

**ПОКРЫТИЯ ОКСИДА ОЛОВА (IV) С РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ
НА ПОВЕРХНОСТИ УТОНЕННОГО КВАРЦЕВОГО ВОЛОКОННОГО
СВЕТОВОДА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В СЕНСОРИКЕ¹**© 2023 г. Д. П. Судас^{a,b,*}, П. И. Кузнецов^b^aСанкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
Россия, 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29^bФрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН
Россия, 141190, Фрязино Московской обл., пл. Введенского, 1

*e-mail: dmitriisudas@mail.ru

Поступила в редакцию 02.03.2023 г.

После доработки 14.03.2023 г.

Принята к публикации 25.04.2023 г.

Получены и экспериментально охарактеризованы тонкопленочные покрытия оксида олова на поверхности химически утоненной секции одномодового кварцевого световода. Материалы синтезировались на поверхности волокна методом химического парофазного осаждения из металлоорганических соединений (МОСVD). Для изменения морфологии поверхности использовалось разное количество тетраметила олова (SnMe_4), подаваемого газом-носителем (осушенным воздухом) в зону осаждения путем варьирования температуры испарителя с реагентом. При осаждении фиксировался в реальном времени спектр пропускания оптического тракта, а температура испарителя в экспериментах менялась от -20°C до $+20^\circ\text{C}$. После изучения поверхности на сканирующем электронном микроскопе осажденные пленки тестировались на химическую стойкость к водному раствору серной кислоты и проводилась оценка чувствительности резонанса затухающей моды (LMR) к изменению показателя преломления окружающей среды в диапазоне от 1.35 до 1.41. Образцы, полученные при более высоких расходах реагента, продемонстрировали большую чувствительность резонанса, равную 3800 нм/единицу показателя преломления (ЕПП) для ТМ-составляющей первого порядка резонанса, но такие покрытия заметно растворяются в концентрированных растворах серной кислоты, в отличие от покрытий, полученных при малых расходах реагента.

DOI: 10.31857/S0032816223050221, EDN: ZVIYBQ

1. ВВЕДЕНИЕ

Полностью волоконные сенсорные устройства в последние два десятилетия активно применяются в разнообразных отраслях промышленности, медицины и в прикладной науке [1–4]. Манипулируя геометрией [2, 5], показателем преломления и составом кварцевого стекла [6–8], можно адаптировать оптический световод под различные задачи, основанные на взаимодействии с энергией, распространяющейся по сердцевине этого волокна. Чтобы усилить это взаимодействие, необходимо использовать оптические волокна, геометрия которых на некотором участке изменена химическим утонением [9], термическим растяжением [10] или боковой полировкой [11]. Такие подходы

применяются как в оптоволоконных датчиках [4, 9–11], так и в импульсных лазерах [12–14].

Часть энергии, распространяющейся за пределами сердцевины оптического волокна, называется эванесцентным полем [15, 16]. Размер этого поля зависит от соотношений показателей преломления оболочки и сердцевины, а также от их толщин. При локальном уменьшении размера светотражающей оболочки существенная часть распространяющейся энергии выходит за пределы световода [17], что облегчает взаимодействие с распространяющимся по сердцевине светом. Величина рассеяния выходящего излучения из утоненной секции волокна зависит от показателя преломления окружающей среды и влияет на общий уровень “серых потерь” в оптическом тракте. Если на боковую поверхность утоненного на некоторой длине волокна (тейпера) нанести оптически прозрачный материал, то под влиянием фундаментальной моды световода в покрывающем слое будут возбуждаться собственные моды

¹ Международная конференция “Оптическая рефлектометрия, метрология и сенсорика 2023”, Россия, Пермь, 24–26 мая 2023 г. (International conference “Optical Reflectometry, Metrology & Sensing 2023”, Russia, Perm, 24–26, May 2023).

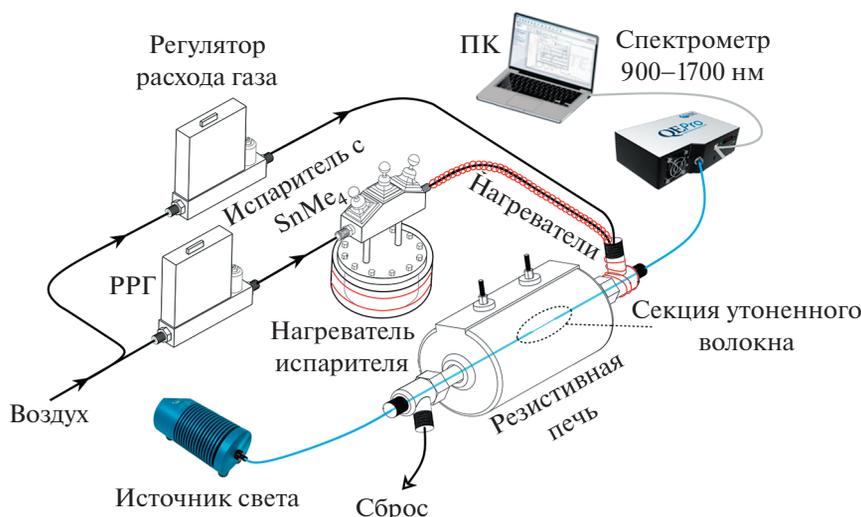


Рис. 1. Схема нанесения тонкопленочных покрытий SnO₂ на поверхность утоненной секции волоконного световода.

планарного световода. Благодаря эффекту связи мод часть энергии из сердцевины будет передаваться в покрывающую пленку и рассеиваться. На практике это выглядит как провал в спектре пропускания в коротком интервале длин волн с четко определяющимся экстремумом [9–11, 18–20]. Положение и глубина резонанса зависят от показателей преломления слоев световода окружающей среды, а также от материала покрытия и его толщины [4, 21]. Это явление в литературе широко известно как резонанс затухающей моды (LMR) [18]. Следовательно, изменение показателя преломления среды, в которую помещено утоненное волокно с покрытием, приведет к эквивалентному изменению спектрального положения резонанса. На этом принципе основаны волоконные сенсоры, регистрирующие изменение показателя преломления различных сред, а значит, состава [22], влажности [9], температуры [23] и т. д.

Для формирования резонанса необходимо, чтобы покрытие, нанесенное на волоконный световод, удовлетворяло некоторым требованиям, подробно описанным в работах [24–26]. Примерами таких материалов являются оксиды олова, титана, индия и их сочетания. Важным фактом является то, что чем больше величина показателя преломления покрытия, тем выше чувствительность резонанса к изменению оптической плотности внешней среды [26]. Кроме того, в зависимости от условий синтеза материалов у покрытия могут различаться (и будут различаться) оптические константы и качество поверхности, в том числе шероховатость. Это приводит к тому, что один и тот же материал, примененный в создании волоконного рефрактометра на эффекте LMR, при одинаковой толщине может дать различные параметры конечного устройства.

В этой работе проведено исследование параметров оптоволоконных рефрактометров, созданных на основе покрытий оксида олова разной морфологии поверхности. Покрытия наносились на химически утоненную секцию кварцевых волоконных одномодовых световодов с применением метода MOCVD. Все полученные сенсоры показателя преломления протестированы на чувствительность обеих компонент (TE и TM) первого порядка резонанса в ближней ИК-области. Также изучена стабильность положения LMR при длительном пребывании датчика в концентрированных растворах серной кислоты.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве основы для изготовления сенсора использовано стандартное одномодовое волокно SMF-28, которое методом химического травления утонялось примерно до 25 мкм на длине около 2 мм. Полирующий травитель малой токсичности на основе фторида аммония NH₄F обеспечивал высокое оптическое качество поверхности и скорость утонения диаметра 0.5 мкм/мин. Подробно процесс многоэтапного травления одномодовых световодов изложен нами в работах [27, 28]. Подготовленные образцы утоненных волокон помещались в трубчатый кварцевый реактор, расположенный внутри резистивной печи, и вваривались в волоконную схему контроля пропускания. Схема MOCVD-установки для нанесения покрытия на волоконный световод показана на рис. 1.

Для всех образцов синтез проводился при температуре 280°C в атмосфере лишенного воздуха. Исходными реагентами служили тетраметилолово (SnMe₄) и кислород воздуха в зоне реакции.

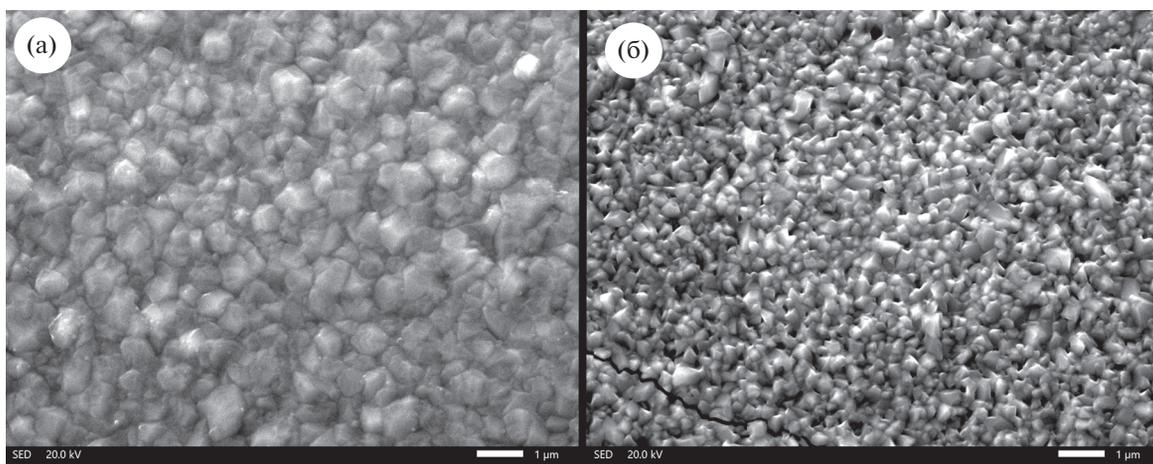


Рис. 2. Фотографии поверхности покрытия оксида олова на поверхности волоконного световода, полученного при давлениях паров тетраметилолова 10 Торр (а) и 100 Торр (б).

Положение зоны осаждения в реакторе контролировалось с помощью изменения расхода воздуха в разбавляющей магистрали. Суммарная линейная скорость газа-носителя в реакторе составляла около 15 см/с. Оптимальная скорость осаждения и постоянство ее воспроизведения обеспечивались термостатированием испарителя и всех трубопроводов из нержавеющей стали. Парциальное давление паров источника олова варьировалось от 10 до 100 Торр путем изменения температуры термокамеры. В первом случае испаритель необходимо было замораживать до -20°C , а во втором – подогреть до $+20^{\circ}\text{C}$.

В процессе осаждения контролировалось оптическое пропускание волоконного тракта в диапазоне от 900 до 1700 нм при помощи спектрометра NIRQuest-512 от Ocean Optics. При достижении некоторой толщины SnO_2 -покрытия в спектре начинал проявляться резонанс, который по мере увеличения толщины пленки продвигался в длинноволновую область. Для изготовления сенсора процесс осаждения SnO_2 останавливался по достижении экстремумом резонанса положения 920 нм.

Для определения морфологии поверхности на волоконных образцах были выращены более толстые покрытия (толщина порядка 500 нм), они были исследованы при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-6480LV от Jeol.

Чувствительность полученных волоконных сенсоров к изменению показателя преломления жидкости определялась на водных растворах серной кислоты, приготовленных в диапазоне молярных концентраций от 1М до 9М. Чувствительная часть сенсора погружалась в растворы с последовательно увеличивающейся концентрацией, а после стабилизации положения резонанса и его фиксации смывались остатки раствора многократным промыванием образца дистиллированной водой.

После оценки чувствительности сенсоры тестировались на химическую стойкость путем длительного выдерживания (около двух часов) в растворах серной кислоты низкой (примерно 1М) и высокой (примерно 9М) концентраций.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены снимки поверхности двух образцов пленок SnO_2 , выращенных при разных парциальных давлениях тетраметилолова.

Низкое давление паров (10 Торр) над охлажденным до -20°C источником олова при расходах газа-носителя 80 см³/мин через испаритель обеспечивает скорость роста покрытия на уровне 1 мкм/ч. Морфология поверхности в этом случае характеризуется относительно большими зёрнами (рис. 2а) и напоминает получаемую нами ранее [29]. При парциальном давлении 100 Торр над нагретым до 20°C источником олова тот же расход газа-носителя эквивалентно увеличивает скорость роста покрытия, при этом становится большей величина постростовой инерции. Материалу при избытке вещества энергетически более выгодно осуществлять рост не вдоль плоскости поверхности, а перпендикулярно ей, вследствие чего получается более развитая шероховатая поверхность (рис. 2б).

Тестируя чувствительность первого порядка ТЕ-составляющей резонанса для образцов, осажденных при разных потоках источника олова, мы получили малозаметную разницу в чувствительности, существенно не превышающую погрешность измерений. Образец № 1 получен на волокне, утоненном до 25.1 мкм на длине 1.8 мм. Второй образец имел близкие геометрические параметры: длину 2.1 мм при диаметре 25 мкм. На рис. 3 показаны спектры пропускания воло-

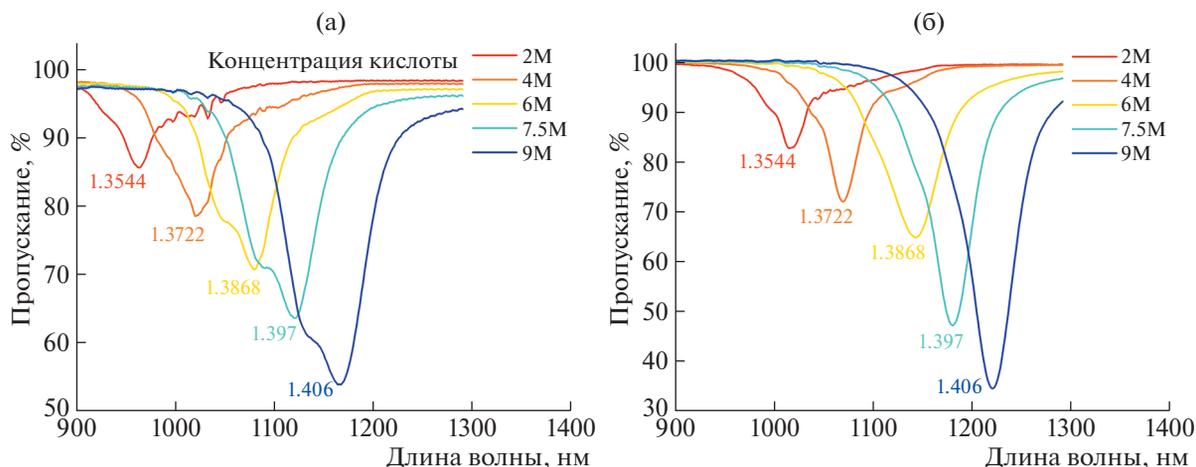


Рис. 3. Спектры пропускания оптического тракта сенсоров в различных растворах серной кислоты для образцов, выращенных при давлениях паров SnMe₄ 10 Торр (а) и 100 Торр (б). Рядом с максимумами резонансов указан показатель преломления конкретного раствора.

конных сенсоров при заливании их водными растворами серной кислоты. Форма LMR-резонансов заметно различается, что видно на рис. 3. С учетом показателя преломления оксида олова первый порядок резонанса в этом диапазоне длин волн достигается при толщине покрытия меньше 100 нм. Чувствительность сенсора будет определяться как отношение смещения положения максимума резонанса в двух разных растворах к разнице показателя преломления этих растворов. При этом конечная величина будет средним значением между несколькими последовательными измерениями чувствительности. Следовательно, отсутствие разницы между чувствительностью (3958 против 3945 нм/ЕПП) может означать, что при таких толщинах показатель преломления выращиваемого покрытия одинаков в обоих случаях, а разница в морфологии заметно не сказывается на чувствительности.

Сравнивая сенсоры, созданные на покрытии большей толщины (примерно 100–200 нм), удовлетворяющей условиям появления в исследуемом спектральном диапазоне длин волн первого порядка ТМ-составляющей первого порядка LMR, мы обнаружили расхождение в их чувствительности более чем на 10%. Зависимости положения максимума резонанса от показателя преломления растворов для обеих компонент ТЕ и ТМ показаны на рис. 4. Образец № 3 был выращен на утоненном волокне диаметром 24.8 мкм и длиной 2.0 мм при давлении паров SnMe₄, равном 10 Торр. Образец № 4 имел такой же диаметр, как и предыдущий, но длину 2.2 мм, он был выращен при давлении паров 100 Торр.

Из полученных зависимостей следует, что сенсор с более развитой шероховатой поверхностью имеет большую чувствительность для ТМ-компо-

ненты LMR. Следовательно, при этих толщинах уже наблюдается расхождение по морфологии поверхности и более предпочтительно использовать метод создания образца № 4 с точки зрения конечного сенсора.

Сравнивая образцы № 3 и № 4 на химическую стойкость в растворах серной кислоты малой концентрации (1М), мы не обнаружили никакой разницы в положении резонансов после выдержки в растворе в течение 3 ч. При этом раствор кислоты с концентрацией 9М достаточно быстро привел к деградации свойств сенсора № 4. На рис. 5 показана спектральная развертка положения резонанса в концентрированном растворе серной кислоты для сенсоров с ТМ-компонентой LMR.

На рис. 5 видно, что за полтора часа проведения измерений сенсор с более шероховатой поверхностью изменил положение в растворе более чем на 20 нм в более коротковолновую область. Это существенно больше погрешности измерений, и это свидетельствует о частичном растворении покрытия. Сенсор на покрытии с более низкой чувствительностью не изменил положения и оставался стабильным.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами получены и экспериментально характеризованы тонкопленочные покрытия оксида олова на поверхности химически утоненной секции одномодового кварцевого световода. Для получения разных морфологий использовалось разное количество тетраметилолова, подаваемого газом-носителем в зону осаждения путем изменения температуры испарителя с реагентом. Изменяя температуру испарения от –20°С до +20°С, мы фиксировали в реальном времени спектр пропус-

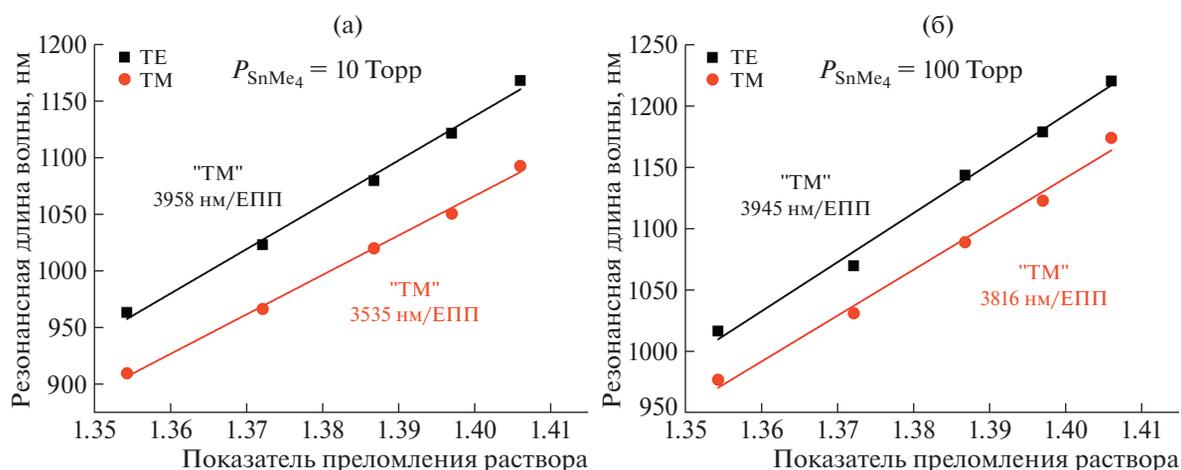


Рис. 4. Зависимости положения резонанса от показателя преломления водного раствора серной кислоты для образцов № 1 и № 3, выращенных при давлении 10 Торр (а), и образцов № 2 и № 4, выращенных при давлении 100 Торр (б). Точками обозначены экспериментальные данные с наложенной линейной аппроксимацией.

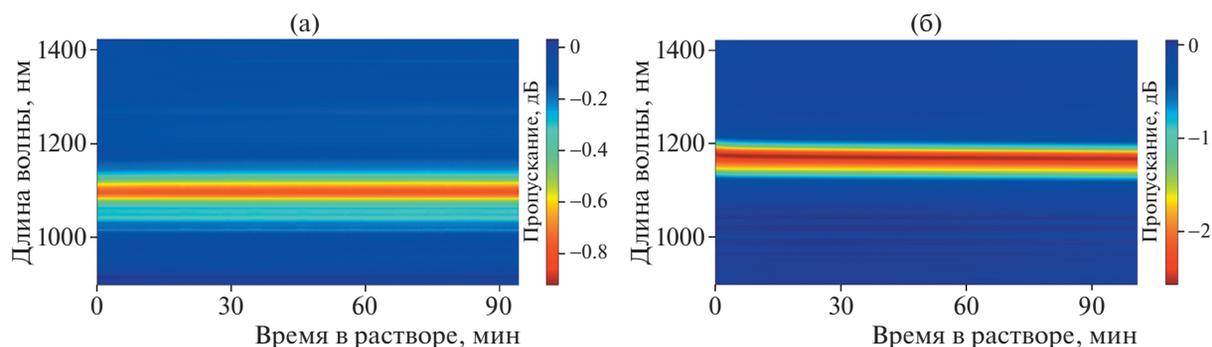


Рис. 5. Спектральные развертки пропускания оптических сенсоров образцов № 3 (а) и № 4 (б) при длительном выдерживании в растворе H_2SO_4 с концентрацией 9М.

кания оптического тракта. Увеличение давления паров источника олова из-за более высокой температуры приводило к росту скорости осаждения и получению более развитой поверхности покрытия. Структура, полученная при более высоких температурах, демонстрирует большую чувствительность резонанса в диапазоне показателя преломления от 1.35 до 1.41 (3800 нм/единицу показателя преломления для ТМ-составляющей первого порядка резонанса). При этом такое покрытие заметно деградирует в концентрированных растворах серной кислоты, в отличие от покрытия SnO_2 , полученного при низких парциальных давлениях тетраметилолова. Таким образом, для получения стабильных сенсоров необходимо использовать низкие скорости осаждения SnO_2 -покрытия.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-19-00259).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность В.О. Япаскурту за помощь в проведении работ на сканирующем электронном микроскопе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kersey A.D. // Opt. Fiber Technol. 1996. V. 2. P. 291. <https://doi.org/10.1006/ofte.1996.0036>
2. Franzão O., Santos J.L., Araújo F.M., Ferreira L.A. // Laser & Photon. Rev. 2008. V. 2. P. 449. <https://doi.org/10.1002/lpor.200810034>
3. Roriz P., Franzão O., Lobo-Ribeiro A.B., Santos J.L., Simões J.A. // J. Biomed. Opt. 2013. V. 18. № 5. Art. ID 050903. <https://doi.org/10.1117/1.jbo.18.5.050903>
4. Del Villar I., Arregui F.J., Zamarreno C.R., Corres J.M., Bariatán C., Goicoechea J., Elosua C., Hernaez M., Rivero P.J., Socorro A.B., Urrutia A., Sanchez P., Zubiate P., Lopez D., De Acha N. et al. // Sens. Actuators B. 2017. V. 240. P. 174. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.126>

5. *Kerttula J., Filippov V., Chamorovskii Yu., Ustimchik V., Golant K., Okhotnikov O. G.* // Proc. SPIE 8237. Fiber Lasers IX: Technology, Systems and Applications. 2012. Art. ID 82370W.
<https://doi.org/10.1117/12.908147>
6. *Dianov E.* // Light Sci Appl. 2012. V. 1. Art. ID e12.
<https://doi.org/10.1038/lssa.2012.12>
7. *Dejneka M., Samson B.* // MRS Bulletin. 1999. V. 24. P. 39.
<https://doi.org/10.1557/S0883769400053057>
8. *Sanada K., Shamoto T., Inada K.* // J. Non-Crystalline Solids. 1995. V. 189. P. 283.
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00233-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00233-2)
9. *Ascorbe J., Corres J.M., Matias I.R., Arregui F.J.* // Sens. Actuators B. 2016. V. 233. P. 7.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.04.045>
10. *Zhu S., Pang F., Huang S., Zou F., Dong Y., Wang T.* // Opt. Express. 2015. V. 23. P. 13880.
<https://doi.org/10.1364/OE.23.013880>
11. *Arregui F.J., Del Villar I., Zamarreno C.R., Zubiate P., Matias I.R.* // Sens. Actuators B. 2016. V. 232. P. 660.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.04.015>
12. *Wang J., Luo Z., Zhou M., Ye C., Fu H., Cai Z., Cheng H., Xu H., Qi W.* // IEEE Photonics J. 2012. V. 4. P. 1295.
<https://doi.org/10.1109/JPHOT.2012.2208736>
13. *Lee J., Koo J., Jhon Y.M., Lee J.H.* // Opt. Express. 2014. V. 22. P. 6165.
<https://doi.org/10.1364/OE.22.006165>
14. *Lee H., Kwon W.S., Kim J.H., Kang D., Kim S.* // Opt. Express. 2015. V. 23. P. 22116.
<https://doi.org/10.1364/OE.23.022116>
15. *Henry W.M.* // Proc. SPIE. Chemical, Biochemical, and Environmental Fiber Sensors VI. 1994. V. 2293.
<https://doi.org/10.1117/12.190957>
16. *Wang Z., Zhu G., Wang Y., Li M., Singh R., Zhang B., Kumar S.* // Appl. Opt. 2021. V. 60. P. 2077.
<https://doi.org/10.1364/ao.418875>
17. *Tabassum S., Kumar R.* // Adv. Mater. Technol. 2020. V. 5. Art. ID 1900792.
<https://doi.org/10.1002/admt.201900792>
18. *Paliwal N., John J.* // IEEE Sens. J. 2015. V. 15. P. 5361.
<https://doi.org/10.1109/JSEN.2015.2448123>
19. *Wang X., Wang Q., Song Z., Qi K.* // AIP Adv. 2019. V. 9. Art. ID 095005.
<https://doi.org/10.1063/1.5112090>
20. *Urrutia A., Del Villar I., Zubiate P., Zamarreco C.R.* // Laser Photon. Rev. 2019. Art. ID 1900094.
<https://doi.org/10.1002/lpor.201900094>
21. *Ozcariz A., Ruiz-Zamarreco C., Arregui F.J.* // Sensors. 2020. V. 20. P. 1972.
<https://doi.org/10.3390/s20071972>
22. *Usha S.P., Mishra S.K., Gupta B.D.* // Sens. Actuators B. 2015. V. 218. P. 196.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.04.108>
23. *Sanchez P., Mendizabal D., Zamarreno C.R., Matias I.R., Arregui F.J.* // Proc. SPIE 9634. 2015. Art. ID 96347M.
<https://doi.org/10.1117/12.2195177>
24. *Matias I.R., Ikezawa S., Corres J.* Fiber Optic Sensors: Status and Future Possibilities. Springer International Publishing, Switzerland. 2017. V. 21. P. 51.
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-42625-9>
25. *Li W., Zhang A., Cheng Q., Sun C., Li Y.* // Optik. 2020. V. 213. Art. ID 164696.
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164696>
26. *Savelyev E.A.* // Eur. Phys. J. D. 2021. V. 75. Art. ID 285.
<https://doi.org/10.1140/epjd/s10053-021-00296-0>
27. *Kuznetsov P.I., Sudas D.P., Savel'ev E.A.* // Instrum. Exp. Tech. 2020. V. 63. P. 516.
<https://doi.org/10.1134/S0020441220040302>
28. *Kuznetsov P.I., Sudas D.P., Yapaskurt V.O., Savelyev E.A.* // Opt. Mater. Exp. 2021. V. 11. P. 2650.
<https://doi.org/10.1364/OME.433169>
29. *Kuznetsov P.I., Sudas D.P., Savelyev E.A.* // Sens. Actuators A. 2021. Art. ID 112576.
<https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.112576>