝波强度明显增强, 展示出了很高的探

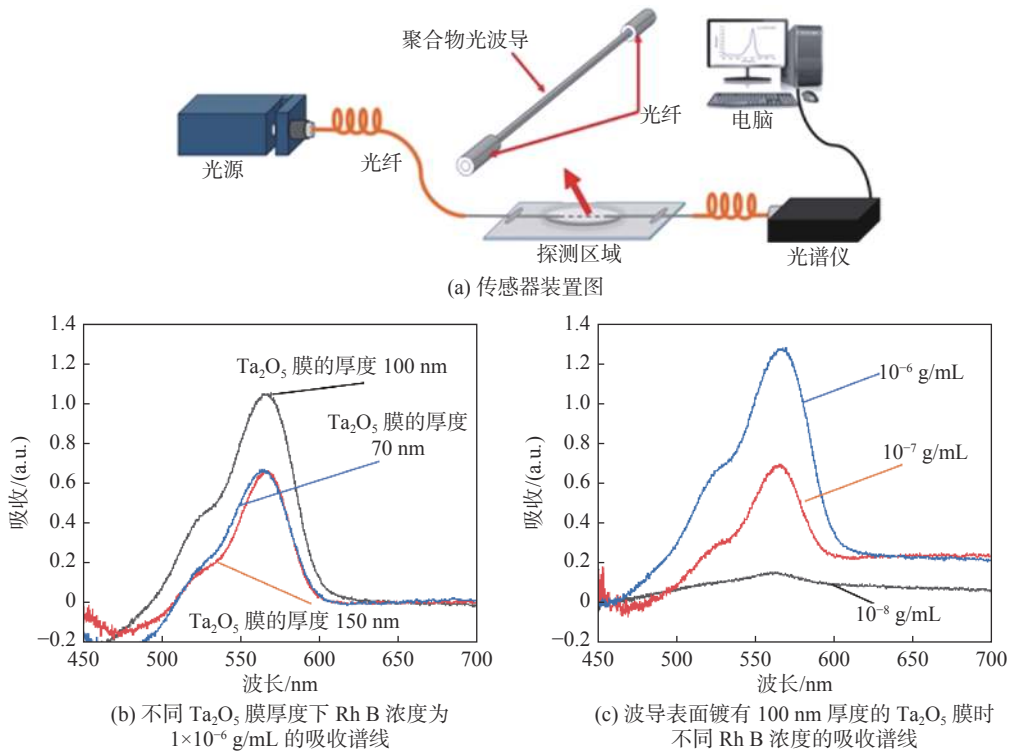


图 6 吸收装置图及吸收光谱图

Fig. 6 The sensor set-up for absorption measurement

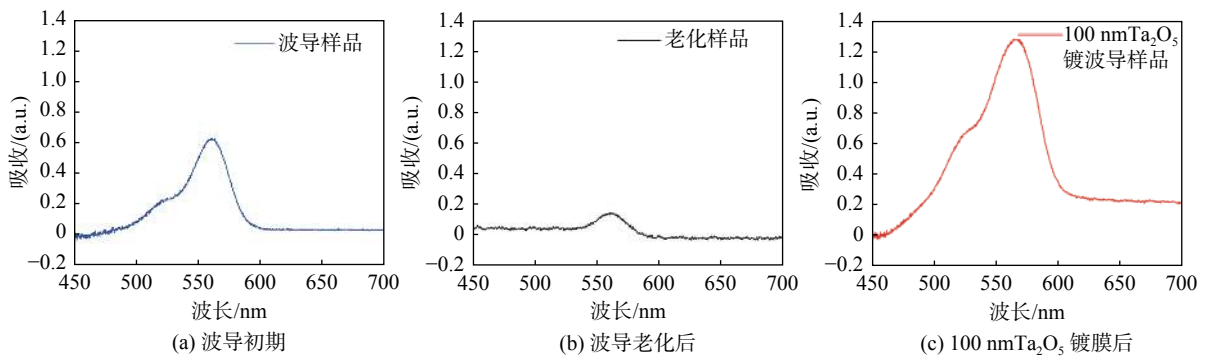


图 7 Rh B 质量浓度为 1×10<sup>-6</sup> g/mL 时，波导传感器所测得的吸收谱线

Fig. 7 Absorption spectra at 1×10<sup>-6</sup> g/mL concentration

测能力。从前述的仿真可知，镀膜能将倏逝波的相对强度提高 2~3 个数量级，但在光谱探测能力上并未得到几何级数的增强。我们推测这可能是由于无机的 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 表面对 Rh B 分子的亲和能力远小于有机的聚合物表面所导致的。

#### 4 结 论

综上所述，本文首先制备了一种基于倏逝波传感的光纤-聚合物波导-光纤传感器，利用

COMSOL Multiphysics®软件对波导仿真发现，在波导表面镀高折射率薄膜后倏逝波强度显著增强。根据仿真结果，成功制备了 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 镀膜波导传感器，该传感器对罗丹明 B 的检测中，实现了 1×10<sup>-8</sup> g/mL 吸收光谱检测极限。

#### 参考文献：

[1] SHARMA A K, GUPTA J, SHARMA I. Fiber optic

- evanescent wave absorption-based sensors: a detailed review of advancements in the last decade (2007-18)[J]. *Optik*, 2019, 183: 1008 – 1025.
- [ 2 ] SHAO M, SUN H N, LIANG J J, et al. In-fiber michelson interferometer in photonic crystal fiber for humidity measurement[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2021, 21(2): 1561 – 1567.
- [ 3 ] MAYER K M, HAFNER J H. Localized surface plasmon resonance sensors[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(6): 3828 – 3857.
- [ 4 ] KUMAR S, SHARMA G, SINGH V. Sensitivity of tapered optical fiber surface plasmon resonance sensors[J]. *Optical Fiber Technology*, 2014, 20(4): 333 – 335.
- [ 5 ] YANG X C, LU Y, LIU B L, et al. Simulation of LSPR sensor based on exposed-core grapefruit fiber with a silver nanoshell[J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2017, 35(21): 4728 – 4733.
- [ 6 ] WARREN-SMITH S C, KOSTECKI R, NGUYEN L V, et al. Fabrication, splicing, Bragg grating writing, and polyelectrolyte functionalization of exposed-core microstructured optical fibers[J]. *Optics Express*, 2014, 22(24): 29493 – 29504.
- [ 7 ] FU D X, ZHANG Y N, ZHANG A Z, et al. Novel fiber grating for sensing applications[J]. *Physica Status Solidi (a)*, 2019, 216(6): 1800820.
- [ 8 ] KADHIM R A, YUAN L M, XU H, et al. Highly sensitive D-shaped optical fiber surface plasmon resonance refractive index sensor based on Ag- $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grating[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2020, 20(17): 9816 – 9824.
- [ 9 ] LIO G E, MADRIGAL J B, XU X L, et al. Integration of nanoemitters onto photonic structures by guided evanescent-wave nano-photopolymerization[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(23): 14669 – 14676.
- [10] WANG X D, WOLFBEIS O S. Fiber-optic chemical sensors and biosensors (2013-2015)[J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(1): 203 – 227.
- [11] POSPÍŠILOVÁ M, KUNCOVÁ G, TRÖGL T. Fiber-optic chemical sensors and fiber-optic bio-sensors[J]. *Sensors*, 2015, 15(10): 25208 – 25259.
- [12] ANDERSON A D, PETERS K J. Finite element formulation for self-writing of polymer optical fiber sensors[C]//Proceedings of SPIE 6933, Smart Sensor Phenomena, Technology, Networks, and Systems 2008. San Diego, California, United States: SPIE, 2008: 1008 – 1025.
- [13] HANG Z Y, XUE G Q, RAJIBUL I M, et al. Simultaneous measurement of aliphatic alcohol concentration and temperature based on etched taper FBG[J]. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 2014, 202: 959 – 963.
- [14] WARREN-SMITH S C, EBENDORFF-HEIDEPRIEM H, FOO T C, et al. Exposed-core microstructured optical fibers for real-time fluorescence sensing[J]. *Optics Express*, 2009, 17(21): 18533 – 18542.
- [15] NGUYEN L V, HILL K, WARREN-SMITH S, et al. Interferometric-type optical biosensor based on exposed core microstructured optical fiber[J]. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 2015, 221: 320 – 327.
- [16] CHEN J H, LI D R, XU F. Optical microfiber sensors: sensing mechanisms, and recent advances[J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2019, 37(11): 2577 – 2589.
- [17] BORUAH B S, BISWAS R. Localized surface plasmon resonance based U-shaped optical fiber probe for the detection of Pb<sup>2+</sup> in aqueous medium[J]. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 2018, 276: 89 – 94.
- [18] SRIVASTAVA S K, ARORA V, SAPRA S, et al. Localized surface plasmon resonance-based fiber optic U-shaped biosensor for the detection of blood glucose[J]. *Plasmonics*, 2012, 7(2): 261 – 268.
- [19] TAN A J Y, NG S M, STODDART P R, et al. Theoretical model and design considerations of U-shaped fiber optic sensors: a review[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2020, 20(24): 14578 – 14589.
- [20] CAI B, KOMATSU K, SUGIHARA O, et al. A three-dimensional polymeric optical circuit fabrication using a femtosecond laser-assisted self-written waveguide technique[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(25): 253302.
- [21] KAGAMI M, YAMASHITA T, ITO H. Light-induced self-written three-dimensional optical waveguide[J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 79(8): 1079 – 1081.
- [22] AZARGOSHASB T, NAVID H A, PARVIZI R, et al.

- Evanescence wave optical trapping and sensing on polymer optical fibers for ultra-trace detection of glucose[J]. *Acs Omega*, 2020, 5(35): 22046 – 22056.
- [23] WANG Y K, TAN B, LIU S R, et al. An optical fiber-waveguide-fiber platform for ppt level evanescent field-based sensing[J]. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 2020, 306: 127548.
- [24] YIMIT A, ITOH K, MURABAYASHI M. Detection of ammonia in the ppt range based on a composite optical waveguide pH sensor[J]. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 2003, 88(3): 239 – 245.

(编辑: 张 磊)