

文章编号: 1001-3806(2004)04-0417-03

## 管腐蚀法制作纳米光纤探针

王慧<sup>1,3</sup>, 任宏亮<sup>2</sup>, 何金田<sup>2</sup>, 林土胜<sup>1</sup>, 梁二军<sup>2</sup>, 郭茂田<sup>2</sup>, 王世明<sup>2</sup>, 沈书泊<sup>2</sup>

(1. 华南理工大学 电信学院, 广州 510640; 2. 郑州大学 物理工程学院, 郑州 450052; 3. 湛江海洋大学 理学院, 湛江 524025)

**摘要:** 根据优质探针的理论模型, 利用管腐蚀法制作了可用于光纤生物传感器的纳米光纤探针, 该制作方法操作方便, 成本低廉, 易于批量生产, 且受环境的影响较小, 制作的光纤探针具有较高的重复率。所获探针锥径小于 50nm, 锥角为 45°。最后讨论了在管腐蚀实验中不良因素对光纤探针形貌的影响。

**关键词:** 光纤生物传感器; 管腐蚀法; 纳米光纤探针; 单模石英光纤

**中图分类号:** TN253; TP212.3 **文献标识码:** A

### Fabrication of nanometric optical fiber probe by tube etching method

WANG Hui<sup>1,3</sup>, REN Hong-liang<sup>2</sup>, HE Jin-tian<sup>2</sup>, LIN Tu-sheng<sup>1</sup>, LIANG Er-jun<sup>2</sup>, GUO Mao-tian<sup>2</sup>, WANG Shi-ming<sup>2</sup>, SHEN Shu-bo<sup>2</sup>

(1. Institute of Electronic & Information Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. Institute of Physical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China; 3. Institute of Science, Zhanjiang Ocean University, Zhanjiang 524025, China)

**Abstract:** According to a theoretical model of making high quality probe, we make the nanometric optical fiber probe that can be utilized in optical fiber biological sensor with tube etching method. This method is easy to manipulate and produce with relatively low cost. Moreover, it is not so sensitive with the experimental environment, so the repetitive rate of making optical fiber probe is relatively high. The tips diameters are less than 50nm, and the taper angle 45°. We finally analyze and discuss the shape of optical fiber probe under the effect of some uncertain factors during the tube etching experiment.

**Key words:** optical fiber biological sensor; tube etching method; nanometric optical fiber probe; single mode quartz optical fiber

## 引言

近年来, 光纤生物传感器用于监测、收集、传输生物细胞的健康状态和病变信息<sup>[1]</sup>, 可以在纳米尺度上了解生物大分子的精细结构及其与功能的关系, 直接和间接检测生物大分子、生理、生化过程参数, 特别是微探针技术充分利用了光学检测的快速、无损、微量、多种衬度等特点, 能在获得样品的高空间分辨率的同时, 还可以获得化学成分、发光特性等信息, 并且在探测细胞内生物信息中展现出十分光明的应用前景。纳米光纤探针是光纤生物传感器的

基础, 国内外常见的方法是熔拉腐蚀法<sup>[2]</sup>和化学腐蚀法<sup>[3]</sup>, 但前者需要价格昂贵的牵拉装置, 后者在腐蚀过程中对环境和腐蚀液的稳定性要求较高, 易造成较大的光纤尖端质量的波动。管腐蚀法是由 STOCKL 等<sup>[4]</sup>最近才发展起来的光纤管腐蚀技术, 对环境的敏感性和腐蚀液的稳定性要求小得多, 将光纤探针的造价降下来, 易于实现商业化。作者在简明的实验条件下, 利用管腐蚀法成功地制作出高质量的光纤探针, 结果表明, 光纤探针直径在 50nm 左右, 锥角大且表面光滑, 达到了光纤生物传感器的要求, 该方法具有较好的重复性和较大的成功率, 大大降低了光纤纳米探针的制作代价。

## 1 探针的理论模型

探针形状和针尖的大小决定着纳米生物传感器的传输效率和分辨率, 同样对图像和图像分析有影响。在图 1 光纤探针的纵剖面中, 将光纤探针

基金项目: 河南省高校创新人才基金资助项目 (1999-125)

作者简介: 王慧 (1968-), 女, 副教授, 从事光学生物传感器及光谱分析方面的研究。

E-mail: wls678@tom.com

收稿日期: 2003-09-12; 收到修改稿日期: 2004-01-08

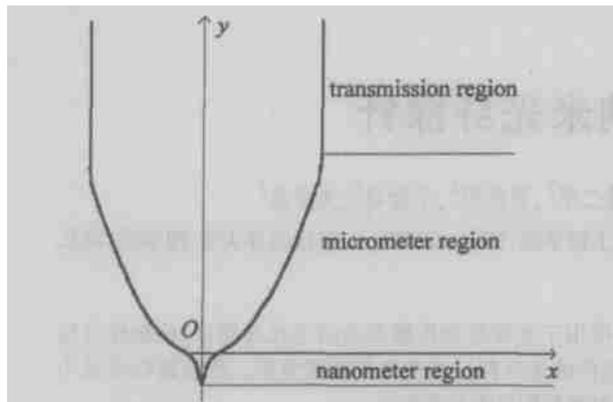


Fig. 1 The diagram of the three-region optical fiber probe

分成3个不同的区域:传导区、微米区和纳米区。传导区和普通单模光纤一样用于传导光信号;纳米区是探针最尖端的部分,主要起集光作用;微米区是一个过渡区域,主要作用是将收集到的光场耦合成光纤的基模。

当探针渐细过渡区的直径小于所用激光波长时,在光纤中传输的模式光将以倏逝波的形式泄漏出去,该微米区越长泄漏的光越多,则从针尖出射或者接收的光就越多。NOVOTNY 等人<sup>[5]</sup>的理论计算表明,锥角在  $30^\circ \sim 50^\circ$  的探针可以同时满足光的高传输效率和高光学分辨率的要求。通过数值模拟和实验证明,抛物面型探针比其它锥型探针具有更高的通光率,其综合效率最高。因此,一个好的探针应该同时具有抛物面型且尽可能大的锥角和较小的针尖孔径。

由图1可见,在纵剖面内以探针轴线为  $y$  轴,以垂直探针轴线为  $x$  轴,原点为锥度由大变小的两个拐点连线的中点,抛物面型光纤探针对应的函数表达式:

$$\begin{cases} y = (x/a) - 1 & x \in [-D, -a] \text{ and } [a, D] \\ y = \ln(x/a) & x \in [-a, -d] \text{ and } [d, a] \end{cases} \quad (1)$$

式中,  $D$  为光纤包层直径,  $d$  为针尖的孔径,  $a$  为微米区与纳米区相接处的探针直径。

## 2 实验

### 2.1 实验原理

管腐蚀法不像传统腐蚀法那样先除去包在光纤外面的有机聚合物外套,而是直接把带有管状外套的光纤清洁干净后,末端垂直插入盛有封闭层的氢氟酸的塑料容器中,酸液开始腐蚀光纤末端,但不会与有机聚合物外套反应,该外套起到类似于防护墙的作用,保护了其它没有接触腐蚀液的部分。在有有机聚合物外套的保护下,由于毛细管作用,氢氟酸溶

液在外套的管腔中形成微对流,腐蚀过程在这个圆柱形的管子里逐级向上反应,最后在管中形成表面光滑的、大圆锥角的探针(见图2)。

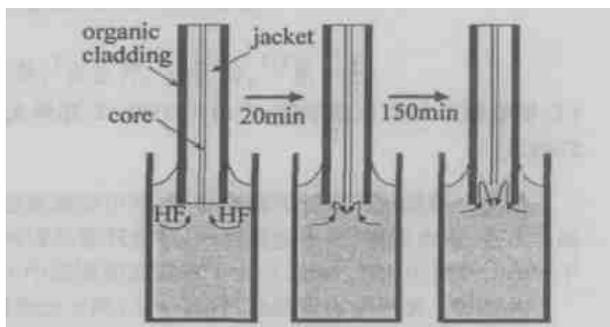


Fig. 2 Tube etching process with a protection layer

### 2.2 实验装置和实验材料

实验装置是自行设计的一套三维可调的光纤探针制作设备,使用的光纤是光纤通信中普通的单模石英光纤,纤芯材料掺磷锗 ( $\text{GeO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ ) 石英,包层为石英,外套为聚酰胺,芯径  $9.44\mu\text{m}$ ,包层直径  $128\mu\text{m}$ ,外径  $250\mu\text{m}$ ,数值孔径为 0.13,损耗  $0.15\text{dB/km}$ 。纤芯与包层之间的相对折射率为 0.2% 左右。

### 2.3 腐蚀方法和结果

2.3.1 光纤端面处理 用光纤专用钳将光纤截短,把待腐蚀的光纤在酒精灯上烤热,然后用绒布擦去熔化的塑料外层。将已粗加工的光纤轻压在直径约 1cm 的圆柱体表面上,用金刚石刀口轻点一下光纤端头附近的外套(注意不能太用力,否则易使外套变形影响针尖的形成)。在张力作用下,光纤自然断开,在生物显微镜下选出断面平整的光纤。在镊子端部裹上医用棉花球,夹住光纤,用浸有无水乙醇的棉花球反复清洗光纤端面和表面,晾干待用。

2.3.2 腐蚀 将已刻有槽的有机玻璃板用无水乙醇擦拭干净,用小镊子将光纤置于各槽中,一般同时腐蚀 8 根,然后用夹板夹紧,并垂直固定于实验装置的支架上,将浓度为 40% 的氢氟酸 60mL 装到塑料量具中,加入厚度约为 5mm 的封闭液(如异辛烷或二甲苯等),调节支架的各微调螺旋,使光纤垂直插入腐蚀液表面下约 8mm,记录腐蚀时间、腐蚀液温度和环境湿度。腐蚀光纤时一定要把光纤严格地垂直插入到氢氟酸中,否则腐蚀成的探针将不对称。在腐蚀时,光纤断面与氢氟酸液接触,利用蚀液微循环的作用,逐渐向内腐蚀光纤,直到在外套内形成针尖。腐蚀所需的时间和氢氟酸浓度、环境温度及光纤种类有关<sup>[5]</sup>。使用新的腐蚀液,在  $20^\circ\text{C}$  条件下,腐蚀时间约 150min。

2.3.3 去外套 把探针从腐蚀液中取出,用肥皂水浸泡 3min,然后在丙酮、去离子水中轻轻地洗去表面残留腐蚀液。晾干后,用光纤钳小心地剥去有机聚合物外套,便能看到腐蚀成的探针。待光纤探针自然干燥后,予以编号,置于生物显微镜(640 $\times$ )下观察其形貌、锥径大小、表面粗糙度,将探针装入注射器针管中,置于洁净处,待看扫描电子显微镜或用于镀膜或粘漆。

2.3.4 实验结果 实验后,可以得到如图3所示的探针扫描电镜图片,其锥径在 50nm 以内,锥角在 45 $^\circ$  以上,表面光滑,锥形对称。

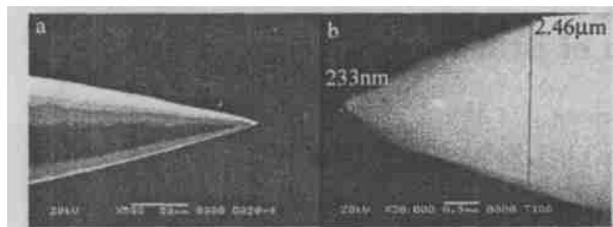


Fig.3 The scanning electron microscope images of two probes obtained with tube etching method ,tip obtained by etching in HF at 40 % ,the protective layer is isoctane ,at a room temperature of 20 C ,total etching time is 150min a -500 times b -30000 times

## 2.4 分析

在实验中,进行了氢氟酸液面上加与不加封闭液的腐蚀比较,结果发现,不加封闭液时形成的探针外形为细长、锥角小于 5 $^\circ$  的不可用的针形。这是由于氢氟酸具有较强的挥发性,部分挥发出来的氢氟酸被溶液上面管内的包层及芯吸附、聚集,导致这部分光纤也遭到腐蚀而变细,从而使光纤锥角变得细小(通常只有 10 $^\circ$  以下),微米区变得细长,这是很不利的。而在氢氟酸溶液表面上加封闭液时形成的探针为锥角大、锥径小、微米区短且表面光滑的形貌。加封闭液的腐蚀过程是由于液体表面张力作用,在管内、氢氟酸和封闭液 3 者交界处形成一个弯月形液柱,该液柱高度要低于不加封闭液时的液柱高度,这样有利于增加锥角,使微米区变短。这里,封闭层起到 3 个作用,一是阻止氢氟酸的挥发,保护管内腐蚀液上面的光纤不被腐蚀;二是降低弯月形液柱高度;三是提高探针表面光滑程度。前二者均有利于增加光纤探针的锥角。

在加封闭液的管腐蚀实验中,选用了异辛烷、二

甲苯和间二甲苯等有机封闭液。观察到加不同的封闭液所得到的光纤探针锥角不一样,微米区长度有所不同,但均大于不加封闭液时得到的探针锥角,均为较小的微米区的长度。用异辛烷作封闭液时,得到较大的光纤探针的锥角和较短的微米区长度。

在管腐蚀实验中受到不良因素影响时的光纤探针形貌会有很大变化。当管壁变形后,会形成楔形的探针;当光纤插入氢氟酸液面较深、腐蚀时间较长时,可能得到表面粗糙,锥径较大的探针;若光纤插得较浅,光纤只有小部分受到氢氟酸腐蚀时,则有可能形不成锥状的尖;若光纤插入时未垂直液面,所形成的探针为不对称的形貌。通过改变温度和腐蚀液的浓度等办法来观察探针形貌的变化,未发现有异常情况。

## 3 结论

管腐蚀法是一种能得到高质量光纤探针的一种简易腐蚀法,操作方便,成本低廉,易于批量生产,该方法受环境的影响较小,制作的光纤探针具有较高的重复率。带封闭层的管腐蚀法能大大加强光纤探针的锥角,缩短微米区的长度,能使探针表面光滑,因而传输效率高。采用异辛烷作为封闭层可得到 45 $^\circ$  锥角,针尖孔径小于 50nm 的光滑探针。

感谢郑州大学高温材料重点实验室孙宏巍博士、李素平老师在做探针扫描电镜时给予的帮助。

## 参考文献

- [1] VO - DINH T, ALARIE J P, CLLAM B *et al.* Antibody based nano-robe for measurement of a fluorescent analyte in a single cell [J]. *Nat Biotechnol*, 2000, 18: 764~767.
- [2] LIU X M, WANG J, LI D Ch. Simple device and reproducible approach for producing high efficiency optical fiber tips for a scanning near-field optical microscope [J]. *Rev Scient Instrum*, 1998, 69 (9) : 3439 ~ 3440.
- [3] HOFFMANN P, DEUTOIT B, SALATHE R P. Comparison of mechanically drawn and protection layer chemically etched optical fiber tips [J]. *Ultra Microscopy*, 1995, 61: 162~170.
- [4] STOCKL R, FOKAS C, DECKERT V *et al.* High-quality near-field optical probes by tube etching [J]. *A P L*, 1999, 75: 160~162.
- [5] NOVOTNY L, POHL D W, HECHT B. Scanning near - field optical probe with ultrasml spot size [J]. *Opt Lett*, 1995, 20(9) : 970~972.