

文章编号: 1005-5630(2022)06-0080-07

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5630.2022.006.012

涂覆高折射率树脂薄膜的聚合物波导传感器的制备

徐莹莹, 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: 倏逝波的强弱决定了波导型倏逝波传感器的探测极限。在波导表面涂覆一层高折射率树脂薄膜, 提高光波导外倏逝波的占比。高折射率薄膜的涂覆可以大幅度改变波导中的光场分布, 并提高倏逝波强度。通过研究不同折射率下倏逝波占比与镀膜厚度间的相互关系, 得到了不同折射率下的覆膜最佳厚度。通过激光诱导波导自成型技术在聚合物波导上涂覆了一层折射率为 1.6, 厚度为 300 nm 的树脂薄膜。光谱测量结果表明, 经过薄膜涂覆后, 传感器对罗丹明 B 水溶液的吸收检测极限提高至 1×10^{-9} g/mL, 比未覆膜传感器高了 10 倍。该传感器成本低、体积小、制作简单、灵敏度高, 在各个领域都拥有广阔的应用前景。

关键词: 倏逝波传感; 聚合物光波导; 高折射率树脂薄膜; 仿真

中图分类号: O 439 **文献标志码:** A

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

XU Yingying, CAI Bin

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

Abstract: The sensibility of a waveguide evanescent wave sensor is limited by its evanescent wave intensity. To improve the sensibility of the sensor, the evanescent wave intensity of the waveguide was enhanced by designing a high-refractive-index resin layer on the surface of the waveguide. To optimize the layer thickness, the relationship between the evanescent wave ratios and the layer thicknesses under different refractive index values was studied. A laser-induced waveguide self-written technique was utilized to fabricate an evanescent wave sensor by coating a layer on the waveguide with refractive index of 1.6 and a thickness of 300 nm, respectively. The UV-Vis spectral measurement results show that after the layer coating, the absorption detection limit of Rhodamine B aqueous solution is increased to 1×10^{-9} g/mL, which is 10 times enhanced than that of the uncoated sensor. The sensor has the merits of low cost, small size, simple fabrication and

收稿日期: 2022-03-16

基金项目: 上海市自然科学基金 (20ZR437400)

作者简介: 徐莹莹 (1996—), 女, 硕士研究生, 研究方向为光纤传感。E-mail: 1357143683@qq.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@usst.edu.cn

high sensitivity, which has broad application prospects in various fields.

Keywords: evanescent wave sensing; polymer optical waveguide; high-refractive-index resin film; simulation

引 言

光纤传感器具有灵敏度高、体积小、成本低等优势,在许多领域都有着广泛的应用^[1],但也面临着可重复利用性低、检测极限达不到要求等问题。为进一步提高光纤传感器的检测能力,广泛开展了各种研究,例如:基于光子晶体光纤的迈克尔逊干涉仪^[2],基于表面等离子共振的光纤传感器^[3-5],基于新型光栅光纤的传感器^[6-8]等。倏逝波通常是指当一束光从大于临界角的方向由光密介质入射到光疏介质时产生的一种电磁波。它存在于光疏介质中,并且沿着介质表面的平行方向传输,其幅值在界面垂直方向随深度的增大以指数形式衰减^[9]。随着倏逝波这一概念在1966年被首次提出,光纤倏逝波传感器也开始进入大众视野。倏逝波能够穿透光纤,与待测物质直接或间接接触。光纤倏逝波传感器不但保留了光纤耐腐蚀、不受电磁场影响等优点,还具有检测更灵敏、响应速度更快的特点,在小型化和低成本的传感器制备应用中前景广泛^[10-12]。倏逝波吸收以及穿透深度依赖于传感器探头的几何形状。传感器性能直接取决于传感区域倏逝波强度。为了增加倏逝场与周围介质之间的相互作用,提高传感器灵敏度,科研人员使用蚀刻、变形等方法制备出了各种结构的光纤倏逝波传感器。常见的有微结构光纤^[13-15]、U型光纤^[16-18]、锥形光纤^[19-21]等。2012年,Kostecki等^[22]制备出的裸露芯微型结构光纤传感器可以在恶劣环境中实时监控,不仅将灵敏度提高了2个量级且具有更稳定的探测能力。2016年,Chauhan等^[23]将两个U型结构的光纤相结合,制备出S型光纤倏逝波传感器,使其更接近于传感区域内的临界角,更加有利于透射深度,提高了响应速率。2018年,Yang等^[24]制备了一种双锥形光纤倏逝波传感器,用于混合有机溶剂成分检测,在甲醇和二氯甲烷溶液检测中都表现出较高的灵敏度。

这些倏逝波传感器制备工艺相对复杂、成本较高,且倏逝波与待测物质作用强度有限。为了提高倏逝波传感器的性能,在前期工作中,利用激光诱导波导自成型技术制备出光纤-波导-光纤传感平台^[25-27]。由于波导结构没有包层,倏逝波能够与检测介质充分作用,在罗丹明B水溶液中实现了 1×10^{-8} g/mL的吸收检测极限。但在后续的仿真实验中发现,聚合物光波导外倏逝波的相对强度只有0.05%^[28],还有很大提升空间。

因此,本文通过COMSOL Multiphysics®仿真,在所制备的聚合物光波导表面设计了一层高折射率薄膜,以提高倏逝波相对于波导总光强的比例。仿真结果表明,通过高折射率薄膜的涂覆,倏逝波的强度占比能提高2~3个数量级,达到25%。根据仿真结果,成功制备了表面涂覆有折射率1.6,厚度约300 nm薄膜的聚合物波导。实验表明,经过高折射率薄膜对倏逝波优化之后,波导的探测限提高了约10倍,展现了优异的传感性能。

1 COMSOL Multiphysics®仿真

COMSOL Multiphysics®是一种基于有限元分析法,通过偏微分方程的求解对真实的物理对象进行模拟的软件,在光学领域与其他软件相比性能更为优异。使用有限元分析法可以对建立的结构设计提供可靠的数据结果。

高折射率薄膜涂覆的波导型传感器的相对灵敏度 S 可以通过以下公式计算^[29]:

$$S = \left(\frac{n_{\text{surf}}^2}{2N_{\text{eff}}} \right) \left(\frac{E_y(0)^2}{\int_{-\infty}^{+\infty} E_y(x)^2 dx} \right) \quad (1)$$

式中: n_{surf} 定义为表面平均折射率; N_{eff} 为波导的有效折射率; $E_y(x)$ 为光的电场分布; $E_y(0)$ 波导表面的电场强度。 n_{surf} 的计算为:

$$n_{\text{surf}} = \left(n_f^2 + n_c^2 \right)^{1/2} \quad (2)$$

式中： n_f 为树脂薄膜折射率； n_c 为水包层折射率。从式(1)和式(2)可以看出 S 与 n_f 呈正相关，当薄膜折射率增大时， S 也随之变得更高。以此为基础构建仿真。

1.1 覆高折射率树脂薄膜传感器模型建立

为详细讨论高折射率覆膜对波导倏逝波的影响，利用 COMSOL Multiphysics® 仿真软件具体分析聚合物光波导表面的倏逝波强弱。选择 2D/射频/电磁波模块，构建模型如图 1(a) 所示。其中波导半径 $r_1=15 \mu\text{m}$ ，折射率 $n_1=1.5$ ，覆膜厚度为 δ 。波导半径 $r_2=15+\delta \mu\text{m}$ ，折射率为 n_2 。包含水包层的波导半径 $r_3=30 \mu\text{m}$ ，水包层折射率

$n_3=1.33$ 。光波导材料仿真参数如表 1 所示。由于光纤传导模式的有效折射率总是小于芯层折射率 1.5，且大于包层折射率 1.33，而求解器总是搜索有效折射率小于初值的解。为了找到光纤的所有传导模式，求解的初值应略大于芯层折射率 1.5，此处设为 1.5。

未覆膜光波导(即 $\delta=0$)的光强分布如图 1(b) 所示，光波导内部光强呈现高斯分布，波导中心的光强最强，由中心向四周减弱。与之相比，当光波导被高折射率薄膜覆盖以后，其光场分布如图 1(c) 所示发生明显变化，光波导中心的光强降至零，大部分光场都集中分布在高折射率树脂薄膜内。

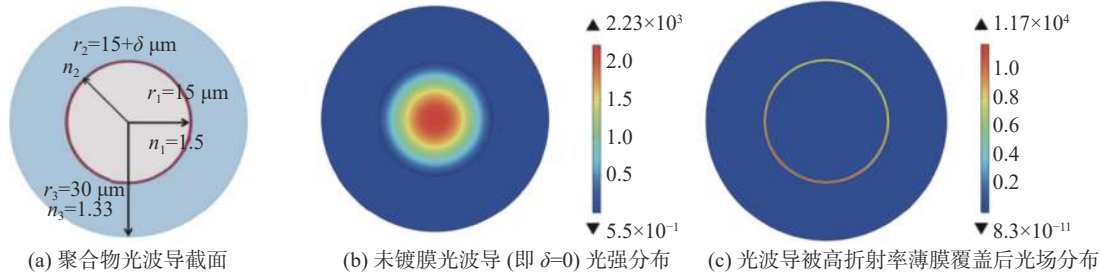


图 1 波导截面结构及光强分布

Fig. 1 Waveguide cross section structure and light intensity distribution

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	λ_0	532/nm	入射波长
2	f_0	(c_const / λ_0)/Hz	入射频率
3	n_1	1.50	波导层折射率
4	n_2	1.6, 1.7, 1.8	薄膜折射率
5	n_3	1.33	水包层折射率
6	r_1	15000/nm	波导半径
7	r_2	(15000+ δ)/nm	镀膜半径
8	r_3	30000/nm	包层半径
9	δ	(50, 100, 150, ..., 500)/nm	薄膜厚度

此时倏逝波与聚合物波导中总光强的比值 R 为：

$$R = \frac{\int_{15000+\delta}^{30000} f(x)dx}{\int_0^{30000} f(x)dx} \quad (3)$$

式中： $\int_0^{30000} f(x)dx$ 为包括水层在内的总光场强度； $\int_{15000+\delta}^{30000} f(x)dx$ 为波导外即倏逝波的强度。

通过式(3)计算可得未覆膜($\delta=0$)时光波导外倏逝波的相对强度只有 0.05%。增加一层高折射率树脂薄膜后，膜外倏逝波的相对强度可以达到 10% 以上，覆膜波导外的倏逝波占比未覆膜光波导提高了 2~3 个数量级。根据倏逝波的特性，倏逝波强度与检测极限呈正相关，这层高折射率薄膜能显著提高传感器的检测极限。

1.2 高折射率树脂薄膜优化

仿真实验中，折射率 n_2 分别设置为 1.6, 1.7, 1.8，薄膜厚度 δ 分别设置为 50, 100, 150, 200, 250, 300, 400 和 500 nm，按照式(3)分别计算此时水包层中的倏逝波占比。如图 2 所示，不论薄膜折射率高低(均高于波导折射率)，倏逝波占比都先增后减，且均存在一个最优厚度。虽然光倾向于在高折射率介质中传播，但当高折射率薄膜厚度不足时，薄膜自身不支持

波导模式, 光从波导转移到高折射率薄膜的效率不高, 因此倏逝波占比较低。而当薄膜厚度过大, 光将被强烈地局域在薄膜内部, 也会导致水包层中的倏逝波占比降低。由图2可知, 当折射率是1.6时, 最佳厚度为300 nm, 此时倏逝波相对强度为16.8%; 当折射率是1.7时, 最佳厚度为200 nm, 此时倏逝波相对强度为18.5%; 当折射率是1.8时, 最佳厚度为100 nm, 此时倏逝波相对强度为24.3%。折射率越大, 倏逝波占比的峰值也越高, 此时所需薄膜厚度变薄。此外, 高折射率理论上能获得较高的倏逝波占比, 但对薄膜的厚度要求较高, 微小的偏差就容易导致占比的大幅下降。较低的折射率容错率相对较大, 倏逝波占比对细微的偏差不敏感。在后续传感器的制备中, 出于对成本、不同薄膜厚度制备难易程度、光波导损耗等因素的考虑, 采用折射率为1.6的邻苯基苯氧乙基丙烯酸酯制备薄膜。

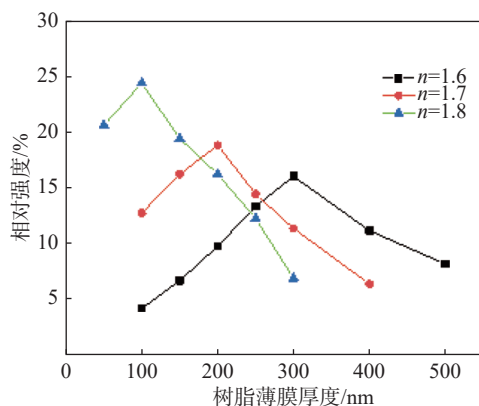


图2 膜外倏逝波随薄膜折射率和膜厚度变化的点列图
Fig. 2 Plot of evanescent wave ratio with the function of the film refractive index and thickness

2 传感器的制备与表征

2.1 材料与试剂

聚合物波导所用聚合物单体为3,4-环氧环己基甲基3,4-环氧环己基甲酸酯(>97%)和1,6-乙二醇二丙烯酸酯(>90%), 混合质量比约为1:1。采用阳离子引发剂(Irgacure 261, >98%), 自由基引发剂2,4,6-三甲基苯二苯酚氧化物(>98%)和光敏剂PAS-33(>98%)来促进单体的聚合反应。高折射率薄膜制备所用单体

为邻苯基苯氧乙基丙烯酸酯。选用罗丹明B水溶液来检测传感平台的探测特性。

2.2 传感器的制备

本文利用激光诱导波导自成型技术来制备聚合物光波导, 当激光强度达到混合树脂的聚合极限, 溶液会发生聚合反应。激光光束在多模光纤的出光口处光强呈现高斯分布, 因此光纤中心最先发生聚合反应。聚合反应会使得树脂材料对应的折射率发生附加增量, 激光会被束缚在一定区域进行传播, 在混合树脂中产生自聚焦效应。

实验装置如图3(a)所示。首先, 将规格分别为62.5 μm和125 μm的两根多模光纤同轴固定在光纤耦合器的两边夹具上, 调整位置后使两根光纤端面间隔6 mm。通过显微镜观察并结合调整位移平台, 保证两根光纤保持同轴。在两根光纤端口下方放置一块玻璃基板。滴0.2 mL混合树脂使两光纤端口都完全浸没在树脂中。然后将两根光纤的远端同时与405 nm激光器连接。激光的出射功率为1.4~1.6 μW, 持续通光10 s。在405 nm激光照射下, 混合树脂溶液发生光聚合反应, 在两根光纤的中间形成一根聚合物光波导, 形成过程如图3(b)所示。光波导成型后, 将玻璃基板移走, 用乙醇清洗聚合物波导表面残留的未固化混合树脂溶液。为避免波导断裂, 将光纤-波导-光纤结构固定于玻璃基板上, 并放置于50 °C加热台上加热30 min, 待聚合物波导完全固化后即完成传感系统的制备。

覆高折射率薄膜光波导的制备则是取上述光波导并清洗后, 用滴管吸取少量邻苯基苯氧乙基丙烯酸酯单体, 并快速划涂到其表面。通过显微镜观察波导表面的邻苯基苯氧乙基丙烯酸酯单体是否被均匀涂覆, 如出现不均匀的情况, 可用乙醇清洗后, 重新划涂至均匀为止。继续通入405 nm激光固化10 min, 用乙醇清洗后制得。薄膜的厚度可以通过反复划涂与固化来控制。一层邻苯基苯氧乙基丙烯酸酯划涂固化的薄膜厚度约为250~300 nm, 数值在仿真值的最佳区间内。再通过多次划涂制备出膜厚为400和500 nm的光纤传感器备用。

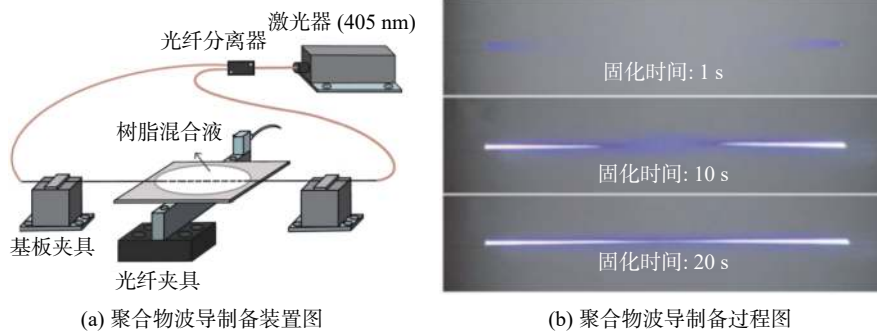


图 3 聚合物波导制备装置及过程图

Fig. 3 The set-up and process diagram for polymer waveguide fabrication

2.3 光波导表征

图 4(a)为光纤-聚合物波导-光纤的扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 图, 可以看出聚合物波导能将两根光纤连接在一起, 聚合物波导的长度约为 6 mm, 由两根光纤间的距离来决定。由于聚合物波导与石英光纤同轴无缝连接, 从而保证光束经由光纤-光波导-光纤时的低耦合损耗, 有利于传感器对光信号的高效收集。图 4(b)为光波导中间部分的 SEM 图, 显示了聚合物光波导的直径一般在 30~40 μm 左右。图 4(c)、(d)是具有高折射率涂层波导横截面以及树脂薄膜局部放大的 SEM 照片, 可以看到, 涂层与波导的芯层界限分明, 薄膜厚度为 250 nm, 与仿真计算的最优值比较一致。

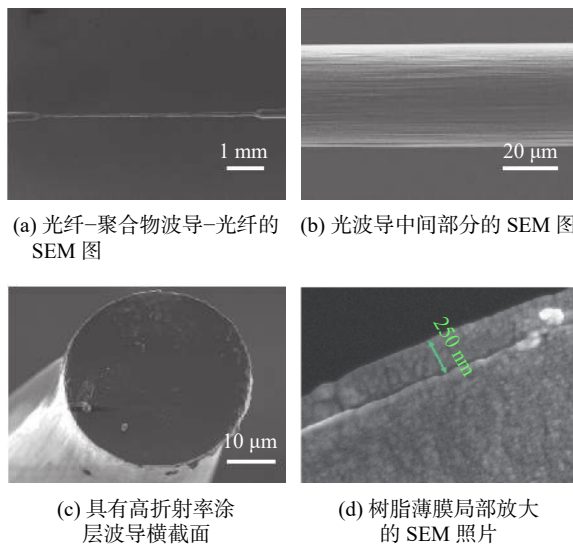


图 4 光纤-波导-光纤结构 SEM 图

Fig. 4 SEM images of fiber-waveguide-fiber

3 光谱测量

选用罗丹明 B 水溶液来检测传感平台的探测性能。罗丹明 B 的最大吸收波长在 554 nm, 在传感器的探测区域, 泵浦光源与罗丹明 B 水溶液相互作用。罗丹明 B 会吸收 554 nm 波段的光, 通过光纤光谱仪可以检测到这段吸收。波导传感器系统的构成如图 5 (a)所示。白光光源通过光纤输入到聚合物波导中, 在聚合物波导上与罗丹明 B 水溶液作用后, 耦合进入第二根光纤并入射到光纤光谱仪。如图 5(b)所示, 光谱测量结果表明未覆膜光纤传感器对于罗丹明 B 水溶液的检测极限为 1×10^{-8} g/mL。使用高折射率薄膜光纤传感器来测量罗丹明 B 水溶液得到不同浓度罗丹明 B 水溶液的吸收图, 如图 5(c)所示, 结果表明该传感器对罗丹明水溶液的吸收极限可以达到 1×10^{-9} g/mL。如图 5(d)所示, 不同薄膜厚度的光纤传感器对浓度为 1×10^{-8} g/mL 的罗丹明 B 水溶液的吸收强度随着膜厚度的增加呈现先增后减的趋势, 厚度约为 300 nm 的光波导传感器对罗丹明 B 水溶液的吸收峰值最大, 与上述仿真结果相同, 因此后续制备选择厚度约为 300 nm 的光波导传感器。

4 结 论

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, 通过在波导外再覆一层高折射率树脂薄膜来增强倏逝波。根据 COMSOL Multiphysics®软件的仿真结果, 证实了波导外的

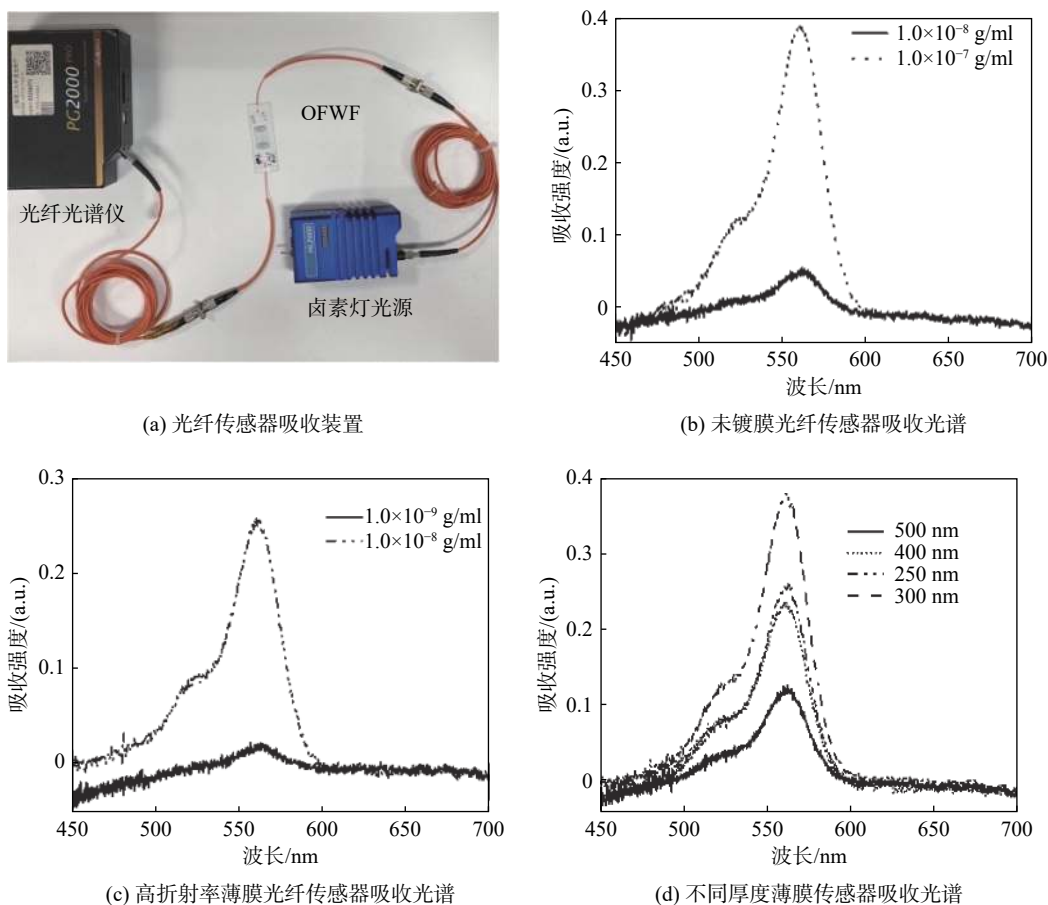


图 5 光纤传感器吸收装置图及吸收光谱

Fig. 5 Absorption device and absorption spectra of the optical fiber sensor

高折射率树脂薄膜能显著增强波导外面的倏逝波, 光强占比可达到 24.3%。根据仿真结果所制备的折射率为 1.6, 厚度约为 300 nm 的光波导传感器对罗丹明 B 水溶液的检测极限可达到 1×10^{-9} g/mL, 比未覆膜传感器提高了 10 倍。该传感器制作简单、灵敏度高, 在多个领域都拥有广阔的应用前景。

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] TAITT C R, ANDERSON G P, LIGLER F S. Evanescent wave fluorescence biosensors: advances of

- the last decade[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2016, 76: 103 – 112.
- [9] 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- α -Fe₂O₃ grating[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2020, 20(17): 9816 – 9824.
- [10] JIAO L Z, ZHONG N B, ZHAO X D, et al. Recent advances in fiber-optic evanescent wave sensors for monitoring organic and inorganic pollutants in water[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2020, 127: 115892.
- [11] 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.
- [12] WANG X D, WOLFBEIS O S. Fiber-optic chemical sensors and biosensors (2013-2015)[J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(1): 203 – 227.
- [13] WARREN-SMITH S C, EBENDORFF-HEIDPRIEM H, FOO T C, et al. Exposed-core microstructured optical fibers for real-time fluorescence sensing[J]. *Optics Express*, 2009, 17(21): 18533 – 18542.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] BORUAH B S, BISWAS R. Localized surface Plasmon resonance based U-shaped optical fiber probe for the detection of Pb²⁺ in aqueous medium[J]. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 2018, 276: 89 – 94.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] POSPÍŠILOVÁ M, KUNCOVÁ G, TRÖGL J. Fiber-optic chemical sensors and fiber-optic bio-sensors[J]. *Sensors*, 2015, 15(10): 25208 – 25259.
- [20] ANDERSON A D, PETERS K J. Finite element formulation for self-writing of polymer optical fiber sensors[C]//Proceedings of the SPIE 6933, Smart Sensor Phenomena, Technology, Networks, and Systems. San Diego: SPIE, 2008: 1008-1025.
- [21] YANG H Z, QIAO X G, 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.
- [22] KOSTECKI R, EBENDORFF-HEIDPRIEM H, DAVIS C, et al. Silica exposed-core microstructured optical fibers[J]. *Optical Materials Express*, 2012, 2(11): 1538 – 1547.
- [23] CHAUHAN S, PUNJABI N, SHARMA D, et al. Evanescent wave absorption based S-shaped fiber-optic biosensor for immunosensing applications[J]. *Procedia Engineering*, 2016, 168: 117 – 120.
- [24] YANG C F, WANG X M, SU J X, et al. Spectroscopy analysis of mixed organic liquid detection with Ge₂₀Se₆₀Te₂₀ glass-tapered fiber[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2018, 500: 377 – 381.
- [25] 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.
- [26] KAGAMI M, YAMASHITA T, ITO H. Light-induced self-written three-dimensional optical waveguide[J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 79(8): 1079 – 1081.
- [27] AZARGOSHASB T, NAVID H A, PARVIZI R, et al. Evanescent wave optical trapping and sensing on polymer optical fibers for ultra-trace detection of glucose[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(35): 22046 – 22056.
- [28] 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.
- [29] AKS A, JQ B, IS A. Fiber optic evanescent wave absorption-based sensors: A detailed review of advancements in the last decade (2007–18)[J]. *Optik*, 2019. DOI: 10.1016