

文章编号: 1001-3806(2007)03-0250-03

## 表面等离子共振 Ag-SnO<sub>2</sub> 复合膜光学传感器

符运良<sup>1</sup>, 孔令光<sup>1</sup>, 傅 军<sup>1</sup>, 袁一方<sup>2</sup>

(1. 海南师范学院 物理系, 海口 571158; 2 上海理工大学 光学与电子信息工程学院, 上海 200093)

**摘要:** 为了研究 CuO 的不同掺杂浓度对表面等离子共振角的影响, 提出一种新型的棱镜耦合法 Ag-SnO<sub>2</sub> (掺杂 CuO) 复合膜表面等离子共振光学传感器结构。采用射频反应溅射法在清洗处理后的金红石棱镜上依次制备 Ag 膜 (50nm), SnO<sub>2</sub> 膜 (50nm), CuO 和 SnO<sub>2</sub> 膜 (50nm) 4 层膜结构, CuO 的厚度依其不同的掺杂体积分数的不同而不同, 经过退火实现 SnO<sub>2</sub> 薄膜的掺杂得到复合膜。以 He-Ne 激光 632.8nm 为入射激励光源, 通过采用表面等离子共振实验方法, CuO 的掺杂体积分数分别为 0, 0.01 和 0.05 时, 得到共振角分别为 59.61°, 60.52° 和 61.3° 的结果。结果表明, CuO 掺杂的体积分数越大, 表面等离子共振的共振角越大。

**关键词:** 薄膜; Ag-SnO<sub>2</sub> 复合膜; 表面等离子共振; 共振角; 介电常数

**中图分类号:** TP212.14; O484 **文献标识码:** A

### Surface plasmon resonance optical sensor by using a Ag-SnO<sub>2</sub> thin film layer

FU Yun-liang<sup>1</sup>, KONG Ling-guang<sup>1</sup>, FU Jun<sup>1</sup>, YUAN Yi-fang<sup>2</sup>

(1. Department of Physics, Hainan Normal University, Haikou 571158, China; 2. College of Optics and Electron Information Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

**Abstract:** To study the influence of the different CuO concentration rates on the resonance angle, a novel surface plasmon resonance (SPR) optical sensor coated a combined Ag and SnO<sub>2</sub> (dropped by CuO) film is proposed. Four-layer films Ag (50nm), SnO<sub>2</sub> (50nm), CuO and SnO<sub>2</sub> (50nm) were prepared deposition on rutile prism in turn by means of RF-reactive-sputtering, and the thickness of the CuO was various with the concentration rate, and the combined film was formed after being annealed. The SPR experiments show that, when the concentration rates of the CuO are 0, 0.01 and 0.05, the resonance angles are 59.61°, 60.52° and 61.3°, respectively. The faster concentration rate of the CuO, the larger of the resonance angle.

**Key words:** thin films; Ag-SnO<sub>2</sub> combined film; surface plasmon resonance; resonance angle; dielectric constant

## 引 言

表面等离子共振 (surface plasmon resonance, SPR) 是一种物理光学现象。当入射光在两个折射率不同的透明介质上发生全内反射时, 如果两介质的表面镀有金属薄膜时, 将引起金属表面的自由电子发生共振, 使反射光的强度在某个角度大幅度的衰减, 这个特殊角称为共振角。当紧靠在金属膜表面的介质折射率不同时, 共振峰的位置也不同, 即共振角随着表面介质折射率的变化而改变。如果采用白光作为入射光, 可得到波长随反射率变化的 SPR 光谱。在 SPR 的应用当中, 也可以采用固定的入射光波长<sup>[1]</sup>, 通过精密调整入射

角, 测定共振角随介质折射率的变化。自从 1982 年, NYLANDE 和 L IEDBERG 等人<sup>[2,3]</sup>将 SPR 技术应用于气体检测和化学传感器的研究以来, SPR 传感器的研究和其应用成为热门的课题。SPR 技术中常用的金属薄膜有 Ag 膜、Au 膜。另一方面, H<sub>2</sub>S 是一种有毒的气体, 对人类的健康非常有害, 如何控制有害气体的污染, 是人们正在研究的问题。SnO<sub>2</sub> 薄膜是一种半导体型薄膜, 对多种有毒有害的气体特别的敏感, 其制成的传感器得到广泛的应用<sup>[4,5]</sup>。通过在 SnO<sub>2</sub> 薄膜中掺杂, 如铂等贵金属, 可大幅度地提高 SnO<sub>2</sub> 薄膜传感器的选择性和灵敏度。但贵金属的价格较贵, 实验条件要求较高。因而选择其它的氧化物掺杂也成为提高其传感选择性和灵敏度的一种方法。作者采用射频反应溅射法, 在金属 Ag 膜的表面上, 再溅射一层 SnO<sub>2</sub> 薄膜, SnO<sub>2</sub> 薄膜掺杂 CuO, 作为一种新型的 SPR 光学传感器, 以 H<sub>2</sub>S 气体作为样品, 初步确定 SPR 的共振角与不同 CuO 掺杂体积比的关系, 为下一步的实验 (如共振角确定后, 固定角度, 以白光入射, 寻找共振

基金项目: 海南省教育厅高校科研基金资助项目 (hjkj200518)

作者简介: 符运良 (1964-), 男, 副教授, 博士, 现从事传感器的研究。

E-mail: fuyunliang@163.com

收稿日期: 2006-03-16; 收到修改稿日期: 2006-05-14

波长与 H<sub>2</sub>S 浓度之间的关系)提供实验数据依据。

### 1 光 SPR 传感器的工作原理

实验原理的一个主要部件是棱镜,本实验用于检测 H<sub>2</sub>S 气体的表面等离子共振响应,是利用了一层 SnO<sub>2</sub> 薄膜敏感层,对这种气体的敏感作用。敏感层薄膜的折射率较高,约 1.95~2.044。因此,为了能够产生表面等离子共振,形成表面等离子波 (surface plasmon wave, SPW),棱镜的折射率要求较高,采用金红石材料的棱镜,其对 TM 模的折射率为 2.584。以等腰直角棱镜为基体,在棱镜的直角边淀积一层金属银膜 (Ag),膜的厚度为 50nm,膜层太厚,不利于激发 SPW,膜层太薄,分散了光在其中的消失场,影响传感器的灵敏度。在金属层上又镀上一层 SnO<sub>2</sub> 薄膜 (掺杂 CuO),其厚度为 100nm。接着在 SnO<sub>2</sub> 薄膜上安置一个样品微型流动池,池有注入口和流出口。气体样品的浓度不同,其与 SnO<sub>2</sub> 薄膜发生敏感化学反应后,膜层的介电常数发生变化,导致表面等离子波的共振波长或共振角发生改变,利用标定的共振波长和浓度的关系,可由任意测得共振波长或共振角,便知气体的浓度。

在图 1 的传感器结构中,为了有效地激励 SPW,

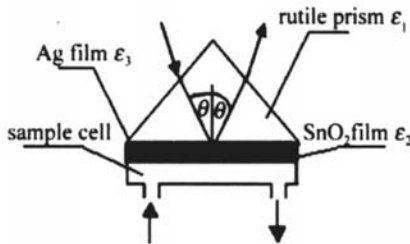


Fig 1 The structure of the sensor

入射光为横磁波 (TM),入射光沿平行于界面的波矢分量为:

$$k_x = k_0 \sqrt{\epsilon_1} \sin\theta \tag{1}$$

式中,  $k_0$ ,  $\epsilon_1$  分别为光在自由空间的波数和棱镜的介电常数,  $\theta$  为入射角,大于临界角。如果存在 SPW,根据文献 [6],其波矢为:

$$k_{sp} = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_2 \cdot \epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3}} \tag{2}$$

式中,  $\epsilon_2$ ,  $\epsilon_3$  为金属膜和 SnO<sub>2</sub> 薄膜的介电常数。如果满足关系  $k_x = k_{sp}$ ,入射光在金属膜中将激励 SPW,这时反射谱中在某一小区范围内出现衰减吸引现象,这种反射称为衰减全反射 (attenuated total reflection, ATR)。这时的角度称为共振角。其表达式为:

$$\theta = \arcsin \frac{\sqrt{\epsilon_2 \epsilon_3 / (\epsilon_2 + \epsilon_3)}}{\sqrt{\epsilon_1}} \tag{3}$$

折射率和介电常数之间的关系为  $n = \sqrt{\epsilon}$ 。由于敏感化学反应,导致薄膜层的介电常数发生改变,在激励光波

长一定时,存在不同的共振角度。

### 2 实验结果

本实验过程中,先在金红石的底边采用磁控溅射机 (型号 JS-450) 溅射,用 Sn 金属靶和 Cu 金属靶依次溅射上 SnO<sub>2</sub>, CuO 和 SnO<sub>2</sub> 3 层金属氧化物薄膜。两层 SnO<sub>2</sub> 薄膜的厚度均为 50nm, CuO 的厚度可有 0, 1nm, 3nm 和 5nm, 即溅射制作几种样品。Sn 金属靶和 Cu 金属靶纯度为 99.99%, 直径 76mm, 厚度为 3mm。棱镜基片先用丙酮、乙醇、去离子水进行超声波清洗,再烘干。溅射的真空度为  $399.96 \times 10^{-5}$  Pa, 电压为 2000V, 电流为 0.21A。溅射金属氧化物时,充入 Ar 和 O<sub>2</sub> 混合气体,且  $V(\text{Ar}) : V(\text{O}_2) = 4 : 1$ 。沉积时基本保持室温,膜厚由厚度控制仪监控,溅射速度为 3.5nm/min。由于在室温下溅射制得的 SnO<sub>2</sub> 薄膜含有大量的非晶态,沉积后的 SnO<sub>2</sub> 薄膜经过退火处理,可由非晶态的薄膜转化为多晶态的薄膜,因此,可将沉积制成的 SnO<sub>2</sub> 薄膜进行退火处理,退火是在退火炉中进行的,先让温度缓慢升温,直到预定的温度,升温的速率为 5 °C/min,稳定后,将样品放入炉中,退火温度为 300 °C,退火时间为 50min。

SnO<sub>2</sub> 薄膜的结构由 X 射线衍射仪进行分析,其型号为 D/max- $\text{rb}$ , 射线波长为铜靶的  $K\alpha_1$  线 (0.1541nm)。SnO<sub>2</sub> 薄膜的表面形貌由扫描电镜 (SEM) 进行观察,其型号为 S-520 型。X 射线的衍射实验结构如图 2 所示。图 2a 为未经退火的 SnO<sub>2</sub> 薄膜

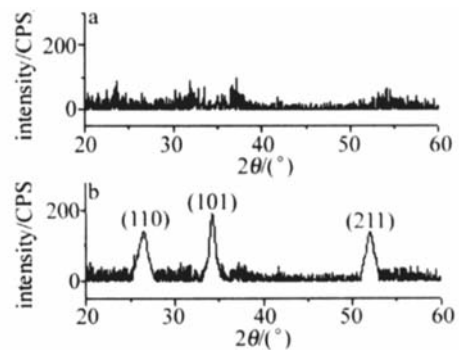


Fig 2 XRD spectra of SnO<sub>2</sub> films

a—normal sample b—annealed sample

的 XRD 谱图,从图中可看出,未经退火的 SnO<sub>2</sub> 薄膜的 XRD 谱图无明显衍射峰,表明其为非晶态。图 2b 是未掺杂的经退火的 SnO<sub>2</sub> 薄膜的 XRD 谱图,由图看出,样品的 XRD 谱图出现多衍射峰,表面经退火的 SnO<sub>2</sub> 薄膜由非晶态转变多晶态。退火后的 SnO<sub>2</sub> 薄膜的 XRD 谱与 SnO<sub>2</sub> 粉末的衍射的标准数据完全相同,其位置与金刚石结构的 SnO<sub>2</sub> 的衍射位置 (110) 和 (101) 衍射峰基本一致。3 个衍射峰的角度位置分别为 26.6°, 34 和 52°, 对应的晶面分别为 (110), (101) 和

(211)。同时看到, (101)衍射峰比其它的峰强度幅度大,表明薄膜由非晶态向晶态转变过程中,晶粒呈现出(101)方向的优先取向。X射线衍射峰的宽度取决于晶粒的大小,根据 Scherrer公式<sup>[7]</sup>:

$$D = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (4)$$

式中, $\lambda$ 为X衍射光的波长, $K=0.8\sim 0.9$ ,取 $0.9$ <sup>[8]</sup>,为衍射峰的半峰全宽,由(110)的位置可计算出晶粒的大小约为 $70\text{nm}$ 。其的薄膜表面SEM照片如图3所示。加速电压为 $20\text{kV}$ ,放大 $15 \times 10^4$ 倍。

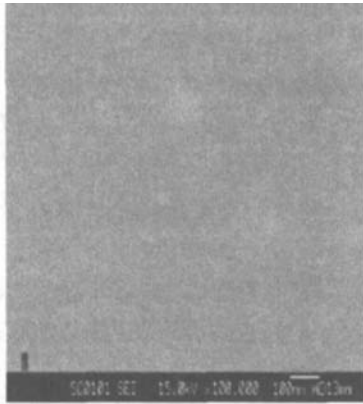


Fig 3 The SEM photograph of SnO<sub>2</sub>

图4为SnO<sub>2</sub>薄膜掺杂CuO的XRD谱图,制作条件和退火条件如前述。图4a,图4b和图4c中SnO<sub>2</sub>薄

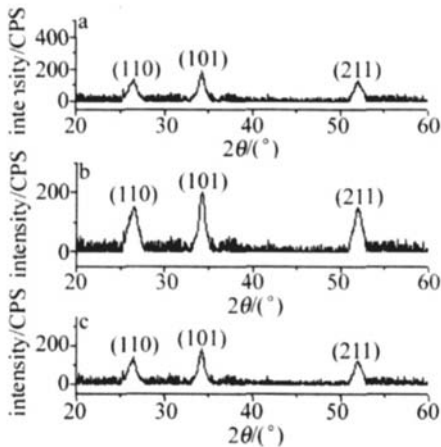


Fig 4 XRD spectra of SnO<sub>2</sub> films doped by CuO

a— $\phi(\text{CuO}) / \phi(\text{SnO}_2) = 0.01$  b— $\phi(\text{CuO}) / \phi(\text{SnO}_2) = 0.03$  c— $\phi(\text{CuO}) / \phi(\text{SnO}_2) = 0.05$

膜CuO的体积分数分别为 $0.01, 0.03$ 和 $0.05$ 。从图4a,图4b和图2b的比较可看出,在CuO的含量还比较低时,其XRD谱图与纯SnO<sub>2</sub>的XRD谱图各个衍射峰的位置基本一致,而且没有出现CuO的衍射峰。但当掺杂浓度较多时,如图4c的XRD谱图,SnO<sub>2</sub>的XRD衍射谱图的各衍射峰发生宽化。忽略仪器和微观应变造成的影响,这种的衍射峰的宽化是由晶粒的细化引起的,表明掺杂抑制了晶粒的粒度。

通过上述的SnO<sub>2</sub>薄膜结构分析后,在金刚石棱镜

的底边用溅射的方法先溅射一层金属Ag膜,薄膜厚度为 $50\text{nm}$ ,基靶为Ag金属靶,尺寸大小和纯度与上述的Ag和Cu靶的相同。后溅射如上所述的SnO<sub>2</sub>薄膜敏感层,用掺杂CuO的体积分数分别为 $0, 0.01$ 和 $0.05$ 的3种样品进行SPR实验测试。实验时入射的光波长为 $632.8\text{nm}$ ,反射光的功率由型号为A9401A/9402A光功率计测量。H<sub>2</sub>S气体的体积分数度保持为 $5 \times 10^{-2}$ 。实验的结果如图5所示。由图5可看出,在

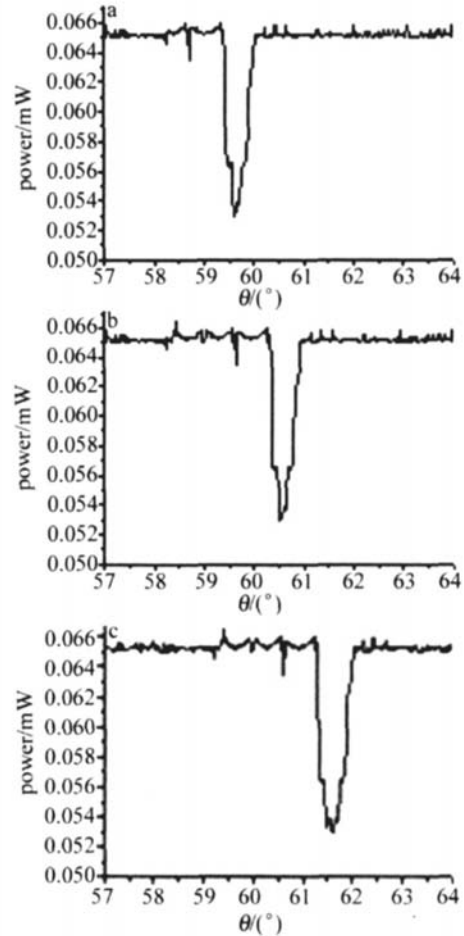


Fig 5 The experiment results of SPR

a— $\phi(\text{CuO}) / \phi(\text{SnO}_2) = 0$  b— $\phi(\text{CuO}) / \phi(\text{SnO}_2) = 0.01$  c— $\phi(\text{CuO}) / \phi(\text{SnO}_2) = 0.05$

SnO<sub>2</sub>薄膜中的CuO的体积分数分别为 $0, 0.01$ 和 $0.05$ 时,表面等离子共振的共振角分别为 $59.61^\circ, 60.52$ 和 $61.3^\circ$ 。CuO杂质含量的不同时,表面等离子共振的共振角差别,这是由于杂质含量不同的薄膜,其介电常数可不同,因此,导致SPR的共振角的不同。

### 3 结论

以纯度高的锡靶作为靶材,金红石棱镜为基底,在室温下,在体积比 $V(\text{Ar}) / V(\text{O}_2) = 4:1$ 的条件下,采用反应溅射法制备掺杂CuO的SnO<sub>2</sub>薄膜。CuO掺杂的体积分数分别为 $0, 0.01, 0.03$ 和 $0.05$ 。用X射线衍射

(下转第256页)



知,新型热管理技术下激光棒内整体温度比传统冷却方式下的温度要高,说明新型热管理方式下脉冲工作时间不能太长,比如经过10个脉冲后,激光器必须停止工作,期间将冷却水温度迅速降低,经过大约25m后激光棒的温度分布又恢复到初始状态,之后又可以进行下一个脉冲串工作。

### 3 结论

对比研究了脉冲串工作的2kJ大能量钕玻璃固体激光器在传统水冷方式和新型热管理方式下的温度分布。结果表明,采用新型的热管理技术,脉冲串工作时在每个脉冲过后迅速加热水温,可以大大的降低激光棒中的温度梯度。由前面的分析,热效应的产生是由于由于抽运和冷却的不均匀产生的温度梯度造成的,采用新型的热管理技术,可以大大减小激光介质中的温度梯度,因此,由于温度梯度产生的热应力、热透镜、热致双折射现象必然会相应的减小,可以保证大能量输出的同时保持较高的光束质量。但由于采用加热控制后水温和激光棒内温度整体升高,因此在工作一个脉冲串后,必须对冷却水和激光棒进行降温控制,恢复激光棒温度到初始状态。由此可见,采用传统冷却和加热控制的新型热管理技术,可以实现高能量激光输出。

新型热管理技术和传统热管理技术最大的不同就

在于冷却液的温度,前者是在脉冲过后加温冷却液,脉冲串后再对冷却液进行降温;后者一般保持冷却液温度恒定不变。从技术实现上来说,可以把现有循环冷却水系统改造成可以迅速加热和制冷的新型热管理系统。目前,作者正进行试验工作,有关结果将另文报道。

### 参考文献

- [1] ZHOU Sh H. The heat managements of the solid-state laser [J]. Chinese Journal of Quantum Electronics, 2005, 22 (4): 497~509 (in Chinese).
  - [2] MEI S Sh. Solid-state lasers marching to 100kW——a pilot study on overseas development of high energy solid state lasers [J]. Laser & Optics Progress, 2005, 42 (10): 2~8 (in Chinese).
  - [3] CHENG H, QU Q H, LÜ B D *et al* Properties of Nd glass rod lasers in the heat capacity operation [J]. Laser Technology, 2005, 29 (4): 347~349 (in Chinese).
  - [4] LUO Sh. The solid-state heat-capacity laser [J]. Laser & Optics Progress, 2005, 42 (1): 7~11 (in Chinese).
  - [5] FENG G Y, LÜ B D, KONG F L *et al* Experimental study of a Nd : glass slab oscillator and two stage amplifier system of high beam quality [J]. Chinese Journal of Lasers, 1998, A25 (11): 965~969 (in Chinese).
  - [6] ZHONG M. Vehicle solid tactical laser weapon system [J]. Sichuan Ordnance Journal, 2005, 26 (2): 3~7 (in Chinese).
  - [7] ZHANG H, XU Sh X, FAN D Y. Pumping energy distribution in rod amplifier calculated with the Monte Carlo method [J]. Acta Optica Sinica, 1997, 17 (12): 601~608 (in Chinese).
  - [8] KOECHNER W. Solid-state laser engineering [M]. Beijing: Beijing Science & Technology Press, 2003. 356~409 (in Chinese).
- 
- [1] HUM Y, ZHU X, QIL J. Numerical simulation of otto structure in surface plasma wave light modulator [J]. Laser Technology, 2005, 29 (3): 325~327 (in Chinese).
  - [2] NYLANDER C, LIEBERG B, LIND T. Gas detection by means of surface plasmons resonance [J]. Sensors and Actuators, 1982, B3 (1): 79~88.
  - [3] LIEBERG B, NYLANDER C, LUNDSTROM I. Surface plasmons resonance for gas detection and biosensing [J]. Sensors and Actuators, 1983, B4 (2): 299~304.
  - [4] SONG J J, HUANG Sh Zh, LIN W *et al* Study on gas sensing character of nanosized SnO<sub>2</sub> thin film fabricated by magnetron reactive sputtering [J]. Journal of Zhangzhou Teachers College, 2004, 17 (1): 37~42 (in Chinese).
  - [5] ZENG Zh F, YU G P, WEI Zh H *et al* Study of nanocrystalline doped SnO<sub>2</sub> thin film prepared by reactive RF-sputtering [J]. Journal of Wuhan University, 2004, 50 (1): 55~59 (in Chinese).
  - [6] HONG H P, WU S Y, YANG M *et al* Application of white light emitting diode to surface plasmon resonance sensor [J]. Sensors and Actuators, 2001, B80 (1): 89~94.
  - [7] RYZHIKOV A S, VASILEV R B, RUMYANTSEVA M N *et al* Microstructure and electrophysical properties of SnO<sub>2</sub>, ZnO and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystalline films prepared by reactive magnetron sputting [J]. Materials Science and Engineering, 2002, B96 (1): 268~274.
  - [8] BUSTIN R M, ROSS J V, ROUZJAD J N. Mechanism of graphite formation from kerogen: experiment evidence [J]. International Journal of Coal Geology, 1995, 28 (1): 1~36.

(上接第252页)

(XRD)和扫描电镜(SEM)对薄膜的结构和表面开貌进行分析。发现在室温下溅射制作的SnO<sub>2</sub>薄膜为非晶态,经300℃的高温退火后,SnO<sub>2</sub>薄膜由非晶态变为多晶态,具有四方的金刚石的结构。CuO掺杂的体积分数小于0.05时,其对SnO<sub>2</sub>薄膜结构并无多太的影响,当CuO掺杂的体积分数较大时,将使SnO<sub>2</sub>薄膜的衍射强度减少,而且衍射峰发生宽化,抑制了晶粒的生长。在金红石棱镜的底面上先溅射一层起SPR作用的金属Ag薄膜,然后再在金属Ag薄膜上溅射CuO为掺杂的SnO<sub>2</sub>传感膜,而且均在300℃温度下退火,以H<sub>2</sub>S为检测气体,SPR实验表明,不同的CuO掺杂体积分数,SPR的共振角不同,这可能是由于CuO掺杂体积分数的不同,导致薄膜的介电常数的不同,因而SPR的共振角不同。

### 参考文献