

文章编号: 1001-3806(2017)03-0328-04

双金属层表面等离子体共振传感器灵敏度优化

王志国¹, 尹亮^{1,2}, 林承友^{1,2*}, 宣佳彬¹, 叶青²

(1. 北京化工大学理学院, 北京 100029; 2. 中国科学院上海光学精密机械研究所上海市全固态激光器与应用技术重点实验室, 上海 201800)

摘要: 为了优化表面等离子体共振传感器的灵敏度, 基于薄膜光学理论, 分析了银-金双金属层表面等离子体共振传感器的反射率和灵敏度随金属薄膜厚度变化的规律。发现在满足共振角反射率小于1%的条件下, 银膜和金膜厚度存在一定的取值范围; 在此厚度范围内, 传感器的灵敏度随着金属薄膜(银膜与金膜)厚度的增大而提高, 灵敏度增量最大可达 $5^\circ/\text{RIU}$ 。结果表明, 在保证一定共振角反射率的前提下, 可通过增加双金属层中金属薄膜的厚度提高双金属层表面等离子体共振传感器的灵敏度。

关键词: 传感器技术; 表面等离子体共振; 双金属层; 灵敏度

中图分类号: TP212.1 **文献标志码:** A **doi:** 10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2017.03.005

Sensitivity optimization of bimetallic film surface plasmon resonance sensor

WANG Zhiguo¹, YIN Liang^{1,2}, LIN Chengyou^{1,2}, XUAN Jiabin¹, YE Qing²

(1. College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Shanghai Key Laboratory of All Solid-state Laser and Applied Techniques, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: To optimize the sensitivity of surface plasmon resonance (SPR) sensors, the reflectivity and sensitivity variances of bimetallic film SPR sensors with the change of silver-gold film thickness were studied based on thin film theory. The thickness of silver film and gold film had a certain range under the condition that resonance angle reflectivity was less than 1%. In the range of thickness, the sensitivity of bimetallic film SPR sensor increases with the increase of the thickness of silver film (or gold film). The increment of sensitivity was up to $5^\circ/\text{RIU}$. The results indicate that the sensitivity of bimetallic film SPR sensor can be improved by increasing the thickness of bimetallic film under the premise of certain resonance angle reflectivity.

Key words: sensor technique; surface plasmon resonance; bimetallic film; sensitivity

引言

自1983年NYLANDER首次将Kretschmann棱镜耦合型表面等离子体共振(surface plasmon resonance, SPR)传感器应用于生物分子检测^[1], 棱镜型SPR传感器以其灵敏度高和可实时检测等优点在生物医药、食品安全、物理化学、环境检测等领域^[2-4]得到了广泛关注。而作为描述传感器特性的重要参量, 灵敏度一直是棱镜型SPR传感器特性研究的热点。

棱镜型SPR传感器的灵敏度一般与传感器结构参量(如棱镜折射率、金属介电常数和厚度)及入射条

件(如入射光波长)有关。研究表明, 棱镜折射率越低, SPR传感器灵敏度越高^[5]。金属介电常数为纯虚数时表面等离子波耦合作用最强, 并且对于每个入射光波长, 金属厚度存在一个最佳值^[6]。在特定波长范围内, 入射光波长越小, SPR传感器灵敏度越高^[7]。近期研究发现, 通过改变SPR传感器的结构可以提高灵敏度。如周期性金属结构^[8]、光栅结构^[9]、光纤结构^[10]以及在金属表面加载介质层构成波导结构等均可实现灵敏度的提高^[11-12]。2008年, ABDULHALIM等人发现在金属层上加载硅介质可以提高传感器的灵敏度^[13], 并于2010年通过计算多层膜的场分布, 解释了灵敏度提高的物理机制^[14]。

银-金双金属层结构SPR传感器通过在银薄膜表面上增镀金薄膜, 可使SPR传感器同时具有单层银膜传感器高分辨率以及单层金膜传感器稳定化学特性的优点。2002年, WU等人分析比较了单层银膜、单层金膜和双金属结构的灵敏度特性^[15]。2006年, ONG和

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11547183); 上海市全固态激光器与应用技术重点实验室开放基金资助项目(ADL-2014003)

作者简介: 王志国(1990-), 男, 硕士研究生, 现主要从事表面等离子体共振传感器的研究。

* 通讯联系人。E-mail: cylin@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2016-05-03; 收到修改稿日期: 2016-05-13

YUAN 等人通过优化金属层的厚度,从理论和实验上证实了双金属层结构可获得较高的灵敏度和结构稳定性^[16-17]。2011 年,CHEN 等人发现将银-金双金属层应用于商业 SPR 仪器中,获得了更高的品质因子以及更稳定的性能^[18]。2014 年,KIM 等人在银-金双金属层上加入周期性小孔研制了一种完美吸收的表面等离子体晶体结构传感器^[19]。但目前为止,对双金属层结构 SPR 传感器灵敏度随金属厚度变化的规律研究尚鲜见相关报道。

本文中基于薄膜光学理论,首先通过分析银-金双金属层 SPR 传感器的反射率随银-金薄膜厚度的变化规律,得到了共振角处反射率小于 0.01 时银和金薄膜厚度的取值范围;其次,通过研究该厚度取值范围内传感器灵敏度的变化规律,提出了一种优化双金属结构 SPR 传感器灵敏度的方法。

1 双金属层 SPR 传感器理论模型

双金属层 SPR 传感器的结构如图 1 所示。考虑入射光波长为 633nm 的情况,BK7 玻璃棱镜折射率 $n_0 = 1.51509$,银膜的介电常数 $\epsilon_{Ag} = -17.81 + 0.676i$ ^[16],金膜的介电常数 $\epsilon_{Au} = -10.98 + 1.464i$,待测样品折射率为 $n_s = 1.33$,图中 θ_i 与 θ_r 分别代表光波的入射角以及反射角。

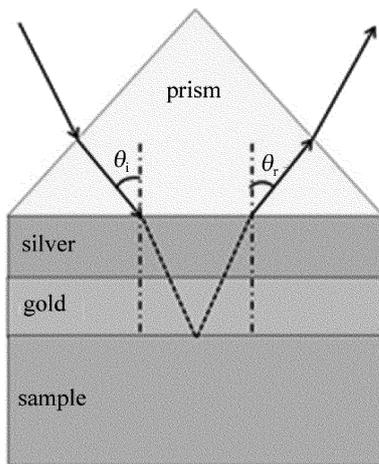


Fig. 1 Schematic of bimetallic film Kretschmann SPR sensor

根据薄膜光学理论,双金属层 SPR 传感器结构可视为图 2 所示的等效双层膜模型,其中银膜的折射率和厚度分别为 n_1 和 d_1 ,金膜的折射率和厚度分别为 n_2 和 d_2 。

考虑 p 偏振光入射的情况,基于菲涅耳公式,可得到入射界面与出射界面电场强度 (E_0 与 E_3) 及磁场强度 (H_0 和 H_3) 之间的关系式:

$$\begin{bmatrix} E_0 \\ H_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\delta_1 & i\sin\delta_1/\eta_1 \\ i\eta_1\sin\delta_1 & \cos\delta_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\delta_2 & i\sin\delta_2/\eta_1 \\ i\eta_2\sin\delta_2 & \cos\delta_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_3 \\ H_3 \end{bmatrix} \quad (1)$$

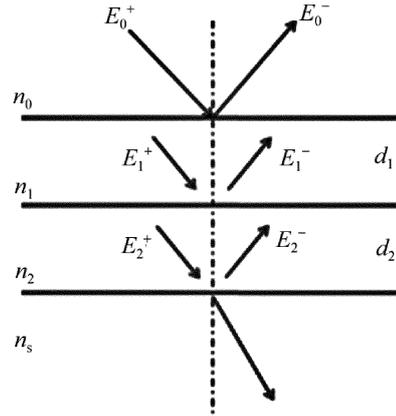


Fig. 2 Equivalent bi-layer mode of bimetallic film SPR sensor

式中, $\delta_i = \frac{2\pi}{\lambda} n_i d_i \cos\theta_i$ ($i = 1, 2$), θ_i 为第 i 层膜中的折射角, $\eta_i = n_i / \cos\theta_i$ 为入射光在薄膜中的导纳。

由于入射介质的等效导纳 $Y = H_0/E_0$, 并且 $H_3/E_3 = \eta_3$, 则:

$$E_0 \begin{bmatrix} 1 \\ Y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\delta_1 & i\sin\delta_1/\eta_1 \\ i\eta_1\sin\delta_1 & \cos\delta_1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \cos\delta_2 & i\sin\delta_2/\eta_1 \\ i\eta_2\sin\delta_2 & \cos\delta_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_3 \end{bmatrix} E_3 \quad (2)$$

因此,双层膜系的特征矩阵可以写成:

$$\begin{bmatrix} 1 \\ Y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\delta_1 & i\sin\delta_1/\eta_1 \\ i\eta_1\sin\delta_1 & \cos\delta_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\delta_2 & i\sin\delta_2/\eta_1 \\ i\eta_2\sin\delta_2 & \cos\delta_2 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} \quad (3)$$

式中, B 与 C 为表征薄膜系统光学特性的参量。

而整个薄膜系统对入射光波的能量反射率为:

$$R = \left| \frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 B + C} \right|^2 \quad (4)$$

式中, η_0 是入射介质的导纳。

另外,在角度调制情况下,若 θ_c 代表 SPR 传感器最低反射率对应的角度(称为共振角),则传感器的灵敏度 S_θ 通常定义为共振角的变化值 $\Delta\theta_c$ 与样品折射率的变化值 Δn_s 的比值,即:

$$S_\theta = \Delta\theta_c / \Delta n_s \quad (5)$$

2 理论模拟结果与分析

2.1 双金属层厚度的优化

反射谱共振峰棱镜型 SPR 传感器实现有效检测的前提条件是表面等离子体共振峰明显,即共振峰峰值反射率尽可能小,因此,本文中首先研究了不同金属厚度下,银-金双金属层 SPR 传感器共振角处的反射率 R_c ,如图 3 所示。其中银膜厚度 d_1 和金膜厚度 d_2 取

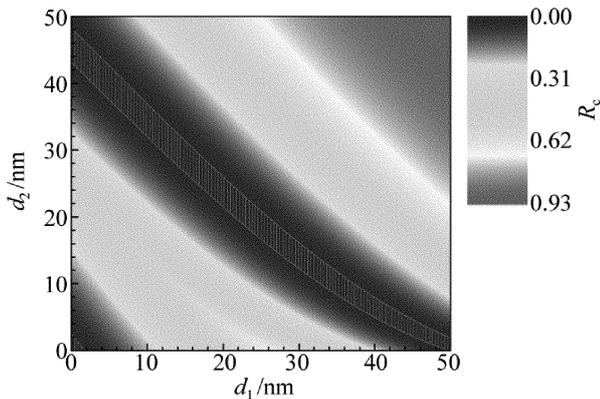


Fig. 3 Contour map of reflectivity R_c at resonance angle vs. silver-gold thickness

值范围均为 $0\text{nm} \sim 50\text{nm}$ 。在保证共振峰峰值尽可能低 ($R_c < 0.01$) 的前提下,银-金双金属层厚度取值存在一个范围,如图3中阴影部分所示,代表 $R_c < 0.01$ 的区域。

图4为满足 $R_c < 0.01$ 条件时,双金属层中金膜厚度取值带宽 Δd_2 随银膜厚度 d_1 的变化曲线以及双金属层中银膜厚度取值带宽 Δd_1 随金膜厚度 d_2 的变化曲线。由图可知, Δd_2 随银膜厚度 d_1 的增大而减小,而 Δd_1 随金膜厚度 d_2 的增大几乎保持不变。例如,当 d_1 从 0nm 增加到 40nm 时, Δd_2 从 5.1nm 减小到 2.9nm ; 而 d_2 从 0nm 增加到 40nm 时, Δd_1 始终维持在 4.5nm 左右。

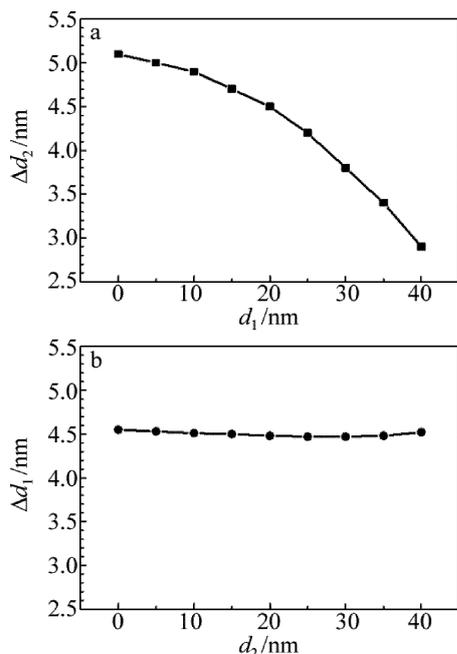


Fig. 4 a— thickness bandwidth of Au film Δd_2 vs. thickness of Ag film d_1 when $R_c < 0.01$ b— thickness bandwidth of Ag film Δd_1 vs. thickness of Au film d_2 when $R_c < 0.01$

2.2 双金属层 SPR 的灵敏度特性

为了研究银-金双金属层传感器的灵敏度特性,本文中计算出了该结构传感器灵敏度随银膜厚度 d_1 和

金膜厚度 d_2 变化的等高线图,如图5所示。其中 d_1 和 d_2 的取值范围与图3中一致,虚线框部分与图3阴影部分一致,代表 $R_c < 0.01$ 的薄膜厚度区域。

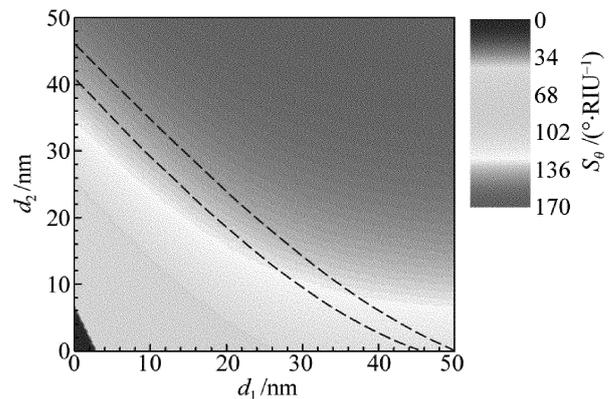


Fig. 5 Contour map of sensitivity S of bimetallic film SPR sensor vs. thicknesses of Ag and Au films ($d_1 - d_2$)

由图5可知,当双金属层 SPR 传感器中金属薄膜厚度变化时,传感器灵敏度变化范围为: $40^\circ/\text{RIU} \sim 170^\circ/\text{RIU}$ (这里用 $^\circ/\text{RIU}$ 作为灵敏度的单位,它表示在1个折射率变化单位内共振角的变化值)。由于共振角处反射率越高 SPR 传感器性能越差,因此,仅考虑满足 $R_c < 0.01$ 条件下传感器的灵敏度特性,即图5中虚线框区域。从图5虚线框区域可以看出,在同一银膜(或金膜)厚度下,传感器灵敏度随着金膜(或银膜)厚度的增加而升高 ($2^\circ/\text{RIU} \sim 5^\circ/\text{RIU}$),因此,可以通过选择 $R_c < 0.01$ 虚线框区域部分上边缘线对应的双金属膜厚度值,提高双金属层 SPR 传感器的灵敏度。

图6中给出了在样品折射率为 1.325 和 1.335 时,两种不同银-金薄膜厚度组合下双金属层 SPR 传感器的共振峰曲线。其中第1组银-金薄膜厚度组合为 $30\text{nm} \sim 14.1\text{nm}$ (双金属层结构 I),可实现共振角处反射率最小值。第2组取银膜厚度 30nm 时,图5中虚线框区域上边缘线对应的银-金厚度组合 $30\text{nm} \sim 16.1\text{nm}$ (双金属层结构 II)。当折射率改变时,共振角的变化值如表1所示。双金属层结构 I,当样品折射率从 1.325 变为 1.335 时,共振角从 70.0096° 变为了

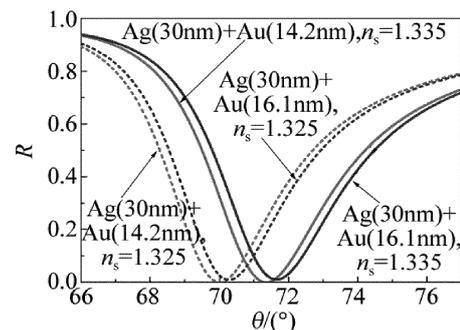


Fig. 6 Relationship between reflectivity of bimetallic film SPR sensors and θ with two different thickness combinations

Table 1 θ_c and S_θ of two configurations

configurations	$\theta_{c,1}/(^{\circ})$	$\theta_{c,2}/(^{\circ})$	$S_\theta/(^{\circ} \cdot \text{RIU}^{-1})$
bimetallic layer I ($d_1 = 30\text{nm}, d_2 = 14.1\text{nm}$)	70.0096	71.3538	134.4231
bimetallic layer II ($d_1 = 30\text{nm}, d_2 = 16.1\text{nm}$)	70.275	71.6538	137.8846

71.3538°,对应的灵敏度值为 134.4231°/RIU;双金属层结构 II,对应相同的样品折射率变化,共振角从 70.275°变为71.6538°,对应的灵敏度为 137.8846°/RIU。相比双金属层结构 I,双金属层结构 II的 SPR 传感器在保证共振峰反射率峰值小于 0.01 的前提下,通过适当提高金膜厚度,灵敏度提高了 3.4615°/RIU。由此可见,在保证传感器低共振角反射率特性的前提下,可通过适当提高金属薄膜的厚度来提高传感器的灵敏度。

3 结 论

在保证共振峰反射率 $R_c < 0.01$ 前提下,银-金双金属层 SPR 传感器的银膜和金膜厚度取值存在一定的取值范围,并且金膜厚度的取值范围随着传感器中银膜厚度的增大而减小,而银膜厚度的取值范围随传感器中金膜厚度的增大几乎保持不变;同时,双金属层 SPR 传感器的灵敏度随金属薄膜(金膜与银膜)厚度的增加而提高。因此,可通过适当提高双金属层 SPR 传感器中的金属薄膜的厚度来实现其灵敏度的优化。

参 考 文 献

- [1] NYLANDER C, BO L, LIND T. Gas detection by means of surface plasmon resonance[J]. *Sensors and Actuators*, 1982, 3(82): 79-88.
- [2] MALIC L, CUI B, VERES T, *et al.* Enhanced surface plasmon resonance imaging detection of DNA hybridization on periodic gold nanoparticles[J]. *Optics Letters*, 2007, 32(21): 3092-3094.
- [3] SHANKARAN D R, GOBI K V, MIURA N. Recent advancements in surface plasmon resonance immunosensors for detection of small molecules of biomedical, food and environmental interest[J]. *Sensors and Actuators: Chemical*, 2007, B121(1): 158-177.
- [4] HOMOLA J. Present and future of surface plasmon resonance biosensors[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2003, 377(3): 528-539.
- [5] GUPTA G, KONDOH J. Tuning and sensitivity enhancement of surface plasmon resonance sensor[J]. *Sensors and Actuators: Chemical*, 2007, B122(2): 381-388.
- [6] LECARUYER P, CANVA M, ROLLAND J. Metallic film optimization in a surface plasmon resonance biosensor by the extended Rouard method[J]. *Applied Optics*, 2007, 46(12): 2361-2369.
- [7] HOMOLA J, KOUDELA I, YEE S S. Surface plasmon resonance sensors based on diffraction gratings and prism couplers: sensitivity comparison[J]. *Sensors and Actuators: Chemical*, 1999, B54(1/2): 16-24.
- [8] ALLEYNE C J, KIRK A G, MCPHEDRAN R C, *et al.* Enhanced SPR sensitivity using periodic metallic structures[J]. *Optics Express*, 2007, 15(13): 8163-8169.
- [9] HU C. Surface plasmon resonance sensor based on diffraction grating with high sensitivity and high resolution [J]. *Optik—International Journal for Light and Electron Optics*, 2011, 122(21): 1881-1884.
- [10] SHUKLA S, SHARMA N K, SAJAL V. Sensitivity enhancement of a surface plasmon resonance based fiber optic sensor using ZnO thin film: a theoretical study [J]. *Sensors and Actuators: Chemical*, 2015, B206(23): 463-470.
- [11] BENKABOU F, CHIKHI M. Theoretical investigation of sensitivity enhancement in dielectric multilayer surface plasmon sensor [J]. *Physica Status Solidi: Applied Research*, 2014, A211(3): 700-704.
- [12] FU Y L, KONG L G, FU J, *et al.* Surface plasmon resonance optical sensor by using a Ag-SnO₂ thin film layer[J]. *Laser Technology*, 2007, 31(3): 250-252 (in Chinese).
- [13] LAHAV A, AUSLENDER M, ABDULHALIM I. Sensitivity enhancement of guided-wave surface-plasmon resonance sensors [J]. *Optics Letters*, 2008, 33(21): 2539-2541.
- [14] SHALABNEY A, ABDULHALIM I. Electromagnetic fields distribution in multilayer thin film structures and the origin of sensitivity enhancement in surface plasmon resonance sensors [J]. *Sensors and Actuators: Physical*, 2010, A159(1): 24-32.
- [15] WU S, HO H. Sensitivity improvement of the surface plasmon resonance optical sensor by using a gold-silver transducing layer [C]// *Proceedings of Electron Devices Meeting*. New York, USA: IEEE, 2002: 63-68.
- [16] ONG B H, YUAN X, TJIN S C, *et al.* Optimised film thickness for maximum evanescent field enhancement of a bimetallic film surface plasmon resonance biosensor[J]. *Sensors and Actuators: Chemical*, 2006, B114(2): 1028-1034.
- [17] YUAN X, ONG B, TAN Y, *et al.* Sensitivity-stability-optimized surface plasmon resonance sensing with double metal layers [J]. *Journal of Optics*, 2006, A8(11): 959-963.
- [18] CHEN Y, ZHENG R, ZHANG D, *et al.* Bimetallic chips for a surface plasmon resonance instrument [J]. *Applied Optics*, 2011, 50(3): 387-391.
- [19] KIM S. Nearly perfect absorption by bimetallic surface plasmonic crystal and its application as sensor [J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2014, 26(12): 1259-1262.