

DOI:10.16136/j.joel.2022.07.0791

基于大尺寸纳米金壳的光纤 Bragg 光栅 LSPR 折射率传感器研究

古洪, 张杨, 杨翔文, 罗彬彬*, 石胜辉, 邹雪, 刘开俊, 赵明富

(重庆理工大学 光纤传感与光电检测重庆市重点实验室, 重庆 400054)

摘要:利用大尺寸纳米金壳(gold nanoshell, AuNS)的局域表面等离子体共振(localized surface plasmon resonance, LSPR)效应,研究基于光纤 Bragg 光栅(fiber Bragg grating, FBG)的 LSPR 折射率(refractive index, RI)传感器原理及特性。通过时域有限差分法分析 AuNS 对传感器 RI 灵敏度增强的物理机制,并构建了基于腐蚀型光纤 Bragg 光栅(etched fiber Bragg grating, eFBG)的 LSPR RI 传感器,通过标定获得传感器在不同外部折射率(surrounding refractive index, SRI)环境下的响应光谱。实验结果表明:eFBG-LSPR 传感器的基于谐振强度变化的 RI 灵敏度为 -72.33 dB/RIU,相比 eFBG 的 RI 灵敏度提高了约 61.3 倍,验证了理论分析的正确性,该传感器在生化传感、环境监测等领域具有良好的应用前景。

关键词:光纤 Bragg 光栅; 纳米金壳; 局域表面等离子体共振; 折射率; 时域有限差分法

中图分类号: TN253 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-0086(2022)07-0673-07

Research on fiber Bragg grating LSPR refractive index sensor based on large-size gold nanoshells

GU Hong, ZHANG Yang, YANG Xiangwen, LUO Binbin*, SHI Shenghui, ZOU Xue, LIU Kaijun, ZHAO Mingfu

(Chongqing Key Laboratory of Optical Fiber Sensor and Photoelectric Detection, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

Abstract: Based on the localized surface plasmon resonance (LSPR) effect of the large-sized gold nanoshells (AuNS), the principle and characteristics of fiber Bragg grating (FBG) LSPR refractive index (RI) sensor was studied. The physical mechanism of the RI sensitivity enhancement of the AuNS for the sensor was studied by the finite difference time domain method. The LSPR RI sensor based on the etched fiber Bragg grating (eFBG) was constructed, and the response spectra under different surrounding refractive index (SRI) environments were obtained. The experimental results show that the intensity-based RI sensitivity of the eFBG-LSPR sensor was -72.33 dB/RIU, which was 61.3 times higher than that of eFBG, verifying the validation of the theoretical analysis. The proposed sensor has good application prospects in the fields of biochemical sensing and environmental monitoring.

Key words: fiber Bragg grating (FBG); gold nanoshell (AuNS); localized surface plasmon resonance (LSPR); refractive index (RI); finite difference time domain

1 引言

光纤 Bragg 光栅(fiber Bragg grating, FBG)传

感器具有体积小、灵敏度高、抗电磁干扰能力强等诸多优点,在结构安全监测、生化传感等领域有着广泛的应用^[1-3]。为实现 FBG 对外部折射率(sur-

* E-mail: luobinbin@cqut.edu.cn

收稿日期:2021-11-25 修订日期:2021-12-27

基金项目:国家自然科学基金(61875026)、重庆英才青年拔尖人才计划(cstc2021ycjh-bgzxm0128)、重庆市教委科学技术研究重点项目(KJZD-K201901101)和重庆理工大学研究生科研创新项目(gzlcx20223054)资助项目

rounding refractive index, SRI)的敏感能力,采用氢氟酸(HF)对 FBG 栅区进行腐蚀,将纤芯内部的光波耦合到外部,是实现 FBG 折射率(refractive index, RI)传感最常用的方法^[4-7]。但研究表明,即使是腐蚀型 FBG(etched fiber Bragg grating, eFBG),其 RI 灵敏度并没有得到显著提高^[8]。基于纳米金颗粒的局域表面等离子体共振(localized surface plasmon resonance, LSPR)传感技术为这一问题带来了解决思路,其中,纳米金壳(gold nanoshell, AuNS)不仅具有 LSPR 的光学特性,同时还具备无细胞毒性、良好的生物相容性和抗氧化性的优点,被广泛应用于生物医学研究的不同领域,如生物传感器、生物医学成像、癌症治疗和药物输送等^[9,10]。基于倏逝波的基本原理,CHENG^[11]使用纳米金颗粒对经过腐蚀的 FBG 传感器进行生物功能化修饰,该传感器对链霉亲和素的检测极限达到 9.8×10^{-11} M。同样地,CHENG 等^[12]利用 LSPR 效应的共振吸收特性,组装 AuNS 阵列对有机挥发物进行监测,灵敏度为 250 nm/RIU。此外,BURGMEIER 等^[8]在直径 6 μm 的 FBG 栅区修饰大尺寸(155 nm) AuNS,采用强度解调的技术,使传感器基于相对强度变化的 RI 灵敏度达到 -4 400%/RIU。

但是,在上述研究中,对 eFBG-LSPR 传感器的增敏机制所作的相关工作不够深入。本文采用时域有限差分(finite difference time domain, FDTD)方法,将从理论上研究基于大尺寸 AuNS 的 eFBG-LSPR 传感器在 C/L 波段的 RI 灵敏度增强机理。在此基础上,制作 eFBG-LSPR 传感器,研究其传感特性。

2 原理和仿真

2.1 基本原理

FBG 可将纤芯基模中满足 Bragg 谐振条件的光耦合到反向传输的纤芯基模,外部环境的扰动将使模式的有效 RI 或光栅周期发生变化,从而导致 Bragg 波长漂移,通过解调 Bragg 波长的漂移量便可检测出外部参量的变化。由于纤芯基模束缚在纤芯内部,因此 FBG 对 SRI 本质上不敏感,通过腐蚀 FBG 包层形成的 eFBG 使得纤芯基模的倏逝场与外部环境介质发生重叠。进一步在 eFBG 的栅区表面修饰 AuNS 后,耦合到纤芯外部的倏逝场将激发 AuNS 产生 LSPR 效应,可进一步提高传感器对 RI 的灵敏度。

AuNS 的尺寸从 1 nm 到 8 μm 不等,其光学特性是通过等离子体共振来表征的,这种共振现象取决于粒子的结构、形状和大小^[13]。根据 Mie 理论,假

设纳米颗粒尺寸明显小于入射光波长($r/\lambda < 0.1$),其消光特性 σ_{ext} 由体光学介电函数描述,可表示为^[14]:

$$\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{sca}} + \sigma_{\text{abs}} = \frac{24\pi^2 N r^3 \epsilon_m^{3/2}}{\lambda \ln(10)} \left\{ \frac{\epsilon_i(\lambda)}{[\epsilon_r(\lambda) + \chi \epsilon_m]^2 + \epsilon_i(\lambda)^2} \right\}, \quad (1)$$

式中, σ_{sca} 和 σ_{abs} 分别为散射和吸收, ϵ_m 为外部环境的介电常数, ϵ_r 和 ϵ_i 分别为颗粒材料介电常数的实部和虚部, N 为电荷密度, r 是粒子半径, χ 用来表征颗粒的形状,对于一个规则的球体, $\chi = 2$ 。此式表明 σ_{ext} 取决于颗粒尺寸、颗粒的光学特性和介质环境。如果满足谐振条件: $\epsilon_r = -2\epsilon_m$, 那么 σ_{ext} 最大,纳米颗粒表面的电磁场将得到极大增强,这说明 LSPR 的吸收峰对 SRI 具有依赖性。

SRI 为 n_m 时, LSPR 的最大共振波长为: $\lambda_{\text{max}} = \lambda_p \sqrt{2n_m^2 + 1}$, 其中, λ_p 表示等离子体共振波长。可见,当 SRI 发生变化时,一方面, AuNS 的 LSPR 最大共振波长会漂移;另一方面,由式(1)可知,消光系数将发生变化,从而引起谐振强度的变化。

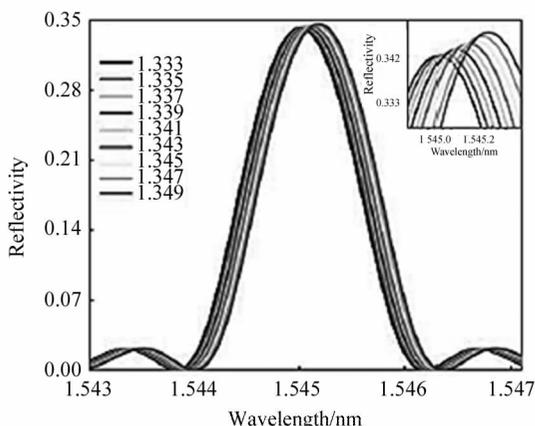
2.2 仿真分析

在 Mode Solutions 仿真软件中,设定纤芯 RI 为 1.468 1,腐蚀光纤后纤芯的剩余直径为 6 μm ,光栅周期为 0.53 μm ,以此构建 eFBG 模型。其响应光谱随 SRI 变化情况如图 1(a)所示,计算该 eFBG 传感器分别基于谐振波长漂移和基于谐振强度变化的 RI 灵敏度,结果如图 1(b)所示,表明该传感器的基于谐振波长漂移的 RI 灵敏度为 11.17 nm/RIU,基于谐振强度变化的 RI 灵敏度为 3.14 dB/RIU。可见,即使经过腐蚀包层和纤芯,FBG 的 RI 灵敏度仍然没有得到显著提高。

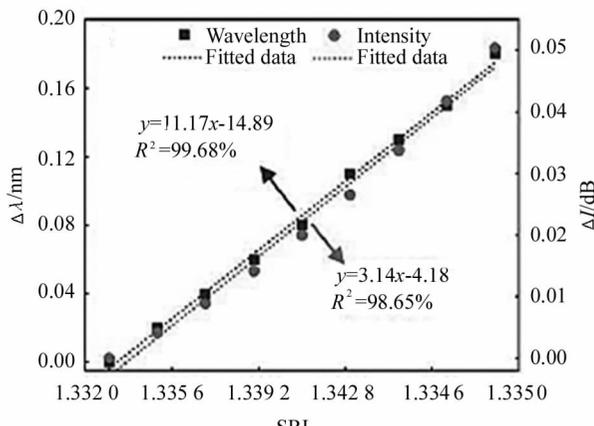
通过在 eFBG 表面修饰大尺寸 AuNS,制作成 eFBG-LSPR 传感器。仿真中,金材料的介电常数参考 YAKUBOVSKY 等^[15]的相关工作。AuNS 的粒径设置为 156 nm,其中球核材料为 SiO_2 ,直径 136 nm,金壳层厚度为 10 nm,入射光波长设定在 1 550 nm。图 2(a)、(b)和(c)分别表示 SRI=1.333、1.353 和 1.373 时 eFBG-LSPR 传感器的横截面电场强度分布。可见,受到 AuNS 表面等离子体共振的影响, HE_{11} 模式的分布发生极化,但大部分电场能量依旧集中在纤芯内,在 AuNS 和 eFBG 的交界面,有电荷来回振荡,导致 AuNS 表面区域存在较高的电场,这是由于光波到达 AuNS 的表面时,电荷振荡的频率和光波的频率满足谐振匹配条件,产生 LSPR 效应,增强了倏逝场;对于 LSPR 特征比较明显的模式,纤芯内部电场微弱,能量主要集中在 AuNS 表面附近,并随着距离的增加而衰弱,和 HE_{11} 模相比, AuNS 表面的电场强度和直径变大。且随着 SRI 逐渐增大,

AuNS 表面的电场逐渐增强,倏逝场与外部介质的相

互作用增强,有利于 SRI 的测量。



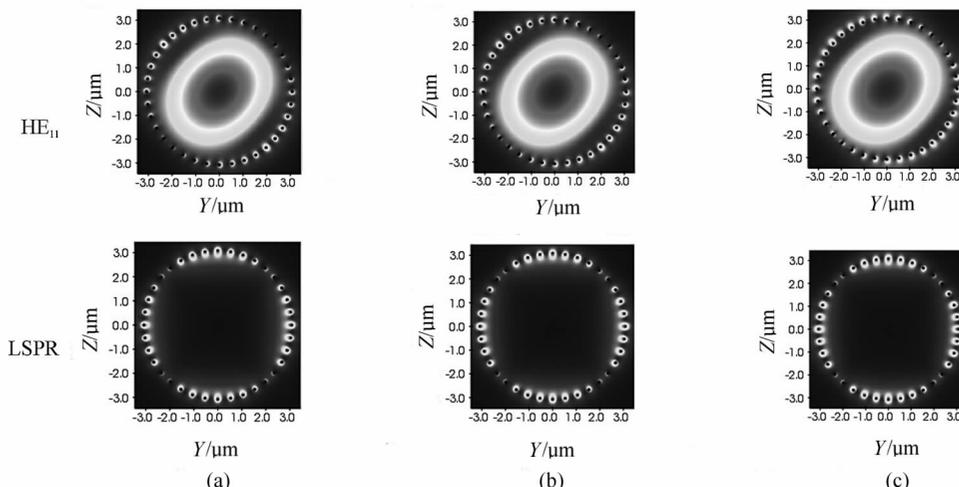
(a)



(b)

图 1 eFBG RI 灵敏度特性:(a) 响应光谱; (b) RI 灵敏度

Fig. 1 Characteristics of RI sensitivity of eFBG: (a) Response spectra; (b) RI sensitivity



(a)

(b)

(c)

图 2 eFBG-LSPR 模场仿真:(a) SRI=1.333; (b) SRI=1.353; (c) SRI=1.373

Fig. 2 Simulation of eFBG-LSPR mode field: (a) SRI=1.333; (b) SRI=1.353; (c) SRI=1.373

为分析 AuNS 对 eFBG-LSPR 传感器的光谱的影响,研究 AuNS 的消光特性。图 3(a)中,左上角的插图为单个 AuNS 的消光光谱,可见其等离子体共振波长位于 780 nm 附近,但在 FBG 中心波长附近,其消光系数并不为零。一般而言,对于单个 AuNS 结构,通过调节核壳比,能够对其 LSPR 共振峰在 600—1 000 nm 之间进行调节。图 3(a)中蓝色的下三角点曲线表示两个 AuNS 相距 20 nm 的消光光谱,共振波长发生红移,其模场显示球壳之间存在一定的电子振荡分布;红色的方形点曲线为两个 AuNS 相距 0 nm 时的消光光谱,此时,共振波长红移至 1 548 nm 附近,从模场上看到能量整体衰弱,主要分

布在球壳之间的空隙。分散的 AuNS 之间存在较强的电磁耦合,这种相同的耦合方式可以用等离子体杂化来描述,当两个 AuNS 紧密接触时,整体结构近似为一个扁长球体,改变了等离子体的激发形式。两个球壳由离散到团簇的变化使得等离子体共振的特征从原先球壳之间的相互作用转变为近似单个扁长状球体的集体激发,使消光光谱发生红移,这与 JENSEN 等^[16]对金属纳米簇的消光特性的研究具有相似的结论。eFBG-LSPR 在空气环境中的光谱变化如图 3(b)所示,可见,AuNS 使 eFBG 传感器的光损耗增加,同时展宽了反射光谱。

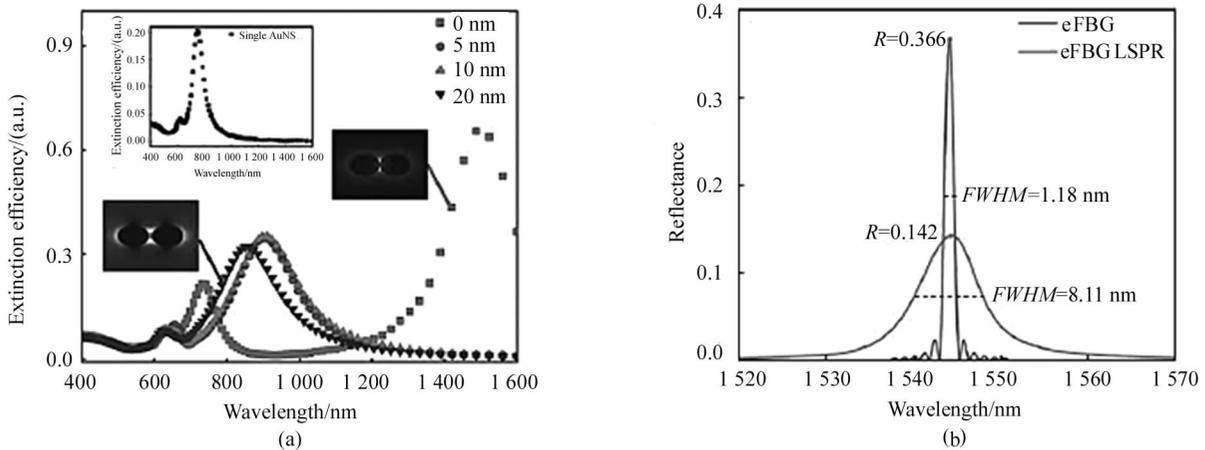


图3 AuNS对eFBG-LSPR传感器的光谱影响:(a) AuNS的消光特性;(b) eFBG-LSPR传感器的光谱变化

Fig. 3 The spectral influence of AuNS on eFBG-LSPR sensor: (a) Extinction property of AuNS; (b) Spectrum change of eFBG-LSPR sensor

3 实验结果与讨论

3.1 制备传感器

本文实验装置如图4所示,该实验系统由宽谱光源(broad band source, BBS)、隔离器、1×2耦合器、传感器和光谱仪(optical spectrum analyzer, OSA)组成,实验中使用的FBG中心波长为1549 nm,栅区长度为3 mm,水溶性的AuNS分散液购于中科雷鸣(北京)科技有限公司。

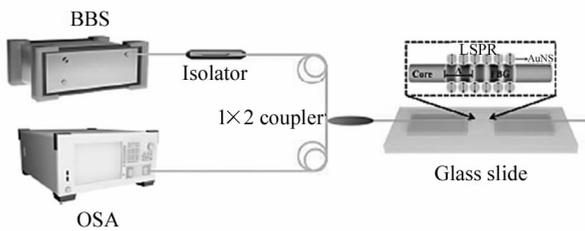


图4 实验装置图

Fig. 4 Schematic diagram of experimental set-up

图5为eFBG-LSPR传感器的制备流程示意图。

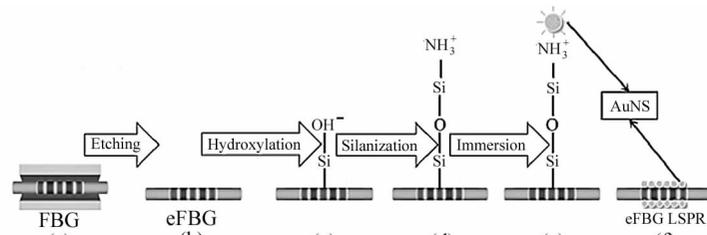


图5 eFBG-LSPR传感器的制备:(a) FBG; (b) eFBG; (c) 羟基化;(d) 硅烷化;(e) 静电吸附 AuNS; (f) eFBG-LSPR 传感器

Fig. 5 Fabrication process of eFBG-LSPR sensor: (a) FBG; (b) eFBG; (c) Hydroxylation; (d) Silanization; (e) AuNS immobilization; (f) eFBG-LSPR sensor

先将FBG的栅区腐蚀至纤芯 $6.5\ \mu\text{m}$,然后将eFBG浸入NaOH溶液1 h后用去离子水清洗并干燥,目的是通过化学键结合的方式使eFBG表面富含羟基官能团,完成羟基化;再将eFBG浸入5%(v/v)乙醇配置的3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)溶液中30 min,与羟基官能团反应后光纤表面形成活化的Si-O-Si键,并用乙醇将反应的残留物清洗;接着使用AuNS分散液对eFBG传感器进行表面材料修饰,由于静电力的相互作用,AuNS表面的负电荷受到氨基所带的正电荷的吸引,将会被吸附在eFBG表面,最终形成eFBG-LSPR传感器。

腐蚀过程中,FBG谐振波长的漂移情况如图6(a)所示。在整个过程中,FBG谐振波长一开始缓慢地红移,之后剧烈蓝移,相关的研究也报道过这一特点^[17-19]。eFBG-LSPR传感器的制备过程中,光谱变化情况如图6(b)所示,右上角插图为腐蚀剩余直径 $30\ \mu\text{m}$ 和 $9\ \mu\text{m}$ 的FBG的放大光谱,左上角插图展示了eFBG、羟基化、硅烷化和eFBG-LSPR的放大光谱;可见,与仿真结果一致,经过AuNS修饰后,

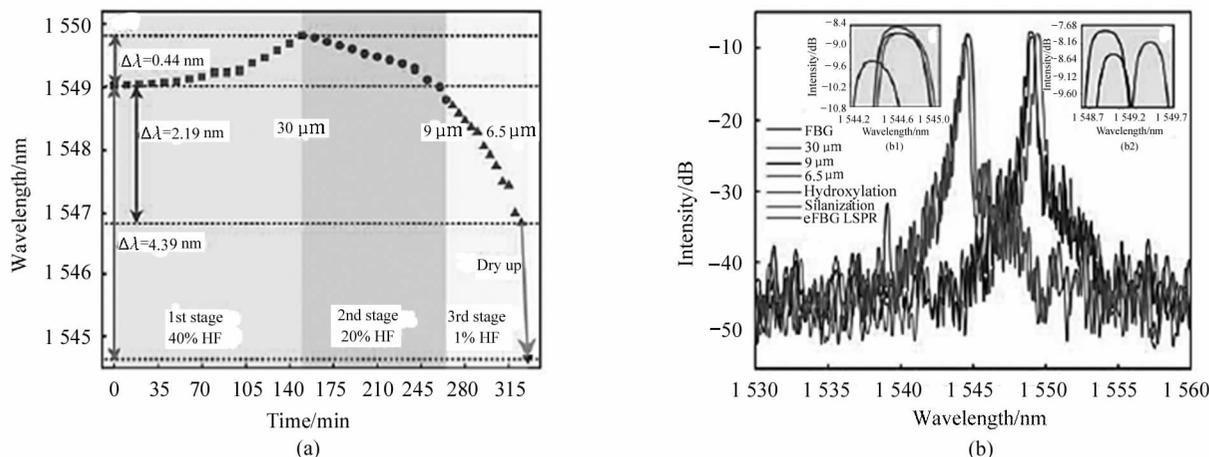


图 6 eFBG-LSPR 传感器的制备过程:(a) 波长漂移;(b) 光谱变化

Fig. 6 Process of preparing eFBG-LSPR sensor:(a) Wavelength shift;(b) Spectrum evolution

eFBG 的损耗增加,在光谱上表现为反射峰值下降。

采用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM, 型号: ZEISS SIGMAHD)对 eFBG-LSPR 传感器表面的 AuNS 的尺寸和沉积效果进行特征评估。由图 7 可见, AuNS 的粒径为 ~156.3 nm,基本单个分布或两个团聚在光栅表面,并无大量粒子群团聚现象,表明修饰效果良好。

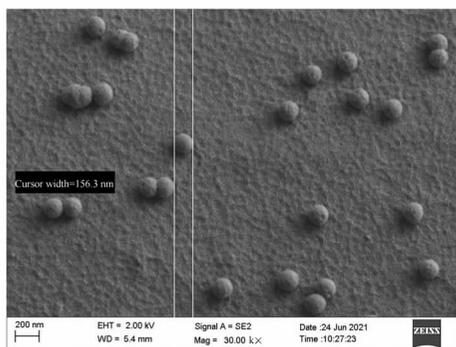


图 7 eFBG-LSPR 传感器的 SEM 图像

Fig. 7 SEM image of eFBG-LSPR sensor

3.2 RI 传感性能分析

对传感器的 RI 灵敏度进行标定,对于未修饰 AuNS 的 eFBG 传感器,其光谱变化和 RI 灵敏度分别如图 8(a)和(b)所示,可见,eFBG 传感器基于谐振波长变化的 RI 灵敏度为 10.7 nm/RIU,强度解调灵敏度为 1.18 dB/RIU,与仿真结果基本一致,该传感器基于谐振波长变化的 RI 灵敏度并不高。而对于 eFBG-LSPR 传感器,如图 8(c)和(d)所示,由于 AuNS 表面 LSPR 效应的存在引起了光能量的损耗,当 SRI 增大,光纤有效 RI 变化增大,损耗增强,其基

于谐振波长变化的 RI 灵敏度为 19.22 nm/RIU,基于谐振强度变化的 RI 灵敏度为 -72.33 dB/RIU,与理论仿真结果基本一致。因此,对 eFBG 传感器表面进行 AuNS 修饰构成 eFBG-LSPR 传感器之后,其基于谐振波长变化的 RI 灵敏度仅仅略微增大,但是基于谐振强度变化的 RI 灵敏度提高了 ~61.3 倍。在图 8(d)中,实验数据拟合度较低,主要原因可能在于光源的输出功率不够稳定,其次可能是由于实验过程中其他参数发生变化,比如在不同浓度的 NaCl 溶液的压力作用下,微米直径 FBG 产生了微小的弯曲等。

AuNS 的高吸收系数使其在光学检测技术中比普通材料具有更高的灵敏度,虽然 AuNS 的共振峰波长不在 FBG 谐振波长附近,但是其消光系数在 FBG 谐振波长处并不为零,而 AuNS 空间位置的排列将影响其共振峰的波长往长波方向移动,增加传感器表面的倏逝场强度。此外,纳米颗粒的形状和大小、纳米颗粒簇的阵列形态及在光纤表面的覆盖密度等都能影响等离子体共振波长^[20],因此,可能会导致不同 eFBG 传感器修饰 AuNS 后基于谐振强度变化的 RI 灵敏度的提高程度有很大不同。不过需要说明的是,虽然更大尺寸的纳米颗粒会使 eFBG-LSPR 传感器的基于谐振强度变化的 RI 灵敏度显著提高,但是局域等离子体效应的多极性激发也会展宽 FBG 的谐振光谱,降低品质因数。因此,在 eFBG-LSPR 传感器的制作过程中,应当充分考虑纳米颗粒的粒径、形状、纳米颗粒簇的空间阵列形态等问题。

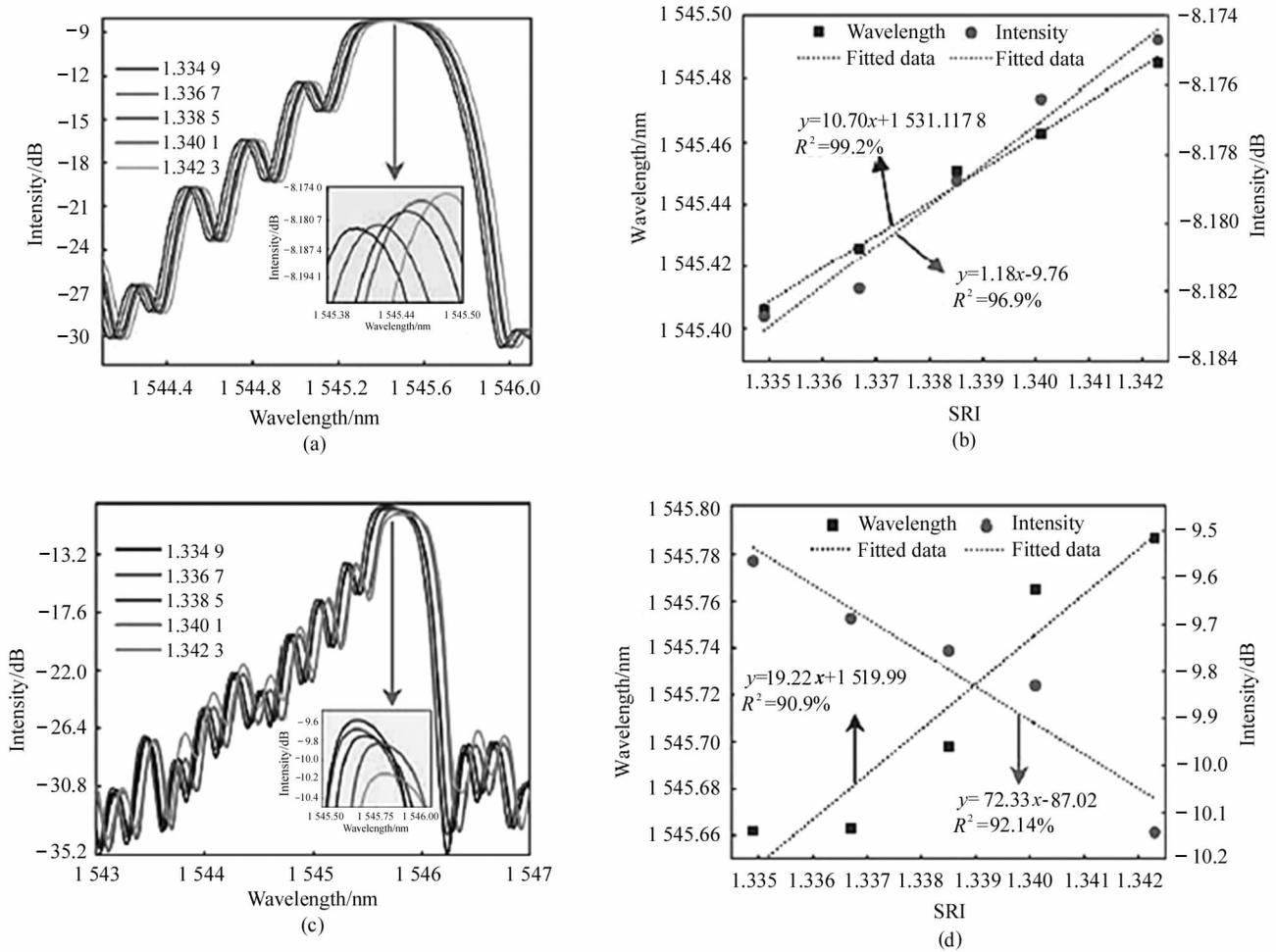


图8 传感器在 SRI 1.3349—1.3423 范围的 RI 灵敏度特性:

(a) eFBG 光谱变化; (b) eFBG RI 灵敏度; (c) eFBG-LSPR 光谱变化; (d) eFBG-LSPR RI 灵敏度

Fig. 8 The properties of RI sensitivity (SRI, 1.3349—1.3423) of sensors: (a) Spectrum of eFBG; (b) RI sensitivity of eFBG; (c) Spectrum of eFBG-LSPR; (d) RI sensitivity of eFBG-LSPR

4 结论

本文研究了基于大尺寸 AuNS 的 eFBG-LSPR RI 传感器,利用 FDTD 法研究了 eFBG-LSPR 传感器的光谱和模场特性,表明 AuNS 表面的倏逝场增强,LSPR 效应增强,提高了光-物质相互作用,为 SRI 传感提供有效的手段;实验结果表明,6.5 μm 芯径的 eFBG-LSPR 传感器的基于谐振强度变化的 RI 灵敏度为-72.33 dB/RIU,较 eFBG 的提高了约 61.3 倍。由于反射式的 eFBG-LSPR 传感器比透射式的光纤传感器更容易实现体内传感,在后续的研究工作中,将该传感器封装成探针式结构,应用于临床检测研究。

参考文献:

[1] SAHOTA K, GUPTA N, DHAWAN D. Fiber Bragg grating

sensors for monitoring of physical parameters: A comprehensive review [J]. Optical Engineering, 2020, 59 (6): 060901.

[2] LIN H T, ZHANG L, LIU X, et al. Research on dynamic characteristics of temperature sensing based on loop ring-down cavity with FBG [J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(10): 1006003.

林洪太, 张丽, 刘欣, 等. FBG 环形衰荡腔的温度传感动态特性研究 [J]. 光学学报, 2020, 40(10): 1006003.

[3] RAO Y J, ZENG X K, ZHU Y, et al. EFPI/FBG strain-temperature sensor and application [J]. Acta Optica Sinica, 2002, 22(1): 85-88.

饶云江, 曾祥楷, 朱永, 等. 非本征型法布里-珀罗干涉仪光纤布拉格光栅应变温度传感器及其应用 [J]. 光学学报, 2002, 22(1): 85-88.

[4] SAINI S, STANFORD C, LEE M, et al. Monolayer detection of biochemical agents using etched-core fiber Bragg grating sensors [J]. IEEE Photonics Technology Letters,

- 2007, 19(18):1341-1343.
- [5] DAI J, YANG M, LI X, et al. Magnetic field sensor based on magnetic fluid clad etched fiber Bragg grating[J]. *Optical Fiber Technology*, 2011, 17(3):210-213.
- [6] UMESH S, ASOKAN S. A brief overview of the recent biomedical applications of fiber Bragg grating sensors[J]. *Journal of the Indian Institute of Science*, 2014, 94(3):319-328.
- [7] IADICICCO A, CUSANO A, CUTOLO A, et al. Thinned fiber Bragg gratings as high sensitivity refractive index sensor[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2004, 16(4):1149-1151.
- [8] BURGMEIER J, FEIZPOUR A, SCHADE W, et al. Plasmonic nanoshell functionalized etched fiber Bragg gratings for highly sensitive refractive index measurements[J]. *Optics Letters*, 2015, 40(4):546-549.
- [9] LIU X Y, WANG J Q, ASHBY C R, et al. Gold nanoparticles: synthesis, physicochemical properties and therapeutic applications in cancer [J]. *Drug Discovery Today*, 2021, 26(5):1284-1292.
- [10] TIWARI P M, VIG K, DENNIS A, et al. Functionalized gold nanoparticles and their biomedical applications[J]. *Nanomaterials*, 2011, 1(1):31-63.
- [11] CHENG S F, CHAU L K. Colloidal gold-modified optical fiber for chemical and biochemical sensing[J]. *Analytical Chemistry*, 2003, 75(1):16-21.
- [12] CHENG C S, CHEN Y Q, LU C J. Organic vapour sensing using localized surface plasmon resonance spectrum of metallic nanoparticles self assemble monolayer[J]. *Talanta*, 2007, 73(2):358-365.
- [13] MAYER K M, HAFNER J H. Localized surface plasmon resonance sensors [J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(6):3828-3857.
- [14] DARAEI H, EATEMADI A, ABBASI E, et al. Application of gold nanoparticles in biomedical and drug delivery[J]. *Artificial Cells, Nanomedicine, Andbio Technology*, 2016, 44(1):410-422.
- [15] YAKUBOVSKY I, ARSEININ V, STEBUNOV V, et al. Optical constants and structural properties of thin gold films [J]. *Optics Express*, 2017, 25(21):25574-25587.
- [16] JENSEN T, KELLY L, LAZARIDES A, et al. Electrodynamics of noble metal nanoparticles and nanoparticle clusters [J]. *Journal of Cluster Science*, 1999, 10(2):295-317.
- [17] IADICICCO A, CUSANO A, CAMPOPIANO S, et al. Thinned fiber Bragg gratings as refractive index sensors [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2005, 5(6):1288-1295.
- [18] TSIGARIDAS G, POLYZOS D, IOANNOU A, et al. Theoretical and experimental study of refractive index sensors based on etched fiber Bragg gratings [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2014, 209:9-15.
- [19] KUHNE J F, ROCHA A M, BARRETO R C, et al. Estimation models for the refractive index response curve of EF-BGS [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2020, 20(22):13394-13402.
- [20] MAYER K M, HAFNER J H. Localized surface plasmon resonance sensors [J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(6):3828-3857.

作者简介:

罗彬彬 (1981—),男,博士,教授,硕士生导师,主要从事光纤传感传感器原理及其在生物医学、智能结构工程检测中的应用研究。