

文章编号: 0258-7025(2007)07-0972-05

不同波长下表面等离子体共振传感器的灵敏度

吕 强¹, 黄德修¹, 元秀华¹, 侯 睿²

(¹ 华中科技大学光电子科学与工程学院, 湖北 武汉 430074; ² 中南民族大学计算机科学学院, 湖北 武汉 430074)

摘要 依据玻璃、银和聚苯乙烯的折射率随波长变化而改变的性质, 分析了不同波长入射光条件下表面等离子体共振 (SPR) 传感器的探测灵敏度。根据得到的实验数据, 对玻璃、银和聚苯乙烯的折射率相对波长的变化进行了数据拟合, 将拟合的结果用于理论计算, 得到不同入射波长下表面等离子体共振传感器的探测灵敏度, 提出了不同灵敏度要求下入射波长的优化选取。为了验证理论计算的结果, 选取了波长为 568 nm 和 632.8 nm 的光源对样品进行了相关实验, 发现波长 632.8 nm 的入射光得到的样品表面形貌图相对波长为 568 nm 的入射光得到的分辨率高, 对细节的表现更加清晰。

关键词 传感器技术; 表面等离子体共振; 光学传感器; 数据拟合; 折射率; 入射波长

中图分类号 TN 253; TP 212 **文献标识码** A

Sensitivity of Surface Plasmon Resonance Sensor for Different Wavelengths

LÜ Qiang¹, HUANG De-xiu¹, YUAN Xiu-hua¹, HOU Rui²

¹ School of Optoelectronics Science and Engineering,

Huazhong University of Science & Technology, Wuhan, Hubei 430074, China

² School of Computer Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan, Hubei 430074, China

Abstract According to the refractive index change of glass, silver and polystyrene for different incident wavelengths, the sensitivity of surface plasmon resonance (SPR) sensor for different wavelengths were analyzed. The experimental data are used to fit the refractive index change of glass, silver and polystyrene with wavelength, and the SPR sensor sensitivity under different wavelengths was achieved by application of the fit result in theoretical calculation. The optimized wavelengths under different sensitivity requirement of SPR sensor were proposed. To prove the theoretical result, the light sources with wavelengths of 568 nm and 632.8 nm were applied to SPR sensor. The two light sources were used to achieve sample surface morphology, and the result was found that the detail of sample was better presented by the light source with wavelength of 632.8 nm than that with 568 nm wavelength.

Key words sensor technique; surface plasmon resonance; optical sensor; data fit; refractive index; incident wavelength

1 引 言

自 20 世纪 60 年代末出现了基于表面等离子体共振 (SPR) 技术的传感器以来^[1], 表面等离子体共振技术由于其具有的免标记、实时检测、灵敏度高、非破坏性、样品不需要纯化等特点, 在生物、化学、医疗及环境检测等领域中取得了长足进展^[2~5]。

典型的表面等离子体共振效应产生装置由棱镜、高反射率金属膜 (如金或银)、测试样品和空气四

种介质组成。当入射光在棱镜-金属膜界面发生全内反射时, 将产生隐失波。当满足一定条件时, 隐失波将激发金属表面的自由电子使之成为等离子体。而当入射光的入射角或波长为某一个适当值时, 表面等离子体与消失波的频率、波数相等, 此时两者将发生共振, 从而激发表面等离子体波, 入射光能量将被吸收, 反射光能量将下降且达到一个极小值, 出现共振峰。

收稿日期: 2006-11-06; 收到修改稿日期: 2007-03-12

基金项目: 武汉市科技攻关重大专项 (2003ABA128) 资助课题。

作者简介: 吕 强 (1975—), 男, 湖北人, 博士研究生, 主要研究表面等离子体共振传感器。E-mail: lqcoffee@yahoo.com.cn

导师简介: 黄德修 (1937—), 男, 湖南人, 教授, 博士生导师, 研究方向为光码分多址、光通信。

E-mail: dxhuang@mail.hust.edu.cn

本文主要讨论了棱镜、金属膜等的折射率随波长变化的关系,通过实验数据给出了相应的拟合公式,并将拟合公式用于理论计算,得到表面等离子体共振传感器灵敏度随波长变化的关系,最后通过实验对理论计算的结果进行了验证。

2 折射率与波长之间的关系

2.1 棱镜折射率与波长之间的关系

棱镜选用高折射率的 SF1 玻璃,波长范围为 440~720 nm,实验的数据来自于肖特(Schott)公司的玻璃产品目录。当波长单位为 nm 时,玻璃的折射率和波长之间的关系可以表示为

$$n_{\text{glass}}(\lambda) = 1.96 - 6.75 \times 10^{-4} \lambda + 4.58 \times 10^{-7} \lambda^2. \quad (1)$$

2.2 银膜介电常量与波长之间的关系

对于表面等离子体共振传感器来说,具有自由电子的物质是必不可少的,而目前大多选用金属金、银。银作为传感部件,是因为银膜相对金膜具有更高的灵敏度^[6]。在短波段,一般不把银看作自由电子型,因为电子能从 d 能带激发到导带的费米能级。吸收从约 3.0 eV 开始,也就是相应于波长 420 nm,这意味着比 420 nm 更短的波段存在着光的吸收,因而这些波长并不适于作表面等离子激发^[7]。

在金属表面,光的辐射能量会被吸收,能量的转换效率十分重要。通常情况下,分析金属的光学性质并不容易,但对于那些具有简单结构的金属(如金、银),利用德鲁德(Drude)理论可得到十分相符的结果。根据德鲁德理论,金属的光学性质由三个因素影响,分别是金属的等离子体频率、光频率及电子在金属内部的弛豫时间。对于金属来说,电子-声子碰撞跟金属内部的声子数量有关,不同波长的光对应金属的不同特性。

金属的折射率一般通过其介电常量表示,利用德鲁德模型,对于金属膜介电常量有

$$\epsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_c^2} + i \frac{\omega_p^2 \omega_c}{(\omega^2 + \omega_c^2) \omega} = \epsilon_1 + i \epsilon_2, \quad (2)$$

式中 ω 为光子频率, ω_c 为碰撞频率, ω_p 为等离子体频率, ϵ_1 和 ϵ_2 分别为介电常量的实部和虚部。在室温下,对于金属, ω_p 大约为 10^{16} Hz, ω_c 大约为 10^{14} Hz。

选取 450~760 nm 波段下银的介电常量的实验数据^[8],得到了银的介电常量的拟合公式,在波长以纳米为单位的情况下,银的介电常量的实部和虚部分别为

$$\epsilon_1(\lambda) = 6.07 \times 10^{-8} \lambda^3 - 1.75 \times 10^{-4} \lambda^2 + 7.64 \times 10^{-2} \lambda - 10.25, \quad (3)$$

$$\epsilon_2(\lambda) = -6.90 \times 10^{-9} \lambda^3 + 1.72 \times 10^{-5} \lambda^2 - 1.11 \times 10^{-2} \lambda + 2.42. \quad (4)$$

2.3 聚苯乙烯膜折射率与波长之间的关系

对于固定生物分子,聚苯乙烯能作为一种有效的基底。为了避免暴露的银膜特性影响生物样品的活性,可以在银膜表面覆盖一层聚苯乙烯膜。聚苯乙烯膜固定的步骤:首先在空气-水的界面上形成聚苯乙烯膜;接着利用朗缪尔-布罗基特(Langmuir-Blodgett(LB))技术将聚苯乙烯膜转移到银膜表面,通过扫描电子显微镜观察到银膜表面聚苯乙烯膜的覆盖率只有 70% 左右,不适合用来保护生物样品的活性,重复上述方法使最后的覆盖率达到 96%。

对于聚苯乙烯,当波长单位为纳米时,其折射率与波长的关系可以表示为^[9]

$$n_{\text{ps}}(\lambda) = 1.5725 + 3.1080 \times 10^3 / \lambda^2 + 3.4779 \times 10^8 / \lambda^4. \quad (5)$$

3 表面等离子体共振传感器在不同波长下的灵敏度

表面等离子体共振传感器的用途主要分为两个方面,一是样品性质发生改变,即样品的折射率发生改变时,通过观察特性曲线的变化得到样品折射率变化的数据;二是以一定的角度和波长入射,观察样品的表面形貌。在实验中,所用的入射光源波长分别为 568 nm 和 632.8 nm,棱镜采用高反射率的 SF1 玻璃,银膜的厚度为 46.71 nm,聚苯乙烯膜的厚度为 26.56 nm,样品选用掺有杂质的纯净水和植物软组织纤维。

3.1 共振角变化的灵敏度

样品性质发生改变,即样品的折射率发生改变时,观察到的特性曲线会发生变化。由于探测方式的不同,可以分为共振角变化、共振波长变化和反射光相位变化。由于探测共振角变化所需仪器相对简单,仅讨论不同波长下表面等离子体共振传感器共振角变化的灵敏度。

理论计算中样品的折射率范围取值为 1.30~1.40,实验中样品为纯净水,通过掺入不同的杂质来获得不同的折射率。图 1 为不同入射波长情况下表面等离子体共振传感器所测得的共振角,其中离散点代表实验所测得的数据,实线代表利用实验数据拟合后的共振角的变化曲线,虚线代表理论计算的

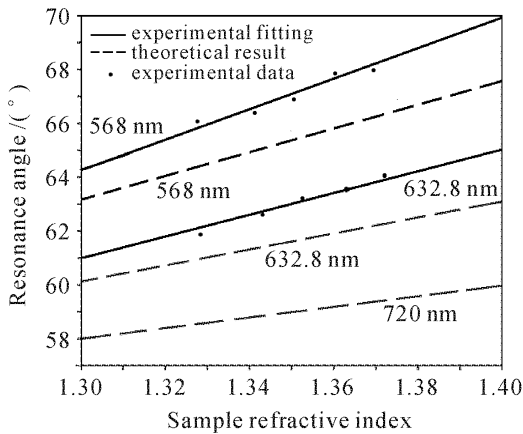


图 1 表面等离子体共振传感器所测得的共振角
Fig. 1 Measured resonance angle of SPR sensor

结果。

分析图 1, 可以发现随着入射光波长的增大, 共振角曲线的斜率变小, 即当样品折射率发生变化时, 入射光波长越大所得到的共振角变化幅度越小。因此, 为了提高表面等离子体共振传感器对样品折射率变化的灵敏度, 可以采用波长较小的入射光光源。

3.2 样品表面形貌的灵敏度

表面等离子体共振传感器用于探测样品表面形貌时, 一般以定角度和定波长入射, 最后通过 CCD 获得样品表面形貌图像。用于样品表面形貌探测的灵敏度主要涉及几个方面: 样品的性质发生变化时, 由于入射角一定, 因而反射光强度会发生改变, 必须考虑反射光强随样品折射率变化的关系; 表面等离子体共振传感器的横向分辨率, 即横向上能探测的最小距离也是表面等离子体共振传感器灵敏度的参数之一, 横向分辨率与表面等离子体波的传播长度成反比; 表面等离子体共振传感器的纵向探测深度, 即表面等离子体共振传感器能探测到的样品厚度。

在定入射角和入射波长时, 样品折射率的变化会导致探测到的反射光强发生改变, 必须考虑这两方面的关系, 即 dR/dn_{sample} 。图 2 是不同入射波长下反射光强随样品折射率变化的灵敏度。由图可见, 不同的样品折射率对应不同的灵敏度, 不同入射波长在特定的样品折射率变化范围对应不同的灵敏度。此时不能单纯定义波长的大小对灵敏度的影响, 只能通过实际所对应的不同样品和实验精度要求, 根据理论计算的结果来选取适合的入射波长。

对于表面等离子体共振传感器来说, 在棱镜-银膜界面切向方向上表面等离子体波是衰减波, 传播具有范围限制, 因此在传播方向上具有一个最大的分辨率。横向分辨率由表面等离子体波的传播长度

决定, 传播长度与金属膜厚度、聚苯乙烯膜厚度及入射角等因素有关。利用表面等离子体共振条件下反射率与入射角之间的关系曲线的半峰全宽 (FWHM) 可以计算传播长度^[10]

$$L = \{nk[\sin(\theta_0 + \theta_1) - \sin(\theta_0 - \theta_2)]\}^{-1}, \quad (6)$$

式中 k 为入射光波矢, θ_0 为表面等离子体共振角, θ_1 和 θ_2 分别为反射曲线半峰全宽的左半宽和右半宽, n 为棱镜的折射率。

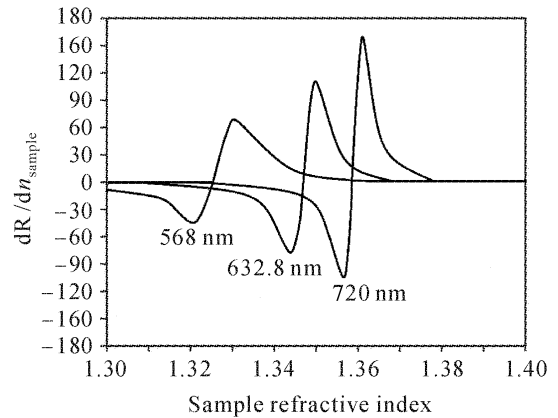


图 2 反射光强随样品折射率变化的灵敏度
Fig. 2 Sensitivity of reflected light intensity versus sample refractive index

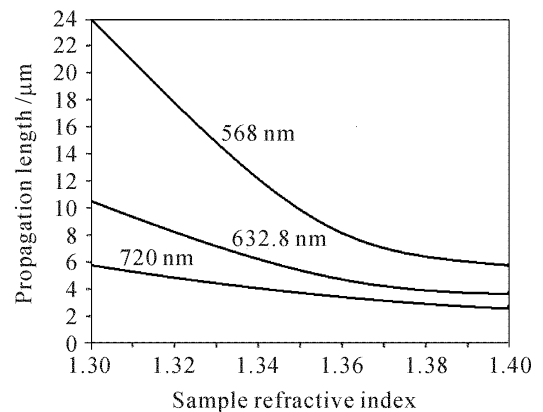


图 3 表面等离子体波的传播长度
Fig. 3 Propagation length of surface plasmon wave

图 3 为不同入射波长条件下表面等离子体波的传播长度, 波长越大所对应的传播长度越小, 由于传播长度与横向分辨率成反比, 因此为了获得更大的横向分辨率, 可采用波长较大的入射光光源。

在表面等离子体共振传感器的棱镜-银膜界面法线方向上, 表面等离子体波也是一个衰减波, 衰减波的传播长度决定了表面等离子体共振传感器探测样品的厚度, 称此传播长度为表面等离子体共振传感器的探测深度 δ_z , 可以表示为

$$\delta_z = \text{Im}[\sqrt{\epsilon + n\lambda/4\pi n^2}], \quad (7)$$

式中 ϵ 为银膜介电常量。

图 4 为不同波长下表面等离子体共振传感器的探测深度,可见随着波长的增大,探测深度也增大,因此可以选择波长较大的入射光光源。

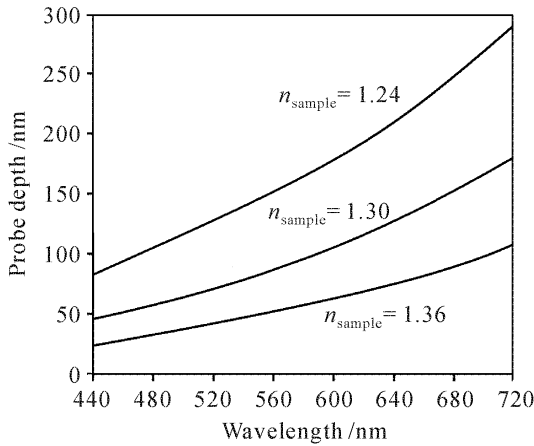


图 4 表面等离子体共振传感器的探测深度

Fig. 4 Probe depth of SPR sensor

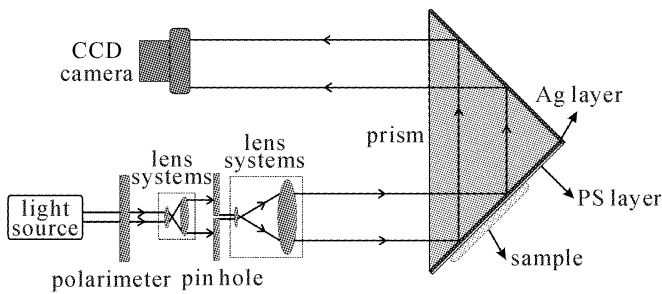


图 5 表面等离子体共振传感器的系统结构图

Fig. 5 Configuration of SPR sensor

3.3 样品的表面形貌图

图 5 为表面等离子体共振传感器用于样品图像探测的系统结构图。由光源出射的光经过偏振片后被一棱镜系统扩束,为了获得光强分布相对均匀的光,再利用针孔进行滤波。然后利用另一棱镜系统对光进行再次扩束,扩束的倍数根据样品的大小进行相应调节。扩束后的平行光入射到棱镜中,棱镜的一直角面覆有银膜和聚苯乙烯(PS)膜(作为表面等离子体共振传感器的传感芯片),另一直角面覆有 300 nm 以上的银膜(用于全反射),最后利用二维 CCD 接收,接收到的数据输入计算机进行处理。

由理论分析可以发现,入射光波长越大,表面等离子体共振传感器的横向分辨率和探测深度越大。为了验证理论结果,可利用波长分别为 568 nm 和 632.8 nm 的入射光进行实验,样品为植物软组织纤维。图 6 为两种入射光波长下所得到的样品表面形貌图,可知图 6(a)对样品细节的重现更加清晰,图 6(b)虽能反应样品的总体结构图,但衬比度低,细节表现模糊。如果需要对样品其中的部分区域进行观

测,利用波长为 568 nm 的入射光则可能无法得到高衬比度的图像。利用波长为 632.8 nm 的入射光得到的样品表面形貌图相对波长为 568 nm 的入射光得到的分辨率高,对细节的表现更加清晰。

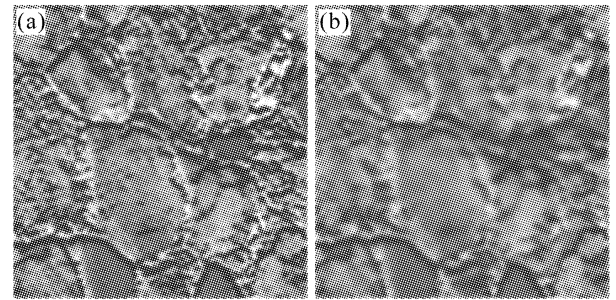


图 6 不同波长的入射光得到的样品表面形貌图

Fig. 6 Surface morphology of sample for incident light

with different wavelengths

(a) 632.8 nm; (b) 568 nm

4 结 论

对等离子体共振传感器选取不同的入射波长会得到不同的探测灵敏度。对于角度探测的方式,为了提高等离子体共振传感器对样品折射率变化的灵敏度,可采用波长较小的入射光。当等离子体共振传感器用于样品表面形貌探测时,利用波长较大的入射光得到的样品表面形貌图相对波长较小的入射光的分辨率高,对细节的表现更加清晰。在实际应用中,棱镜的选取、银膜的厚度、聚苯乙烯膜厚度的选取都会影响等离子体共振传感器的探测灵敏度。因此,针对不同的实验样品和实验要求,可先通过理论计算来综合考虑各个方面,得到适合的各个参数,并以此作为实验的设计依据。

参 考 文 献

- 1 A. Otto. Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection [J]. *Z. Physik*, 1968, **216**:398~410
- 2 Benno Rothenhäusler, Wolfgang Knoll. Surface-plasmon microscopy [J]. *Nature*, 1988, **332**(6165):615~617
- 3 Qiu Hao, Liang Dakai, Zhang Huanchun *et al.*. Research on the surface plasmon resonance fiber optical sensor for cure monitoring [J]. *Chinese J. Lasers*, 2002, **A29**(6):545~549
- 4 邱 浩,梁大开,张焕春 等. 光纤表面等离子体波传感器用于固化监测的研究[J]. *中国激光*, 2002, **A29**(6):545~549
- 4 Zeng Jie, Liang Dakai, Cao Zhenxin. Study on a novel optical fiber temperature sensor based on surface plasmon resonance [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(7):838~842
- 5 曾 捷,梁大开,曹振新. 光纤表面等离子体波共振温度传感器的研究[J]. *中国激光*, 2004, **31**(7):838~842
- 5 Li Ying, Zhong Jingang, Zhang Yonglin. Fingerprint image acquisition based on surface plasmon resonance imaging [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(8):1143~1147
- 李 莹,钟金钢,张永林. 基于表面等离子体共振成像的指纹采集[J]. *中国激光*, 2006, **33**(8):1143~1147

- 6 J. Homola. On the sensitivity of surface plasmon resonance sensors with spectral interrogation [J]. *Sensors and Actuators B*, 1997, **41**(1-3):207~211
- 7 D. D. Nolte. Optical scattering and absorption by metal nanoclusters in GaAs [J]. *J. Appl. Phys.*, 1994, **76**(6):3740~3745
- 8 M. A. Ordal, L. L. Long, R. J. Bell *et al.*. Optical prosperities of the metals Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, and W in the infrared and far infrared [J]. *Appl. Opt.*, 1983, **22**(7):1099~1120
- 9 Xiaoyan Ma, Jun Q. Lu, R. Scott Brock *et al.*. Determination of complex refractive index of polystyrene microspheres from 370 to 1610 nm [J]. *Phys. Med. Biol.*, 2003, **48**:4165~4172
- 10 N. Kroo, W. Krieger, Z. Lenkefi *et al.*. A new optical method for investigation of thin metal films [J]. *Surface Science B*, 1995, **331-333**:1305~1309

第十八届全国激光学术会议第二轮通知

中国光学学会与中国电子学会联合主办的第十八届全国激光学术会议,定于2007年8月14~17日在黑龙江哈尔滨举行。本次会议将为我国激光与光电子新老学者提供探讨新思想、新概念、新技术的平台,促进学术领域的科技创新和科技成果转化。会议将邀请11位院士和专家作大会邀请报告,各分会设立高水平的邀请报告。欢迎积极投稿,踊跃参加。欢迎各公司、企事业单位刊登广告、到会展示科技成果产品和发布信息。同时欢迎没有报告的专家、学者参会。

会议时间:2007年8月14~17日,2007年8月13日报到

会议地点:中国·黑龙江·哈尔滨·哈尔滨工业大学

主办单位:中国光学学会、中国电子学会

承办单位:哈尔滨工业大学 可调谐激光技术国家级重点实验室 黑龙江省光学学会

协办单位:中国科学院上海光学精密机械研究所,长春光学精密机械与物理研究所光电对抗部,清华大学光子与电子技术研究中心,华中科技大学激光技术国家级重点实验室,华北光电技术研究所固体激光技术国家级重点实验室,长春理工大学高功率半导体激光技术国家级重点实验室,医学光电科学与技术教育部重点实验室 福建师范大学激光与光电子技术研究所,华南师范大学信息光电子科技学院 激光生命科学教育部重点实验室,哈尔滨工程大学理学院,黑龙江大学电子工程学院,中国航天科工集团第8358所,国家863计划802专题、804专题

名誉主席:周炳琨院士

会议主席:范滇元院士、周寿桓院士

会议副主席:姚建铨院士、彭堃堃院士、王树国教授、朱健强研究员、王骥教授

秘书长:陈德应教授

会议注册费及相关事项:

会务费:800元/人,学生600元/人(均不含住宿费)

会议将组织与会人员于8月17日参观哈尔滨工业大学可调谐激光技术国家级重点实验室等哈工大相关实验室。

注:会议主题、征稿范围及征文要求详见第一轮通知书或登陆网站:<http://Laser2007.hit.edu.cn>,论文摘要截止时间:2007年6月15日

会议秘书组联系人及联系电话:

陈德应 0451-86402837,何伟明 0451-86412710-214,

程元丽 0451-86402920,王春晖 0451-86402910,王瑞环 0451-86413164

传真:0451-86413164,E-mail:Laser2007@hit.edu.cn,会议网址:www.Laser2007.hit.edu.cn

地址:黑龙江哈尔滨南岗区一匡街2号哈工大科学园3031信箱(王瑞环收),邮编:150001

中国光学学会激光专业委员会
中国电子学会量子电子学与光电子学分会
哈尔滨工业大学
可调谐激光技术国家级重点实验室
哈尔滨工业大学光电子技术研究所(代章)
黑龙江省光学学会

二〇〇七年五月三十日