

文章编号 1004-924X(2015)增-0000-05

镀膜优化与单模光纤劈尖表面 等离子体共振传感探针

刘佩坤, 李彦, 魏勇*, 张羽, 朱宗达
(哈尔滨工程大学理学院, 黑龙江哈尔滨 150001)

摘要:提出了用等离子溅射仪镀制 50 nm 金膜的方法。针对于多模光纤表面等离子体共振 (SPR) 模式混合灵敏度低, 难以仿真的问题, 提出一种单模光纤劈尖结构 SPR 传感探针。研究了等离子溅射仪真空度、电流、距离、时间等参数对成膜质量及膜厚的影响, 用轮廓仪标定膜厚并通过改装空间棱镜式 SPR 测量系统研究膜厚对 SPR 激励现象的影响。利用光纤研磨技术将 630 nm 单模光纤磨制成劈尖结构并在劈尖斜面上镀制 50 nm 金膜, 在单模光纤上实现了 Kretschmann 棱镜结构。在显微镜下将纤芯直径为 105 μm 的多模光纤端面对准单模劈尖的全反射光束并固定, 收集 SPR 反射光, 用于研究单模劈尖结构 SPR 折射率传感特性。实验结果表明: 当等离子溅射仪真空度稳定在 2×10^{-1} Pa, 电流为 5 mA, 溅射距离为 1 cm, 溅射时间为 3.5 min 时, 金膜镀制质量良好, 膜厚为 (50 ± 5) nm。当研磨角为 15° 时, 单模光纤劈尖 SPR 传感器对折射率为 1.333 ~ 1.385 的液体响应灵敏, 共振谷可在 693 ~ 924 nm 工作, 平均灵敏度达 4 442 nm/RIU。本文提出的离子溅射仪镀制 50 nm 金膜方法成膜质量好, 膜厚满足 SPR 实验要求, 设计制作的单模光纤劈尖结构 SPR 探针制作简单, 灵敏度高。

关键词:金膜; 等离子溅射; 表面等离子体共振 (SPR) 探针; 单模光纤劈尖; 镀膜优化; 折射率传感

中图分类号: O484.1; TN253 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20152313.0000

Coating optimization and SPR wedge probe with single mode fiber

LIU Pei-kun, LI Yan, WEI Yong*, ZHANG Yu, ZHU Zong-da

(College of Science, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

* Corresponding author, E-mail: weiyong198747@163.com

Abstract: A method to coat a 50 nm golden film with a plasma sputtering apparatus was proposed. By considering low sensitivity on Surface Plasmon Resonance (SPR) mode mixing of multimode fibers and simulation difficulty, a SPR sensing probe of single mode fiber with the wedge structure was introduced experimentally. Firstly, the effects of parameters such as vacuum degree, electric current, distance and time on film properties and film depths were studied. The film thickness was calibrated by a profilometer and the effect of film thickness on SPR exciting phenomenon was measured by a modified SPR measurement system with a space prism. The 630 nm single mode fiber was polished into a wedge structure by fiber grinding technology, and the 50 nm golden film was coated on the inclined plane of the wedge to realize the Kretschmann prism structure on the single mode fiber. Under a microscope, the end face of multi-mode fiber with 105 μm diameter of fiber core was

收稿日期: 2015-06-19; 修订日期: 2015-07-10.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 11204047, No. 61227013, No. 61275087); 哈尔滨工程大学基础研究基金资助项目; 111 计划资助项目 (No. B13015)

directed at a total reflection beam and fixed to collect the reflection light of SPR, where the sensing property and reflective index of SPR single mode fiber with the wedge structure were studied. The results show that the golden film is well coated with (50 ± 5) nm film thickness under the conditions of 2×10^{-1} Pa vacuum degree, 5 mA electric current, 1 cm sputtering distance and 3.5 min sputtering time. When grinding angel is 15° , the SPR sensor of single mode fiber with wedge structure is sensitive to liquid with refractive index between 1.333 and 1.385 and the working range of resonance valley is between 693 nm and 924 nm with the mean sensitivity of 4 442 nm/RIU. The proposed ion sputtering equipment meets the demand of SPR experiment and the SPR probe of single mode fiber with wedge construct is characterized by high sensitivity, simple structures and great application potential.

Key words: golden film; plasma sputtering; Surface Plasmon Resonance (SPR) probe; single fiber with wedge construct; refractive index sensing; coating optimization

1 引言

表面等离子体共振 (Surface Plasmon Resonance, SPR) 生物传感器是近代物理学与生物学相互结合的产物^[1-4]。集成了生物识别功能的 SPR 传感器具有无需标记, 可进行生物分子相互作用实时测量的优势^[5]。光纤 SPR 传感器的研究与应用较棱镜型 SPR 传感器要晚得多, 由于采用光纤作为传输媒介, 光纤 SPR 传感器的被测空间可缩小到光纤直径尺寸的数量级, 因此可以应用于一些用其它类型传感器难于进入或有害的场合。它通过光纤传输信号, 易于实现长距离的实时检测和仪器的微型化。目前, 光纤 SPR 技术在化学、生物、环境以及医药领域都有相当重要的研究价值, 是 SPR 传感技术发展和系统微型化的自然延伸。

SPR 传感器一般是 Kretschmann 结构, 需要在棱镜或者光纤表面镀薄薄一层金膜, 厚度通常为 50 nm。定量镀制纳米级金膜厚度的设备往往较为昂贵, 操作较为困难, 本文深入研究了 JS-1600 型小型离子溅射仪的真空度、电流、距离、时间等参数对成膜质量及膜厚的影响, 用轮廓仪对金膜厚度进行定量标定, 从而提出了一种利用小型离子溅射仪镀制 50 nm 金膜的方法。

目前, 关于光纤 SPR 的研究多基于多模光纤, 包括在线传输式^[6]、终端反射式^[7], 侧面抛磨结构 (D 型)^[8], 异质纤芯结构等多种多模光纤 SPR 传感器^[9]被提出。但是, 多模光纤中的入射光角度不易受控制, 为了满足 Kretschmann 结构使入射光达到 SPR 共振角而采用满注入形式会

覆盖一定的角度范围, 最后得到的共振曲线相当于由多个角度激发的共振曲线叠加而成, 从而造成共振曲线的展宽, 影响传感器的灵敏度和精度。相比于多模光纤, 波长高于 630 nm 的光在 630 nm 细径单模光纤中仅以基模形式传输, 压缩了共振曲线的宽度, 从而提高了传感灵敏度。单模光纤 SPR 传感器通常采用两种方法: 熔融拉锥法和侧面抛磨法。这两种方法都存在加工制作困难, 加工得到的普通单模光纤的传感区过细, 使用时易折断等问题。本文提出了一种利用光纤研磨技术, 将 630 nm 单模光纤磨制成劈尖结构并在劈尖斜面上镀制 50 nm 金膜, 在单模光纤上实现 Kretschmann 棱镜结构, 在显微镜下将纤芯直径为 105 μm 的多模光纤端面对准单模劈尖的全反射光束并固定, 良好地收集 SPR 反射光, 从而研究单模劈尖结构 SPR 折射率的传感特性。当研磨角为 15° 时, 平均灵敏度可达 4 442 nm/RIU。

2 镀膜研究与膜厚优化

2.1 等离子溅射仪成膜质量研究

实验采用北京和同创业有限责任公司的 JS-1600 小型离子溅射仪, 溅射仪加装金靶。溅射仪可调整参数有真空度、电流、距离、时间 4 项, 采用控制变量法进行研究。

首先, 溅射电流、距离、时间分别取通常值 10 mA, 2 cm, 2 min, 使用 Zygo 公司的 Newview7200 轮廓仪对不同真空度下镀制的金膜进行成膜质量分析。实验表明, 溅射真空度影响溅射金粒子颗粒的大小, 真空度越高, 颗粒越小, 镀制出的金膜越平坦, 表面粗糙度越小, 附着力越强; 但是真空

度太大或太小都会造成溅射仪不起辉,无法溅射。经实验优化,真空度取 2×10^{-1} Pa 较为合适。

然后,在溅射真空度为 2×10^{-1} Pa、距离为 2 cm、时间为 2 min 时,研究不同溅射电流对成膜的影响。实验表明,溅射电流越大,溅射速度越快,膜厚增加速度越快;但电流过大导致金靶温度升高,金粒子较容易氧化,金膜呈黑褐色,质量下降;而小电流慢速镀制则较为容易控制膜厚。经实验优化,溅射电流取 5 mA。溅射真空度取 2×10^{-1} Pa、电流取 5 mA、时间取 2 min,研究不同溅射距离对成膜的影响。实验表明,溅射距离微量影响镀膜速率,溅射距离越小金粒子越不容易被氧化,成膜质量好;而溅射距离大则容易出现金粒子氧化,金膜发黑的情况。经实验优化,溅射高度取 1 cm。

最后,在溅射真空度为 2×10^{-1} Pa、电流为 5 mA、距离为 1 cm 的条件下,研究不同溅射时间对成膜的影响。分别对 8 片高质量盖玻片溅射金膜 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5 min, 每次溅射后用窄刃刮刀刮除盖玻片上的一条金膜,用轮廓仪测量金膜刮除处的槽深,即为金膜厚度。实验表明,当固定溅射真空度、电流、距离为优化值时,成膜厚度与时间的关系平均为 14.3 nm/min ,图 1 给出了此条件下溅射时间与成膜厚度的关系。

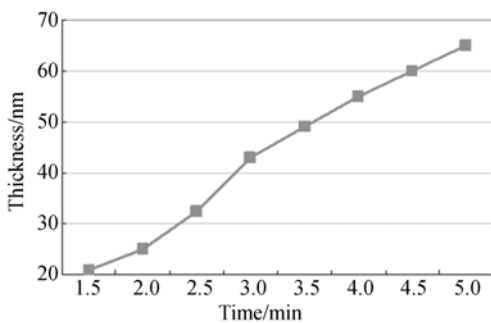


图 1 溅射时间与成膜厚度关系

Fig. 1 Relationship of sputtering time and film thickness

经以上实验研究,利用小型离子溅射仪镀制 50 nm 金膜的方法为:溅射真空度稳定在 2×10^{-1} Pa、电流为 5 mA、溅射距离为 1 cm、溅射时间为 3.5 min 时,金膜镀制质量良好,膜厚 $(50 \pm 5) \text{ nm}$ 。图 2 为利用此方法镀制的金膜经刮槽后在轮廓仪下的测量图,金膜厚度为 51 nm。

2.2 改进空间 SPR 系统与膜厚优化

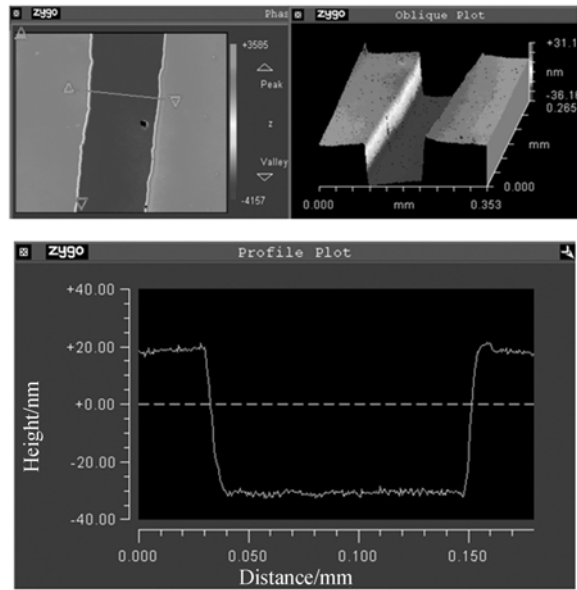


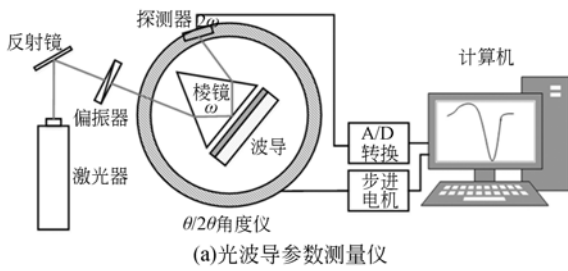
图 2 轮廓仪检测镀制完成的金膜图片

Fig. 2 Diagram of golden film coated by profilometer

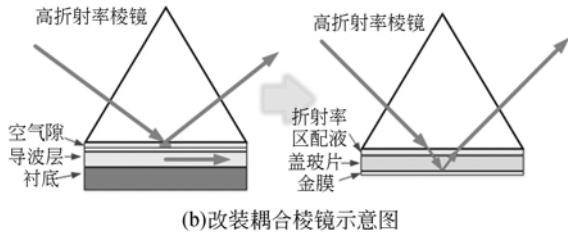
空间 SPR 实验系统采用上海交大的光波导参数测量仪,装置如图 3(a)所示。光波导参数测量装置如图 4 所示,它由激光器、偏振器、耦合棱镜、待测波导、 $\theta/2\theta$ 仪、光电探测器、控制仪和电脑组成。 $\theta/2\theta$ 仪由计算机控制的步进马达传动。它是采用 Otto 结构的空棱镜式 SPR 传感器,在波导层上放置一块高折射率的棱镜,这时棱镜底部与导波层的表面之间有一层空气隙。当入射角以大于棱镜和空气的全反射临界角入射于棱镜底部时,在空气隙中产生迅衰场,与波导的迅衰场耦合,可使光束能量耦合转化为导模的能量。当耦合条件满足时,大部分能量进入波导,反射光强骤减,在反射屏上能观察到若干条弯曲的线,即 m-line。

如图 3(b)所示,去掉待测波导,将镀制了金膜的载玻片通过折射率匹配液粘贴在耦合棱镜底部。由于使用载玻片,折射率匹配液使用香柏油即可接近载玻片折射率。这样就将 Otto 结构的空棱镜式 SPR 系统改装成了 Kretschmann 棱镜结构的可反复测量载玻片上金膜 SPR 激励响应的空间 SPR 传感系统。换不同的金膜进行测试时,只需取下镀制了金膜的载玻片,用折射率匹配液重新粘贴新样品即可。

用改装后的空间 SPR 测量系统对不同膜厚的金膜样品进行 SPR 激励效应测试,结果如图 4



(a) Instrument for lightwave mediated parameter measurement



(b) Schematic diagram of refitted coupling prism

图 3 空间棱镜 SPR 装置与改装

Fig. 3 SPR device of spacial prism and its refit figure

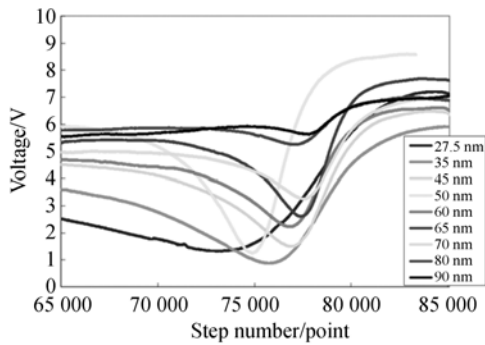


图 4 不同厚度金膜空间的 SPR 激励曲线

Fig. 4 SPR curves of golden film with different thicknesses

所示。从实验可知,金膜厚度为 50 nm 时,SPR 共振谷最深最窄,容易识别。

3 单模光纤劈尖 SPR 研究

3.1 探针制备

相比于空间棱镜结构的 SPR 需要流体处理系统给传感探头送样,光纤 SPR 传感探针具有小型化,可以直接浸泡在待测溶液中的优点。相比于多模光纤,波长高于 630 nm 的光在 630 nm 细径单模光纤中仅以基模形式传输,从而压缩共振曲线的宽度,并提高传感灵敏度。本文提出一种

利用光纤研磨技术将 630 nm 单模光纤磨制成劈尖结构并在劈尖斜面上镀制 50 nm 金膜,巧妙在单模光纤上实现了 Kretschmann 棱镜结构。

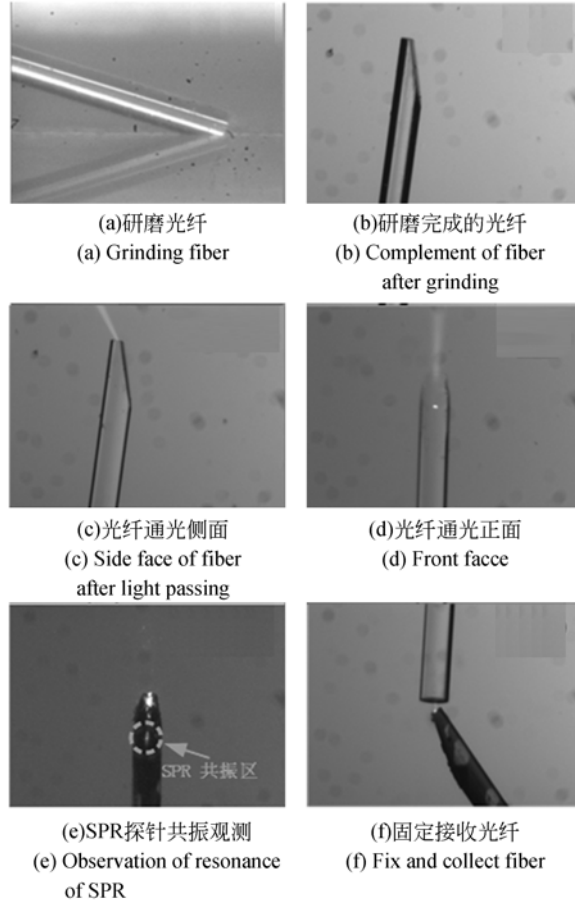


图 5 单模光纤劈尖 SPR 探针的制备

Fig. 5 Preparation of SPR probe with single mode

如图 5(a) 所示,利用光纤研磨系统将 630 nm 单模光纤研磨成 15° 劈尖结构,用抛光砂纸抛光劈尖斜面 2 h,并用焊接机清洁功能对光纤劈尖斜面进行多次清洁,保证光纤劈尖斜面的光滑。在等离子清洗机中清洗光纤斜面 5 min,加工好的单模光纤劈尖如图 5(b) 所示。此时在单模光纤中通入波长为 532 nm 的激光光源,并将单模劈尖置于荧光染料罗丹明溶液中,可以看到经过劈尖斜面全反射后出射的光束。图 5(c)、(d) 分别为侧面和正视劈尖斜面的光束观察图。利用提出的小型离子溅射仪镀制 50 nm 金膜的方法在单模光纤劈尖斜面上镀制 50 nm 金膜,在单模光纤中通入超连续谱激光(NKT 公司的 compact single mode white light source)。在显微镜下,可明显地看到纤

芯位置的金膜产生表面等离子体共振,将红光耦合至金膜表面,如图 5(e)所示。利用三维微操手在显微镜下将纤芯直径 105 μm 的多模光纤端面对准单模劈尖的全反射光束并用光纤胶进行固定,收集到很好的 SPR 反射光谱,如图 5(f)所示。

3.2 探针仿真计算

本文中 630 nm 单模光纤劈尖结构探针利用传输光基模在单模光纤端面巧妙实现了 Kretschmann 棱镜结构,仿真只需考虑基模光线,利用 matlab 软件计算经过 SPR 传感面全反射后 P 光的反射率,纤芯折射率取 1.467,金膜介电常数参考文献[10]。当磨锥角为 15° 时,SPR 共振角为 75° ,图 6 给出了探针对不同折射率溶液的衰减反射光谱仿真曲线。

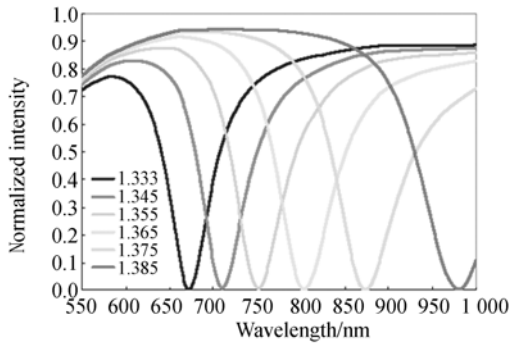


图 6 探针的 matlab 仿真计算图

Fig. 6 Attenuation reflection spectra detected with probe for solutions different concentrations

3.3 实验测试

图 7 是本文的实验装置图。将单模光纤劈尖结构 SPR 微传感探针及接收光纤在显微镜下用光纤胶固定在玻璃片上后,密封在反应池中,配置不同浓度的甘油水溶液,用阿贝折射率分析仪标定溶液折射率。用微量注射泵将针筒中的待测甘油水溶液注入反应池,测量后的废液排至废液池。将超连续谱光源注入探针左侧的单模光纤,传输光在单模光纤锥角斜面上发生全反射和表面等离子体共振,反射后的信号光进入芯径 105 μm 阶跃折射率多模光纤。多模光纤将信号光传输至光谱仪(YOKOGAWA 公司的 AQ6373)采集 SPR 的衰减光谱,并送入计算机进行数据处理。

将 105 μm 光纤收集到的反射光谱与光源光谱平滑并归一化后进行相减,即可得到 SPR 反射衰减光谱。依次测量蒸馏水及折射率为 1.345,

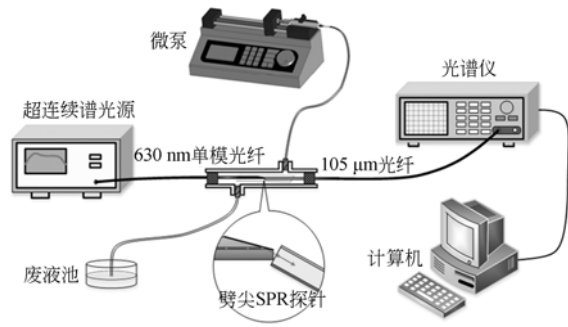


图 7 单模光纤劈尖 SPR 传感实验装置图

Fig. 7 Installation diagram of SPR sensor of single mode fiber with wedge construct

1.355, 1.365, 1.375、1.385 的甘油水溶液,得到单模光纤劈尖 SPR 微传感器对液体折射率的传感曲线如图 8 所示。SPR 微传感器成功地对折射率从 1.333 到 1.385 的液体做出了响应,工作波段为 692 ~ 923 nm,平均灵敏度达 4 442 nm/RIU。

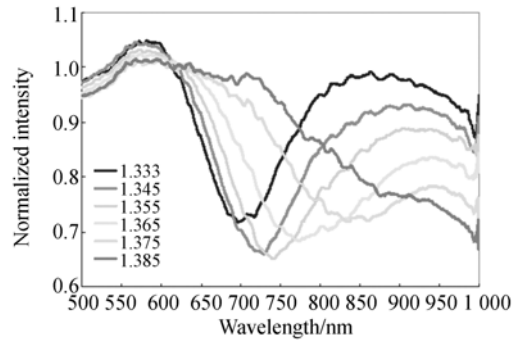


图 8 单模劈尖 SPR 探针折射率响应实验测量曲线图

Fig. 8 Response curves of refractive index by single mode SPR probe with wedge construct

4 结 论

本文根据 SPR 传感器需要镀制 50 nm 薄金膜的要求,提出了一种利用小型离子溅射仪镀制 50 nm 金膜的方法。该方法可简单快速地实现 SPR 实验镀制金膜需求,成本低。实验表明:溅射真空度稳定在 2×10^{-1} Pa、电流为 5 mA、溅射距离为 1 cm、溅射时间为 3.5 min 时,金膜镀制质量良好,膜厚为 (50 ± 5) nm。同时,利用光波导参数测量仪平台,将试样部分改装成可以反复测试金膜表面结构的 Kretschmann 棱镜式空间 SPR,对不同厚度的金膜进行 SPR 激励实验曲线测量。由

实验结果,膜厚为 50 nm 时 SPR 激励效应最好,SPR 共振谷最深,最狭窄,易于识别。

空间棱镜式 SPR 需要流体处理系统给传感探头送样。多模光纤中的入射光角度不易受控制,为了满足 Kretschmann 结构,通常采用满注入形式而覆盖了一定的角度范围,最后得到的共振曲线相当于多个角度激发的共振曲线叠加而成,从而造成共振曲线的展宽,影响传感器的灵敏度和精度。本文提出了一种 630 nm 单模光纤劈尖结构 SPR 传感微探针,当劈尖研磨角为 15° 时,SPR 共振角为 75° ,实测探针工作波段为 692 ~

923 nm,由于共振谷波长均大于 630 nm,在光纤中均以基模形式传输。

本文提出的 630 nm 单模光纤劈尖 SPR 传感探针结构具有应用传输光基模在光纤端面巧妙形成 Kretschmann 结构的优势,仿真计算只需考虑基模,解决光纤 SPR 模式混合仿真困难的问题。单模光纤中模式单一,提高了光纤 SPR 传感探针的灵敏度。实验结果表明,本文的 SPR 微传感器成功地对折射率从 1.333 到 1.385 的液体做出了响应,平均灵敏度达 4 442 nm/RIU。该传感器灵敏度高、制作方法简单,具有巨大的应用潜力。

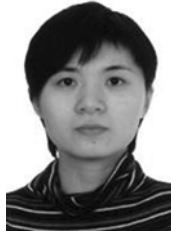
参考文献:

- [1] 王弋嘉,张崇磊,王蓉,等. 差分干涉表面等离子体共振传感器的优化与验证[J]. 光学精密工程, 2013, 21(3): 672-679.
WANG Y J, ZHANG CH L, WANG R, *et al.*. Optimization and validation of differential interferometric surface plasmon resonance sensor [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2013, 21(3): 672-679. (in Chinese)
- [2] 刘炳辉,杨立军,王扬. 镀膜光纤探针近场捕获的模拟与实验[J]. 光学精密工程, 2011, 19(10): 2355-2365.
LIU B H, YANG L J, WANG Y. Simulation and experiments of near-field trapping [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2011, 19(10): 2355-2365. (in Chinese)
- [3] 齐攀,李莹,冯明创,等. 用于阵列样品检测的扫描式表面等离子体共振生物传感器[J]. 光学精密工程, 2012, 11: 2366-2372.
QI P, LI Y, FENG M CH, *et al.*. Scanning surface plasmon resonance biosensor for array sample detection [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2012, 20(11): 2365-2372. (in Chinese)
- [4] 庄须叶,吴一辉,王淑荣,等. 新结构 D 形光纤消逝场传感器[J]. 光学精密工程, 2008, 16(10): 1937-1941.
ZHUANG X Y, WU Y H, WANG SH R, *et al.*. Optical fiber evanescent field sensor based on new type D shaped fiber [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2008, 16(10): 1937-1941. (in Chinese)
- [5] HAAKE H M, SCHÜTZ A, GAUGLITZ G, *et al.*. Label-free detection of biomolecular interaction by optical sensors [J]. *Anal. Chem.*, 2000, 366: 576-585.
- [6] RONO-TRIOLI C, TROUILLET A, VEILLAS C, *et al.*. Monochromatic excitation of surface plasmon resonance in an optical-fiber refractive-index sensor [J]. *Sens. Actuators B*, 1996, 54(1-3): 589-593.
- [7] JORGUENSON R C, YEE S S. Fiber-optic sensor based on surface plasmon interrogation [J]. *Sens. Actuators B*, 1993, 12: 213.
- [8] SLAVIK R, HOMOLA J, BRYNDA E. A miniature fiber optic surface plasmon resonance sensor for fast detection of staphylococcal enterotoxin B [J]. *Sens. Actuators B*, 2002, 17: 591-595.
- [9] MITSUHIRO I, ATSUSHI S, KAZUHIRO W. Hetero-core structured fiber optic surface plasmon resonance sensor with silver film [J]. *Sens. Actuators B*, 2004, 101: 368-372.
- [10] JOHNSON P B, CHRISTY R W. Optical constants of the noble metals [J]. *Physical Review B*, 1972, 6: 4370-4379.

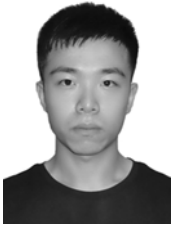
作者简介:



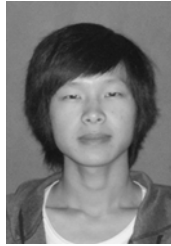
刘佩坤(1994-),男,黑龙江双鸭山人,主要从事 SPR 折射率传感技术方面的研究。E-mail: 247683760@qq.com



张羽(1980-),女,吉林吉林人,博士,讲师,2003年、2006年于东北师范大学分别获得学士、硕士学位,2012年于哈尔滨工程大学获得博士学位,主要研究方向为光纤光镊、光纤传感。E-mail: zhangy0673@163.com

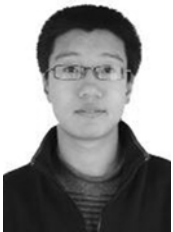


李彦(1992-),男,黑龙江双鸭山人,主要从事光学折射率传感技术方面的研究。E-mail: 1573580404@qq.com



朱宗达(1993-),男,浙江武义人,学士,2015年于哈尔滨工程大学获得学士学位,主要从事光纤 SPR、光纤传感等的研究。E-mail: wyxk134@163.com

通讯作者:



魏勇(1987-),男,内蒙包头人,博士研究生,2009年、2013年于哈尔滨工程大学分别获得学士、硕士学位,主要从事光纤表面等离子体共振传感的研究。E-mail: weiyong198747@163.com