中国光学（中英文） Chinese Optics 核心期刊

TiO_2/PSS薄膜对Kretschmann型传感器光谱的调制

杨艳 张慧敏 张旭霖 闫秀晶 蔡雷 李秋顺 董文飞

Modulation of a Kretschmann-type sensor’s spectra using TiO_2/PSS thin films

YANG Yan, ZHANG Hui-min, ZHANG Xu-lin, YAN Xiu-jing, CAI Lei, LI Qiu-shun, DONG Wen-fei

引用本文:
杨艳, 张慧敏, 张旭霖, 闫秀晶, 蔡雷, 李秋顺, 董文飞. TiO_2/PSS薄膜对Kretschmann型传感器光谱的调制[J]. 中国光学, 2025, 18(2): 297–306. doi: 10.37188/CO.2024–0125
YANG Yan, ZHANG Hui-min, ZHANG Xu-lin, YAN Xiu-jing, CAI Lei, LI Qiu-shun, DONG Wen-fei. Modulation of a Kretschmann-type sensor’s spectra using TiO_2/PSS thin films[J]. *Chinese Optics*, 2025, 18(2): 297-306. doi: 10.37188/CO.2024-0125

在线阅读 View online: https://doi.org/10.37188/CO.2024–0125

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于轴承和柔性铰链的布拉格光纤光栅加速度计

Fiber bragg grating accelerometer based on flexure hinge and bearing

中国光学（中英文）. 2023, 16(5): 1109 https://doi.org/10.37188/CO.2022–0252

惯性传感器地面弱力测量系统热设计

Thermal design of ground weak force measurement system for inertial sensors

中国光学（中英文）. 2023, 16(6): 1404 https://doi.org/10.37188/CO.2023–0022

基于表面等离子体共振的光子准晶体光纤甲烷氢气传感器

A novel methane and hydrogen sensor with surface plasmon resonance–based photonic quasi–crystal fiber

中国光学（中英文）. 2023, 16(1): 174 https://doi.org/10.37188/CO.EN.2022–0006

光纤法珀传感器光楔式解调系统设计

Design of optical wedge demodulation system for fiber Fabry–Perot sensor

中国光学（中英文）. 2021, 14(5): 1259 https://doi.org/10.37188/CO.2020–0204

基于多激光传感器装配的自由曲面法线找正方法研究

The normal alignment method for freeform surfaces based on multiple laser sensor assembly

中国光学（中英文）. 2021, 14(2): 344 https://doi.org/10.37188/CO.2020–0205

油气井下光纤光栅温度压力传感器

Fiber bragg grating temperature and pressure sensor for oil and gas well

中国光学（中英文）. 2021, 14(5): 1224 https://doi.org/10.37188/CO.2021–0008

文章编号 2097-1842(2025)02-0297-10

TiO_2/PSS 薄膜对 Kretschmann 型传感器光谱的调制

杨 艳[1], 张慧敏[1], 张旭霖[2], 闫秀晶[1], 蔡 雷[1], 李秋顺[1*], 董文飞[3]
（1. 齐鲁工业大学 (山东省科学院) 山东省科学院生物研究所, 山东 济南 250103;
2. 吉林大学 电子科学与工程学院 集成光电子学国家重点联合实验室, 吉林 长春 130012;
3. 中国科学院苏州生物医学工程技术研究所 中国科学院生物医学检验技术重点实验室, 江苏 苏州 215163）

摘要: 为了探索二氧化钛(TiO_2)/聚对苯乙烯磺酸钠(PSS)纳米薄膜对 Kretschmann 型表面等离子体共振传感器的影响, 系统地研究了沉积不同厚度 TiO_2/ PSS 纳米薄膜后传感器的光谱变化, 并通过理论模拟分析了光谱变化的内在原因。首先, 采用静电层层自组装技术在溅射了金膜的玻璃芯片表面原位沉积了不同层数的 TiO_2/PSS 薄膜, 并实时记录了相应的反射光谱。然后, 对原始反射光谱数据进行处理, 使光谱曲线更加清晰可见。最后, 用 MATLAB 软件编程对实验结果进行了模拟分析。结果显示, 在 450~900 nm 的波长范围内, 随着 TiO_2/PSS 层数的增加, 传感器光谱中先后出现了 4 种不同类型的反射峰, 这 4 类反射峰分别对应了传感器的表面等离子体共振模式、横磁模的一阶模式、二阶模式和三阶模式。研究结果表明通过控制 TiO_2/PSS 薄膜的厚度能调制 Kretschmann 型传感器的感应模式和反射光谱类型。

关 键 词: Kretschmann; 传感器; 层层自组装; 传感模式
中图分类号: O648.14;O657.39;O433.1 **文献标志码:** A **doi:** 10.37188/CO.2024-0125 **CSTR:** 32171.14.CO.2024-0125

Modulation of a Kretschmann-type sensor's spectra using TiO_2/PSS thin films

YANG Yan[1], ZHANG Hui-min[1], ZHANG Xu-lin[2], YAN Xiu-jing[1], CAI Lei[1], LI Qiu-shun[1*], DONG Wen-fei[3]
(1. *Biology Institute, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan* 250103, *China*;
2. *State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun* 130012, *China*;
3. *CAS Key Laboratory of Bio-Medical Diagnostics, Suzhou Institute of Biomedical Engineering and Technology, Chinese Academy of Sciences, Suzhou* 215163, *China*)
* *Corresponding author, E-mail: lishun*1688@126.*com*

Abstract: In order to explore the effect of titanium dioxide (TiO_2)/poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS)

收稿日期: 2024-07-06; **修订日期:** 2024-09-19
基金项目: 国家重点研发计划项目(No. 2022YFC2403500); 国家自然科学基金项目(No. 62027825, No. 61340032); 山东省自然科学基金项目(No. ZR2019MC069)
Supported by National Key R&D Program of China (No. 2022YFC2403500); National Natural Science Foundation of China (No. 62027825, No. 61340032); Shandong Provincial Natural Science Foundation (No. ZR2019MC069)

nanofilms on the Kretschmann-type surface plasmon resonance sensor, the spectral changes of the sensor after depositing TiO_2/PSS nanofilms of different thicknesses were systematically studied. The reasons for the spectral changes were further explained and discussed theoretically. First, TiO_2/PSS multilayer films were deposited in situ on the surface of the glass chip sputtered with a gold layer via electrostatic layer-by-layer self-assembly technology, and the corresponding reflection spectra of the sensor were recorded in real time. Then, the original reflectance spectrum data was processed to make the spectral curve clearer and more visible. Finally, the experimental results were simulated and analyzed using MATLAB software programming. The results show that with the number of TiO_2/PSS bilayers increasing, four different types of reflection peaks successively appeared in the sensor's spectra in the 450−900 nm wavelength range. The four types of reflection peaks correspond to the surface plasmon resonance mode, the first-order mode, the second-order mode, and the third-order mode of the transverse magnetic mode of the sensor, respectively. This indicates that the Kretschmann-type sensor's sensing mode and reflection spectrum type can be modulated by controlling the thickness of TiO_2/PSS thin films.

Key words: Kretschmann; sensor; layer-by-layer self-assembly; sensing mode

1 引 言

随着扫描电子显微镜、原子力显微镜、透射电子显微镜等微观表征仪器的出现，漏模光波导传感器引起了研究人员的关注[1-3]。这类传感器已被用于检测锰离子、乙醇、pH、1-丁醇、绿荧光蛋白、醇溶蛋白等[4-9]。由于 Kretschmann 型表面等离子体共振传感器具有结构简单、角度旋转灵活、操作方便、可实时原位监测等优点[10]，一些科研工作者尝试利用 Kretschmann 棱镜耦合结构开发漏模光波导传感器，例如：祁志美教授通过在溅射金层的玻璃芯片表面修饰了多孔二氧化钛薄膜，制备了二氧化钛漏模光波导传感器[11]；Villar T D 等人通过在溅射金层的玻璃芯片表面修饰氧化铟锡膜构建了 ITO 漏模光波导传感器，并研究了这种漏模光波导传感器的共振光谱[12]；Zhang 等用黑磷作为损耗层构建了漏模光波导传感器[13]，该漏模光波导传感器在 TE 偏振光下具有较高的灵敏度，灵敏度范围为 83~420°/RIU (Refractive Index Unit)，在 TM 偏振光下的最大品质因数为 9.9×10^5 RIU^{-1}。

层层静电自组装（electrostatic self-assembly，ESA）是 20 世纪 90 年代发展起来的一种简单而通用的表面改性方法。该技术基于两种带相反电荷的纳米材料的静电相互作用，其通过将溶液中带相反电荷的纳米材料的交替吸附使之组装在经过表面处理的带电荷的固体基底表面[14]。根据需要进行多次循环沉积，即可以获得具有一定厚度的多层膜。静电层层自组装的操作可以在室温下进行，不需要复杂昂贵的仪器和专业技术人员，具有操作简单、成本低的优点。此外，静电层层自组装薄膜的形成不受基板尺寸和形状的限制，可适用于各种尺寸和形状的基底[15-16]。更有趣的是，自组装多层纳米薄膜的成分、厚度、结构均可以通过改变组装材料的种类和厚度进行调节[17-18]。这种技术非常有助于研究纳米尺度上薄膜的微小变化对光学器件光学性能的影响[19]。

为了研究纳米薄膜厚度对 Kretschmann 型表面等离子体共振波导传感器的影响，采用层层静电自组装方法在溅射金膜的玻璃芯片表面原位制备了二氧化钛（TiO_2）/聚对苯乙烯磺酸钠（PSS）多层纳米薄膜，系统地研究了在水和空气两种介质中，不同双层数 TiO_2/PSS 纳米薄膜对 Kretschmann 型表面等离子体共振波导传感器共振光谱的影响，并通过 MATLAB 软件编程对实验结果做了进一步的理论分析。

2 Kretschmann 型表面等离子共振传感器的实验测试

2.1 Kretschmann 型表面等离子共振测量系统的硬件构成和测试原理

图 1（彩图见期刊电子版）为 Kretschmann 型表面等离子共振传感器测试原理图。它主要由

LS-1 卤钨灯、中心对称结构的 45°/45°/90°玻璃棱镜、HR4000 光谱分析仪、沉积 3 nm 铬膜和 50 nm 厚金膜的玻璃芯片、透镜、线性偏振片、多模石英光纤、硅橡胶测试槽、蠕动泵、流动注射装置等器件组成。在实验过程中，入射光的角度固定为 11.8°，线性偏振片的偏振方向设置为 90°，所使用多模光纤的纤芯直径为 62.5 μm，照射光斑的尺寸约为 0.5 cm。在测试之前，先用耦合液将清洗干净的玻璃芯片固定于棱镜与硅橡胶测试槽之间，使芯片背面（无铬膜金膜的一面）与棱镜底面紧贴，镀有铬膜金膜的一面暴露于硅橡胶测试槽内。Kretschmann 型表面等离子共振传感器的测试过程如下：LS-1 卤钨灯发出的多色光依次经过多模石英光纤、聚焦透镜和 90°的线性偏振片。在这些光学器件的作用下，从偏振片出来的光演变为 p-偏振的平行光束。该 p-偏振平行光束进一步穿过棱镜与玻璃芯片，之后反射光束从棱镜另一侧穿出进入光谱分析仪，HR4000 光谱分析仪实时记录从棱镜穿出的反射光束信号。实验过程中，通过检测固定入射角下的光反射强度来记录组装了 TiO_2/PSS 多层纳米薄膜的 Kretschmann 型传感器的反射光谱，同时，使用日本株式会社的 SHIMADZU 岛津 UV-2550 紫外可见分光光度计监测不同双层数 TiO_2/PSS 纳米薄膜的紫外-可见（UV-Vis）吸收光谱。

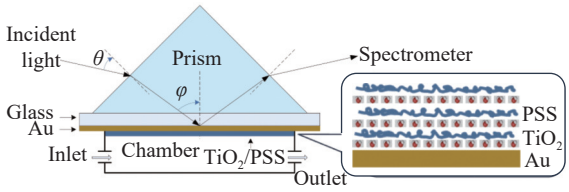


图 1　Kretschmann 型表面等离子共振传感器测量原理图

Fig. 1　Schematic diagram of the Kretschmann-type surface plasmon resonance sensor's measurement principle

2.2　玻璃芯片上 TiO_2/PSS 多层膜的制备

首先用丙酮、异丙醇、乙醇和去离子水依次冲洗溅射了铬膜金膜的玻璃芯片，然后用氮气吹干。随后，用耦合液将玻璃芯片的玻璃基底一侧紧密黏合到棱镜上，使之固定。固定好玻璃芯片后，采用层层 ESA 技术原位制备 TiO_2/PSS 多层纳米膜：第一步，将 1 mg/mL PDDA 溶液（含有 0.5 mol/L NaCl）注入测试槽中，静置 10 分钟，随后用去离子水洗涤三次。这样操作后，PDDA 单层被吸附于玻璃芯片表面，使玻璃芯片表面带正电。第二步，将 1 mg/mL PSS 溶液（含有 0.5 mol/L NaCl）加入到流动池中并保持静止 10 分钟，然后用去离子水充分冲洗测试槽。这样操作后，PSS 单层被吸附于玻璃芯片上 PDDA 单层的表面，使芯片表面带负电。第三步，在测试槽中加入 1 mg/mL TiO_2 溶液并保持静止 10 分钟，然后用去离子水充分冲洗测试槽，这样操作后，TiO_2 纳米颗粒被吸附于芯片上 PSS 单层的表面，从而使芯片表面带正电。重复上述操作步骤中的第二步和第三步，即可在玻璃芯片表面组装 $(TiO_2/PSS)_n$（其中 n 表示双层的数量）多层膜。为了减少或避免温度变化所带来的交叉影响，在实验过程中将室温控制在 (25±0.1) °C。本文的实验方案如图 2 所示。

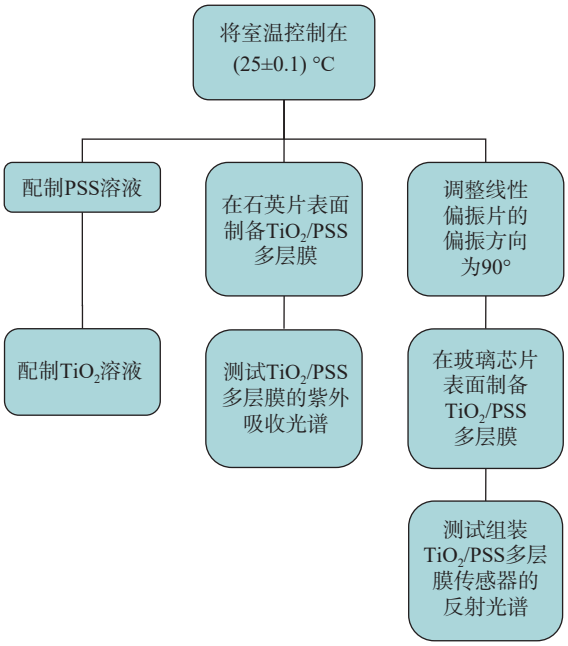


图 2　Kretschmann 型传感器测试方案框架图

Fig. 2　Framework diagram of the testing scheme for the Kretschmann-type sensor

3　结果和讨论

3.1　$(TiO_2/PSS)_n$ 多层膜的 UV-Vis 吸收光谱

二氧化钛（TiO_2）是制造波导传感器件的常用材料。TiO_2 的等电点约为 5.8，因此，TiO_2 纳米颗粒的表面电荷在很大程度上取决于溶液的 pH 值[20]。在实验中，通过添加 1 M 盐酸将 TiO_2 溶液的 pH 值调节至 3.0，以使 TiO_2 纳米粒子带正电。

而 PSS 链中的磺酸基团携带大量负电荷，导致 TiO_2 和 PSS 之间存在强烈的静电相互作用。因此，选择 TiO_2/PSS 纳米膜来研究纳米膜厚度对 Kretschmann 型表面等离子体共振波导传感器传感模式的影响。

采用紫外-可见吸收光谱法监测 $(TiO_2/PSS)_n$ 多层膜在石英载玻片上的组装过程，$(TiO_2/PSS)_n$ 多层膜的 UV-Vis 吸收光谱如图 3（彩图见期刊电子版）所示。

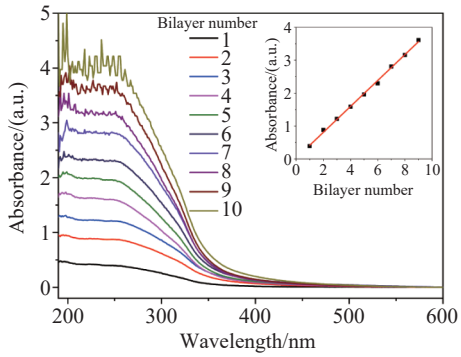


图 3 TiO_2/PSS 多层膜在空气中的 UV-Vis 吸收光谱。内插图是 250 nm 波长下吸收强度与双层数之间的函数关系

Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of TiO_2/PSS multilayer films in air. The inset picture is the absorbance intensity at 250 nm v.s. the number of bilayers

从图 3 可以看出，UV-Vis 吸收强度随着双层数的增加而逐渐增加。当双层数大于 9 时，UV-Vis 光谱在低于 300 nm 的波长处表现出强烈的噪声，这是因为吸收强度超过了仪器的检测范围。图 3 中插图显示，在 250 nm 波长下，薄膜的双层数与紫外吸收强度之间存在良好的线性关系。这表明随着组装层数的增加，TiO_2/PSS 多层膜的厚度均匀生长。

3.2 组装 TiO_2/PSS 多层膜的传感器的光谱

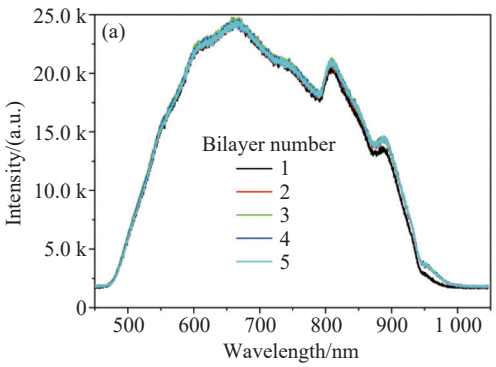
在 TiO_2/PSS 多层膜的自组装过程中，相应地实时记录了 Kretschmann 型传感器的反射光谱。图 4（彩图见期刊电子版）显示了在入射角为 11.8° 的情况下，组装不同层数时传感器的反射光谱。

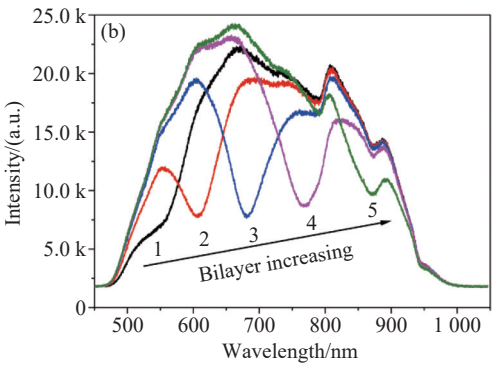
从图 4 的反射光谱可以看出，不同双层数 TiO_2/PSS 薄膜所引起的传感器光谱变化。在仪器的波长测量范围内（450~900 nm），随着组装层数的增加，反射峰逐渐从短波长向长波长方向移动。然而，值得注意的是，每当反射峰移动到测量范围的右端时，一个新的反射峰将在测量范围的左端位置出现。然后，随着组装层数的进一步增加，新的反射峰再次逐渐从短波长向长波长移动。在空气中，在 2~5 双层（图 4(b)）、12~25 双层（图 4(d)）、28~48 双层（图 4(e)）时可以清楚地观察到反射峰；而在水中，分别在 9~19 双层（图 4(c)）、21~36 双层（图 4(e)）时能明显地观察到反射峰。由于在水中，37~48 双层时传感器的反射峰区分度更低，故本文没有给出。而在 6~8 双层的水与空气中均没有反射峰；6~11 与 26~27 双层时，在空气中没有反射峰；2~8 与 20 双层时，在水中观察不到反射峰。在这些双层数范围内没有出现反射峰的原因是因为当组装到这些双层数时，在空气或水中的反射峰均超出了仪器的测量范围[21]。

从图 4 还可以看出，在反射光强度光谱中一些反射峰的波谷变得非常浅，尤其是在仪器测量范围两侧的反射峰的峰值很难识别出。为解决反射光强度光谱中部分峰难以直接观察的缺点，采用下式对反射光强度光谱进行处理，使之转变成吸收光谱[22]：

$$A = -\log(I_S / I_R) \quad , \qquad (1)$$

其中 A 是吸收强度，I_S 是组装 TiO_2/PSS 薄膜之后在水中反射光谱的反射强度，I_R 是组装 TiO_2/PSS 薄膜之后在空气中反射光谱的反射强度。





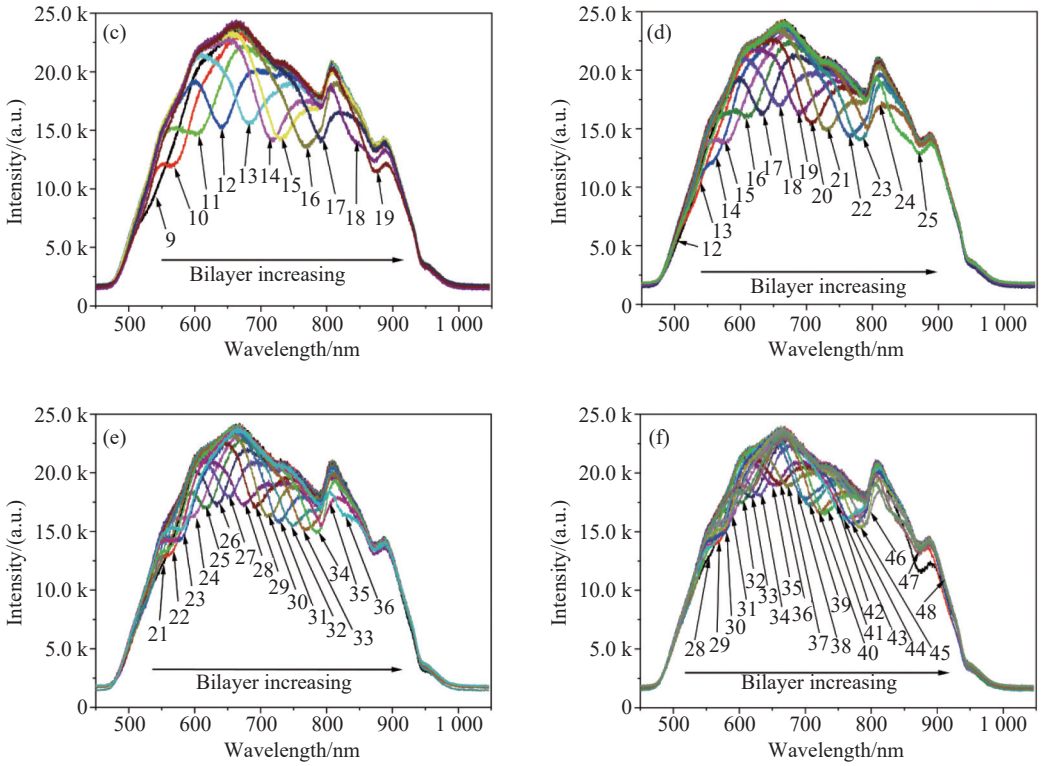


图 4　组装不同双层 TiO_2/PSS 膜的传感器的反射光谱: 在水中的结果, (a)n 为 1~5, (c)n 为 9~19, (e)n 为 21~36; 在空气中的结果, (b)n 为 1~5, (d)n 为 12~25, (f)n 为 28~48

Fig. 4　Reflected light intensity spectra of sensors with different bilayers of TiO_2/PSS films: in water (a) n = 1−5, (c) n = 9−19, (e) n = 21−36; in air (b) n = 1−5, (d) n = 12−25, (f) n = 28−48

图 5(彩图见期刊电子版)给出了图 4 经过式(1)式变换后的吸收光谱, 水平线 0 上方的部分表示水中的吸收光谱, 而水平线 0 下方的部分对应于空气中的吸收光谱[22]。从图 5 可以看出, 采用式(1)处理转变为吸收光谱后, 背景信号强度谱的干扰基本消除, 组装不同层数薄膜所对应的光谱信号之间的区别更加清晰, 峰与峰之间更加容易区分, 共振峰的位置更容易识别。特别是, 在波长检测范围的两侧, 在反射光谱中难以识别的共振峰在吸收光谱中可以非常清晰地被观察到。

从图 5(a)可以看出, 在水中, 只能看到组装第 1 双层 TiO_2/PSS 薄膜的吸收峰, 即使经过式(1)处理后也不能观察到组装第 2~5 双层薄膜时 450~900 nm 波段范围内的吸收峰。这是因为当组装第 2~5 双层薄膜时, 在水中的吸收峰超过了仪器的测量范围。在空气中, 在 450~900 nm 波段范围内, 能观察到 1~5 双层的吸收峰。因此, 可以看出, 与在空气中相比, 在水中每一双层 TiO_2/PSS 薄膜所引起的波长移动幅度均更大。这是因为 TiO_2/PSS 薄膜和水的平均折射率大于 TiO_2/PSS 薄膜和空气的平均折射率。然而, 即使经过式(1)处理后, 对于空气中的 6 至 11 双层及水中的 2 至 8 双层, 在 450~900 nm 的波长范围内仍然没有谐振峰。这可能是因为这些双层的共振峰超出了仪器的测量范围[21]。

从图 5(b)中可以看出: 在 450~900 nm 的波长范围内, 在水中从第 9 双层才在检测范围的左侧重新开始出现吸收峰; 在空气中从第 11 双层才重新开始出现吸收峰; 从第 11 双层开始, 对于同一组装层数, 在空气与水两种介质情况下均有吸收峰出现, 如图 5(b)、5(c)和 5(d)所示。

在 450~900 nm 波长范围内, 可以将每次从左边出现的新峰称为一类峰, 因此图 5(a)、5(b)、5(c)和 5(d)分别代表一种类型的峰。从图 5 中的 4 种吸收光谱可以看出: (1)4 种吸收峰的强度不同。当 n 分别在 1~5、9~19、20~34、35~48 范围时, 吸收强度的绝对值分别为 0.175~0.485、0.094~0.184、0.106~0.132、0.057~0.095, 即在每一次吸收峰重新出现时, 峰强度均显著降低。(2)空气中与水中吸收峰出现的先后顺序不同。在相同组装

层数的情况下，在水为介质的光谱中优先出现吸收峰，例如，在水中，只需组装 9 双层 TiO_2/PSS 薄膜，吸收峰就会重新从检测范围的左侧出现。而在空气中，需要组装 11 双层 TiO_2/PSS 薄膜，吸收峰才会从检测范围的左侧重新出现。这是因为 TiO_2/PSS 薄膜与水的综合有效折射率大于薄膜与空气的有效折射率。(3)TiO_2/PSS 薄膜厚度对 4 次吸收峰的波长移动幅度的影响不同。当每一次吸收峰从检测范围的左侧重新出现时，每一双层 TiO_2/PSS 薄膜所引起的波长移动程度依次减小。(4)在吸收谱中，每增加 1 双层薄膜，450~900 nm 波长范围内出现的吸收峰个数不同。在水中，n = 9~14 时只有一个吸收峰，而 n =15~19 时，同时出现 2 个吸收峰，在 n = 20~34、n = 35~48 时，同时出现 2 个吸收峰的现象更加明显；在空气中，n = 1~5、11~19、20~22 时，只有一个峰出现，而当 n =23~34 时，同时出现 2 个吸收峰，特别是在 n = 35~48 时，在空气介质中，也同时出现两个吸收峰的现象非常明显。这些现象表明，在 TiO_2/PSS 薄膜的影响下，Kretschmann 型表面等离子体共振分析仪的感应模式发生了变化。

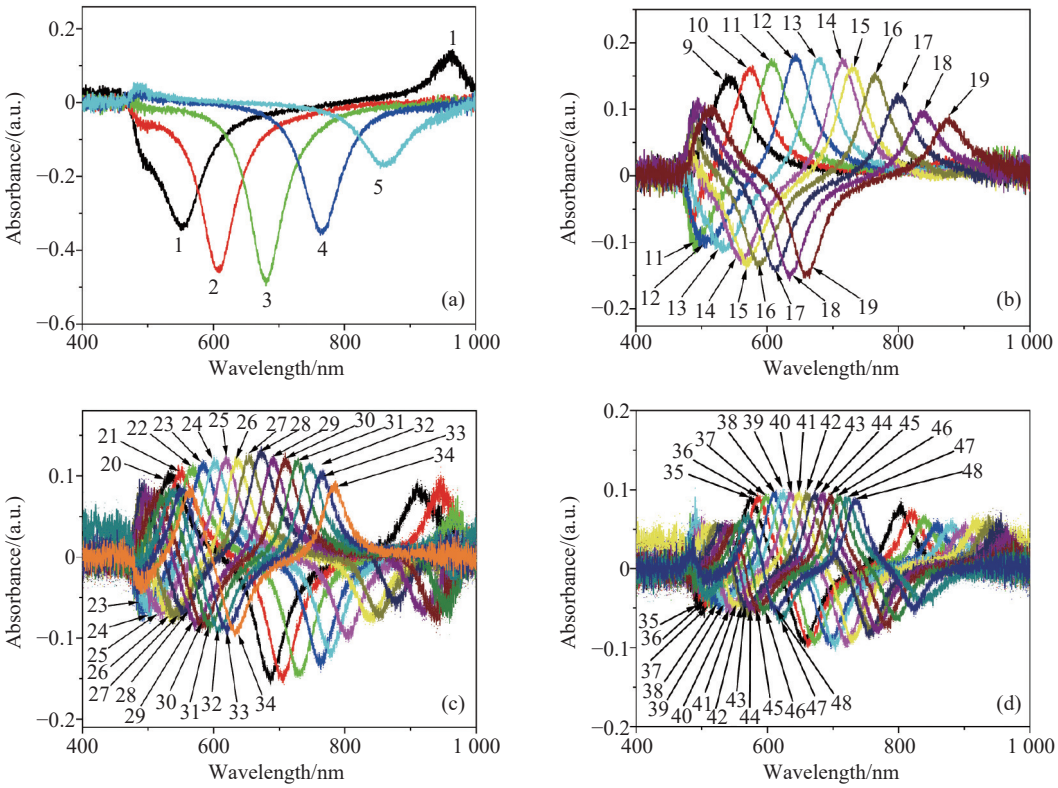


图 5 组装不同双层 TiO_2/PSS 薄膜的传感器在水和空气中的吸收光谱。(a)n = 1~5，(b)n = 9~19，(c)n = 20~34，(d)n = 35~48

Fig. 5 Absorption spectra of sensors assembled with different bilayer TiO_2/PSS films in both water and air. (a) n = 1−5, (b) n = 9−19 , (c) n = 20−34, (d) n = 35−48

进一步，在图 6(彩图见期刊电子版)中给出了在水和空气中 TiO_2/PSS 薄膜双层数与反射光谱中的反射波长之间的关系。图 6(a)中的 4 条曲线 a、b、c、d 和图 6(b)中的 4 条曲线 e、f、g、h 分别表示在水和空气中随组装层数的增加，反射光谱中的反射峰从测量范围的左侧 4 次重新出现之后的谐振波长变化。从图 6(a)和图 6(b)可以看出，对于同一类峰，每增加一双层 TiO_2/PSS，相应的波长移动基本呈线性增加；但是 4 类峰谐振波长曲线的线性斜率依次减小，因此，对于 a、b、c、d 和 e、f、g、h 这 4 类反射峰，每一双层 TiO_2/PSS 薄膜所导致的波长移动依次变小。这些结果表明这 4 种共振峰对应于 4 种不同的响应模式。

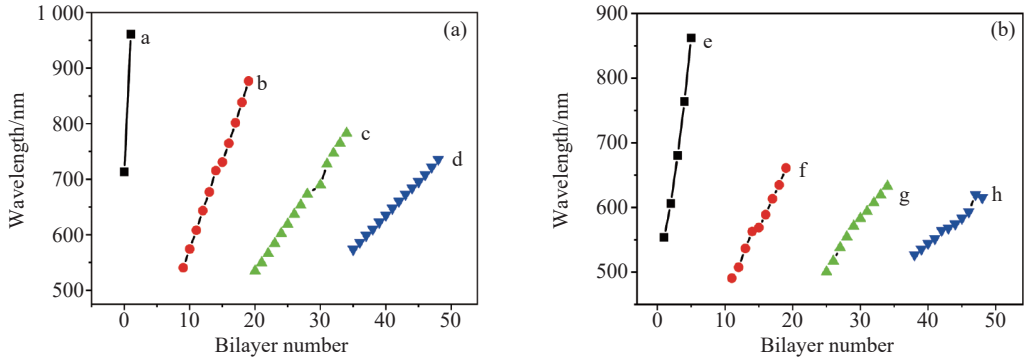


图 6　组装 TiO_2/PSS 薄膜的传感器反射光谱中的反射峰波长与 TiO_2/PSS 薄膜层数之间的关系。(a)在水中的结果, a 代表 n=0~1, b 代表 n=9~19, c 代表 n=20~34, d 代表 n=35~48; (b)在空气中的结果 e 代表 n=1~5, f 代表 n=11~19, g 代表 n=25~34, h 代表 n=38~48

Fig. 6　The relationship between the resonance wavelength in the reflectance spectrum and the number of TiO_2/PSS film bilayers. (a) In water a: n = 0−1, b: n = 9−19, c: n = 20−34, d: n = 35−48; b: in air e: n = 1−5, f: n = 11−19, g: n = 25−34, h: n = 38−48

3.3　理论模拟与分析

为了更好地理解 TiO_2/PSS 多层薄膜对 Kretschmann 型表面等离子体共振传感器的影响, 结合多层薄膜传输矩阵理论, 利用 Matlab 软件对这 2 种薄膜现象进行模拟分析。根据实验结果, 在模拟过程中, 采用的参数如下: 玻璃芯片的厚度为半无限厚(在 633 nm 波长下其折射率为 1.522), 玻璃棱镜的折射率在 633 nm 波长下为 1.799, 金膜层厚度为 50 nm, 铬膜层厚度为 3 nm, 水的折射率为 1.333 0, 空气的折射率为 1。根据文献 [20] 可知, TiO_2/PSS 薄膜的折射率为 1.89。

利用椭偏仪对 TiO_2/PSS 双层膜的厚度进行测试, 结果表明每层 TiO_2/PSS 双层膜的厚度约为 20 nm。图 7(彩图见期刊电子版)展示了随着组装层数的增加, 传感器所支持的横磁模式的场分布。

在图 7 中, TiO_2/PSS 双层膜的厚度选择分别为 100 nm(图 7(a))、300 nm(图 7(b))、400 nm(图 7(c))、600 nm(图 7(d))和 1 000 nm(图 7(e)), 与之对应的 TiO_2/PSS 双层膜的层数分别为 5 双层(图 7(a))、15 双层(图 7(b))、20 双层(图 7(c))、30 双层(图 7(d))和 50 双层(图 7(e))。图 7(a)、7(b)、7(d)和 7(e)分别显示了在水环境介质中薄膜厚度分别为 100 nm、300 nm、600 nm、1 000 nm 时的切向磁场振幅分布随波长的变化情况。从这 4 幅图可以看出, 在 4 种 TiO_2/PSS 薄膜厚度下, 传感器分别表现为表面等离子体共振模式(也称为零阶横向磁场模式, TM0)、横向磁场模式的一阶模式(TM1)、二阶模式(TM2)、三阶模式(TM3)。由此可知, 随着 TiO_2/PSS 薄膜厚度的增加, 相同波长下结构中所激发的横磁模式的阶数增大。从图 7(a)可以看到, 当层数为 5 层时(薄膜厚度 100 nm), 在 700 nm 波长附近传感器支持一个 SPR 模式; 随着组装层数的增加, 该模式逐渐转变为横向磁场的 TM1 模式(图 7(b), 薄膜厚度为 300 nm)和更高阶模式(图 7(d), 薄膜厚度为 600 nm)。图 7(b)表示 TM1 模式被激发, 随着 TiO_2/PSS 薄膜厚度的进一步增加, 在 450~900 nm 波长范围内传感器依次支持 TM2 模式(见图 7(d))和 TM3 模式(见图 7(e))。图 7(c)显示了在空气环境介质中 TiO_2/PSS 薄膜厚度为 400 nm 时的横向磁场振幅分布。从图 7(c)可以看出, 在空气中, TiO_2/PSS 薄膜厚度为 400 nm 时, 横向磁场模式表现为一阶模式。这意味着在这种情况下, 在空气中激发 TM1 模式的条件可以得到满足。从图 7(b)与图 7(c)可以看出, 与水介质中的结果相比, 在空气中, 薄膜较厚时才能表现出横磁场的一阶模式。这是因为空气与 TiO_2/PSS 薄膜的综合有效折射率小于水与 TiO_2/PSS 薄膜的综合有效折射率。因而, 在空气中传感器需要更厚的 TiO_2/PSS 薄膜来激发相同波长范围的相同阶数的波导模式。据此可以推知, 图 6(a)中 4 种类型的连线 a、b、c 和 d 分别表示传感器在水中的 TM0 模式、TM1 模式、TM2 模式和 TM3 模式, 而图 6(b)中的连线 e、f、g 和 h 依次代表在空气中的上述 4 种模式。这意味着, 随着 TiO_2/PSS

膜厚度的增加，Kretschmann 型传感器的感应模式从表面等离子体共振模式变为漏模光波导模式，从漏模光波导的低阶模式依次变为漏模光波导的高阶模式。对于感应模式从低阶变为高阶时，每双层薄膜引起的波长移动依次减小的原因，可用如下的模式谐振原理得到解释：对于一个阶数为 m 的横磁微腔模式，其谐振波长 λ、腔长 d（即 TiO_2/PSS 总厚度）大体上满足：$m\lambda \approx 2n_e d$，其中 n_e 是腔折射率（即 TiO_2/PSS 的等效折射率）。在这个公式中，忽略了光在两个反射界面的反射相位，即上述公式近似成立。对于 $(m+1)$ 阶，有 $(m+1)\lambda' \approx 2n_e d$。将这两个式子联立，即可得到第 m 阶和第 $(m+1)$ 阶谐振波长之差 $\Delta\lambda = \lambda - \lambda' \approx \lambda'/m$。由这个式子可知，随着模式阶数的提升（即 m 增大），谐振波长 λ' 变小，进而两个相邻谐振模式之间的波长差 $\Delta\lambda \approx \lambda'/m$ 变小。故可以得到以下结论：随着感应模式从低阶变为高阶时，每双层薄膜引起的波长移动依次减小。综上所述，TiO_2/PSS 薄膜的厚度对 Kretschmann 型传感器的传感模式起着重要的调节作用。

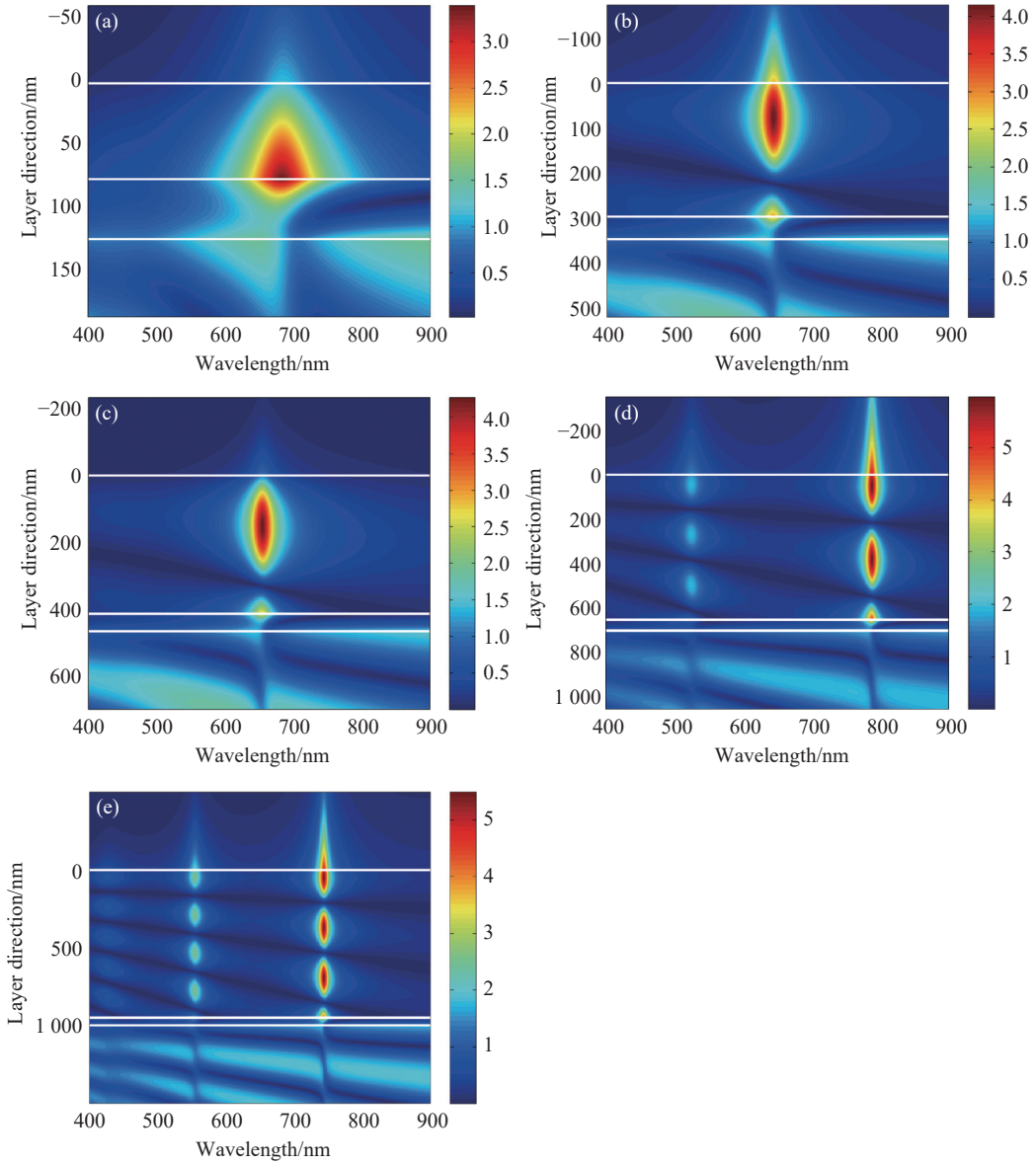


图 7 TiO_2/PSS 薄膜厚度与 Kretschmann 型传感器的横向磁场模式分布之间的关系。(a)在水中，薄膜厚度为 100 nm；(b)在水中，薄膜厚度为 300 nm；(c)在空气中，薄膜厚度为 400 nm；(d)在水中，薄膜厚度为 600 nm；(e)在水中，薄膜厚度为 1 000 nm

Fig. 7 The relationship between the film thickness and transverse magnetic field mode distribution. (a) 100-nm thick film in water, (b) 300-nm thick film in water, (c) 400-nm thick film in air, (d) 600-nm thick film in water, (e) 1 000-nm thick film in water

4　结　论

本文通过静电层层自组装技术在玻璃芯片的金膜表面制备了 TiO_2/PSS 纳米薄膜，并研究了 TiO_2/PSS 薄膜对 Kretschmann 型传感器光谱的影响。实验和理论模拟结果表明，TiO_2/PSS 薄膜的厚度对 Kretschmann 型传感器的传感模式起着重要的调节作用。随着 TiO_2/PSS 薄膜组装层数的增加，Kretschmann 型传感器的传感模式从表面等离子体共振模式转变为漏模光波导模式，首先从表面等离子体共振模式(SPR)转变为横磁模的一阶模式(TM1)，再从横磁模的一阶模式转变为横磁模的二阶模式(TM2)，随后又从横磁模的二阶模式转变为横磁模的三阶模式(TM3)。这些传感模式的转变导致 Kretschmann 型传感器光谱中先后出现了 4 种不同类型的共振峰。本文的研究结果对设计 Kretschmann 型纳米结构光波导传感器及探索它们在生物和化学检测中的应用具有重要意义，对 Kretschmann 型光波导传感器未来广泛应用于生物医学、食品检测、环境监测、战剂检测等诸多领域具有一定的指导意义。

参考文献:

[1] LETKO E, BUNDULIS A, VANAGS E, *et al*.. Lossy mode resonance in photonic integrated circuits[J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2024, 181: 108387.

[2] DOMINGUEZ I, CORRES J, MATIAS I R, *et al*.. High sensitivity lossy-mode resonance refractometer using low refractive index PFA planar waveguide[J]. *Optics & Laser Technology*, 2023, 162: 109235.

[3] SUDAS D P, JITOV V A, YAKUSHCHEVA G G, *et al*.. Increasing the sensitivity of chemically resistant lossy mode resonance-based sensors on Al_2O_3 coatings[J]. *Optical Materials*, 2024, 149: 115031.

[4] DOMINGUEZ I, CORRES J M, DEL VILLAR I, *et al*.. Electrochemical lossy mode resonance for detection of manganese ions[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 394: 134446.

[5] HERNAEZ M, MAYES A G, MELENDI-ESPINA S. Graphene oxide in lossy mode resonance-based optical fiber sensors for ethanol detection[J]. *Sensors*, 2018, 18(1): 58.

[6] ZAMARREÑO C R, HERNÁEZ M, DEL VILLAR I, *et al*.. Optical fiber pH sensor fabrication by means of indium tin oxide coated optical fiber refractometers[J]. *Physica Status Solidi C*, 2010, 7(11-12): 2705-2707.

[7] MARTÍNEZ E E G, MATÍAS I R, MELENDI-ESPINA S, *et al*.. Lossy mode resonance based 1-butanol sensor in the mid-infrared region[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 388: 133845.

[8] PITUŁA E, JANIK M, SEZEMSKY P, *et al*.. Smartphone-based dynamic measurements of electro-optically modulated lossy-mode resonance and its biosensing applications[J]. *Measurement*, 2023, 206: 112349.

[9] BENÍTEZ M, ZUBIATE P, SOCORRO-LERÁNOZ A B, *et al*.. Lossy mode resonance-based optical immunosensor towards detecting gliadin in aqueous solutions[J]. *Food Control*, 2023, 147: 109624.

[10] 曹修冕, 赵军毅, 霍泽鹏, 等. 基于棱镜型消逝场耦合增强拉曼/荧光原位光谱检测系统[J]. 光谱学与光谱分析, 2023, 43(S1): 189-190.
CAO X M, ZHAO J Y, HUO Z P, *et al*.. In situ spectroscopic system based on evanescent field-coupled Raman/fluorescence enhancement via a Kretschmann prism[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2023, 43(S1): 189-190. (in Chinese).

[11] ZHANG ZH, LU D F, QI ZH M. Application of porous TiO_2 thin films as wavelength-interrogated waveguide resonance sensors for bio/chemical detection[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(5): 3342-3348.

[12] VILLAR I D, TORRES V, BERUETE M. Experimental demonstration of lossy mode and surface plasmon resonance generation with Kretschmann configuration[J]. *Optics Letters*, 2015, 40(20): 4739-4742.

[13] ZHANG Y ZH, ZHANG P Y, ZHAO M L, *et al*.. A high sensitivity lossy mode resonance refractive index sensor based on SBS structure[J]. *Results in Physics*, 2022, 36: 105454.

[14] YAN M L, WANG R D, WANG Q, *et al*.. Label-free and highly-sensitive protamine detection by layer-by-layer assembled chitosan/heparin functionalized optical fiber mode interferometer[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 395: 134414.

[15] EHSANIMEHR S, SONNIER R, NAJAFI P, *et al*.. Layer-by-layer polymer deposited fabrics with superior flame retardancy and electrical conductivity[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2022, 173: 105221.

[16] AL-HAMRY A, LU T Q, BAI J, *et al*.. Versatile sensing capabilities of layer-by-layer deposited polyaniline-reduced graphene oxide composite-based sensors[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 390: 133988.

[17] 王梦竹, 邓勇靖, 刘淑娟, 等. 有机自组装低维圆偏振发光材料的研究进展[J]. 中国光学, 2021, 14(1): 66-76.
WANG M ZH, DENG Y J, LIU SH J, *et al*.. Research progress on organic self-assembling low-dimensional circularly polarized luminescent materials[J]. *Chinese Optics*, 2021, 14(1): 66-76. (in Chinese).

[18] DECHER G. Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites[J]. *Science*, 1997, 277(5330): 1232-1237.

[19] LI Q SH, YANG Y, DU Y D, *et al*.. Highly sensitive detection of low-concentration sodium chloride solutions based on polymeric nanofilms coated long period fiber grating[J]. *Talanta*, 2023, 254: 124126.

[20] YANG R ZH, DONG W F, MENG X, *et al*.. Nanoporous TiO_2/polyion thin-film-coated long-period grating sensors for the direct measurement of low-molecular-weight analytes[J]. *Langmuir*, 2012, 28(23): 8814-8821.

[21] LI Q SH, HE H, WANG J N, *et al*.. Label-free detection of biotin using nanoporous TiO_2/DNA thin-film coated wavelength interrogated surface plasmon resonance sensors[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2014, 30(1): 157-162.

[22] QI ZH M, HONMA I, ZHOU H SH. Nanoporous leaky waveguide based chemical and biological sensors with broadband spectroscopy[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(1): 011102.

作者简介：

李秋顺(1969—), 男, 山东济南人, 博士, 副研究员, 硕士生导师, 2009 年于吉林大学获得博士学位, 主要从事纳米光子学技术、光电生化检测技术等方面的研究。E-mail: lishun1688@126.com