

# 对膜厚不敏感的光谱表面等离子体共振传感器

刘 乐<sup>1</sup> 刘智毅<sup>2</sup> 陈相亮<sup>2</sup> 马绥华<sup>2</sup> 杜 婵<sup>2</sup> 何永红<sup>2\*</sup> 郭继华<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>清华大学深圳研究生院绿色化学电源实验室, 广东 深圳 518055)  
(<sup>2</sup>清华大学深圳研究生院光学成像与检测实验室, 广东 深圳 518055)

**摘要** 表面等离子体共振(SPR)传感技术具有很高的折射率分辨率。但是其折射率分辨率对金属膜厚度非常敏感,影响了 SPR 传感器的适用性。使用一种叫做“偏振干涉”的技术,来减小光谱型 SPR 传感器的折射率对金膜厚度的敏感性。实验结果表面,偏振干涉能够降低 SPR 光谱的最小值,提高使用非最佳金属膜的 SPR 传感器的折射率分辨率。金膜厚度在 28.16~54.38 nm 范围内变化时,系统的折射率分辨率达到  $3.9 \times 10^{-7} \sim 8.1 \times 10^{-7}$  RIU (折射率单位)。

**关键词** 光谱学;表面等离子体共振;金属膜厚;偏振干涉;光谱型

**中图分类号** O433.1 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201138.s114004

## Spectral Surface Plasmon Resonance Sensor Insensitive to the Thickness of Metal Films

Liu Le<sup>1</sup> Liu Zhiyi<sup>2</sup> Chen Xiangliang<sup>2</sup> Ma Suihua<sup>2</sup> Du Chan<sup>2</sup> He Yonghong<sup>2</sup> Guo Jihua<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Advanced Power Source, Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen, Guangdong 518055, China

<sup>2</sup>Laboratory of Optical Imaging and Sensing, Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen, Guangdong 518055, China

**Abstract** Surface plasmon resonance (SPR) sensing technique has a very high refractive-index (RI) resolution. However, this RI resolution is very sensitive to the thickness of metal films, deteriorating the adaptability of SPR sensors. The sensitivity of RI resolution of a spectral SPR sensor to the thickness of metal films is reduced by a technique called "polarization interferometry (PI)". That the PI technique could reduce the minimum of the SPR spectrum is experimentally demonstrated, and the RI resolution of the sensors with non-optimal metal films is improved. RI resolution ranging from  $3.9 \times 10^{-7}$  to  $8.1 \times 10^{-7}$  refractive index unit (RIU) is achieved with the thickness of the Au film ranging from 28.16 to 54.38 nm.

**Key words** spectroscopy; surface plasmon resonance; film thickness; polarization interferometry; spectral

**OCIS codes** 240.6680; 300.6490

## 1 引 言

表面等离子体共振技术(SPR)是一种高灵敏度的光学传感技术,目前已经广泛应用于生物、化学和环境等许多领域<sup>[1~3]</sup>。

SPR 传感器按照原理可以分为强度型、相位型、光谱型和角度谱型<sup>[2]</sup>。其中强度型 SPR 传感器

的折射率分辨率较低[一般不优于  $10^{-6}$  折射率单位 (RIU)<sup>[3,4]</sup>];相位型 SPR 传感器的折射率分辨率较高(最高达到  $10^{-8}$  RIU<sup>[5]</sup>),但是受金属膜厚等因素影响严重,且动态范围很小。光谱型和角度谱型 SPR 传感器,统称为谱型 SPR 传感器,因为同时具有较高的折射率分辨率( $10^{-7}$  RIU 量级<sup>[6,7]</sup>)和远大

**收稿日期**: 2011-07-15; **收到修改稿日期**: 2011-09-01

**基金项目**: 国家 863 计划(2006AA06Z402)、国家自然科学基金(30770592,61040067,20973099)和广东省自然科学基金(8451805702001624)资助课题。

**作者简介**: 刘 乐(1980—),男,博士,主要从事光学检测方面的研究。E-mail: bruceliu828@gmail.com

\* **通信联系人**。E-mail: heyh@sz.tsinghua.edu.cn

于相位型的动态范围<sup>[7]</sup>而被广泛采用。本小组已经提出了一种光谱型 SPR 传感器,能够高通量地检测二维折射率分布信息<sup>[8,9]</sup>。

光谱型 SPR 传感器,通过测量 SPR 光谱(或角度谱)曲线中 SPR 凹陷的最小值对应的波长(或角度)来测量折射率的变化。而光谱型 SPR 传感器中的主要噪声是同光强的平方根成正比的<sup>[2]</sup>。因此,为了提高折射率分辨率,即更精确地测量 SPR 谱线的最小值位置,需要 SPR 谱线中的凹陷具有更小的最小值和更窄的宽度。

理论上,存在最佳厚度的金属膜使 SPR 谱线的最小值为零。但是,由于镀膜的误差和不均匀性,实际上的 SPR 谱线最小值往往不为零。而且,在生物和化学传感应用中,需要在金属膜上添加一层能够吸附被测物的功能膜。而这层功能膜的厚度和折射率往往并不能精确地确定,因此很难把金属膜预设成最佳厚度。于是,大于零的 SPR 谱线最小值带来了更大的噪声,增大了精确测量 SPR 最小值位置的难度,降低了系统的折射率分辨率。此前已经有利用 SPR 发生时 p 光和 s 光相位差来降低 SPR 谱线最小值的方法<sup>[10]</sup>,本小组也提出了一种利用这种方法的角度谱型 SPR 传感器<sup>[7]</sup>,并把这种方法叫做“偏振干涉”。但是还没有系统研究这种方法应用于光谱型 SPR 传感器的报道。

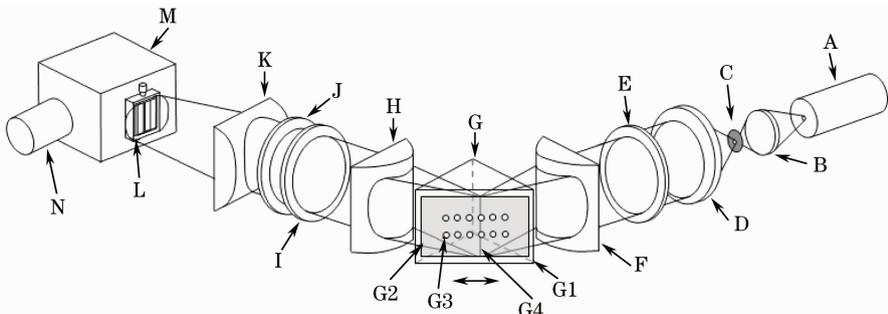
本文将把偏振干涉技术应用于本小组此前提出的光谱型 SPR 传感器<sup>[8]</sup>,实验研究了不同金属膜厚度下的 SPR 传感器的性能,以及偏振干涉对降低光

谱型 SPR 传感器对金属膜厚度敏感性的作用。

## 2 实验方案

### 2.1 实验装置

实验方案是在本小组此前提出的并行扫描光谱 SPR 成像方法<sup>[8]</sup>的基础上加入偏振干涉技术。装置示意图如图 1 所示。白光光源 A(卤钨灯)发出的光经过物镜 B 聚焦在一个小孔 C 上,形成一个白光点光源。白光点光源发出的光被一个凸透镜 D 准直成平行光,经过偏振片 E 变为线偏振光,再经过柱透镜 F(对称轴竖直的柱面凸透镜),使其在水平方向会聚。这样光照到 SPR 激发装置 G 时,近似形成了一个线形光斑。SPR 激发装置采用 Kretschmann 全反射模型<sup>[2]</sup>:一块棱镜(G1)的斜面上镀了几十纳米厚的金膜(G2),金膜外为被测平面,上可以布置被测物(G3)。入射的线形光斑(G4)会聚在金膜上。整个 SPR 激发装置可以沿着如图 1 所示与其斜面平行,与线形光斑垂直的方向一维移动。SPR 激发装置发出的反射光首先经过柱透镜 H(同柱透镜 F,为对称轴竖直的柱面凸透镜),再次变为平行光,然后再依次经过一个宽谱  $\lambda/4$  波片(I,快轴同水平方向夹角  $45^\circ$ )和偏振片 J。此后,光束再经过柱透镜 K(对称轴水平的柱面凸透镜),然后进入一台光栅光谱仪 M 的入射狭缝 L。进入狭缝的光束在光谱仪内部分光后,被置于光谱仪出口的面阵 CCD 相机 N 接收。面阵 CCD 把接收的光转换为二维图像,传输到计算机中。



A: halogen lamp; B: objective; C: pinhole; D: achromatic convex lens; E: polarizer; F: cylindrical convex lens; G: SPR module (G<sub>1</sub>: prism; G<sub>2</sub>: gold film; G<sub>3</sub>: analyte; G<sub>4</sub>: line-shaped beam); H: cylindrical convex lens; I: quarter-wave plate; J: polarizer; K: cylindrical convex lens; L: slit; M: grating spectrometer; N: CCD camera

图 1 基于偏振干涉术的并行扫描光谱 SPR 成像装置示意图

Fig. 1 Schematic of a polarization interferometry based parallel scan spectral surface plasmon resonance (SPR) imaging sensor

这套装置中,除去光路中实现“偏振干涉”技术的  $\lambda/4$  波片 I 和偏振片 J, CCD 拍摄的一幅图像,在修正系统的光谱响应后,图像的每一行都是 SPR 激发装置的金膜上被线形光斑照明的区域上一点的

SPR 光谱,不同行代表被照明的一维区域的不同点的 SPR 光谱。在本小组此前发表的工作中,这套装置还可以通过机械的一维扫描,得到二维区域的 SPR 光谱信息<sup>[8]</sup>。由于重点在金属膜厚度和偏振

干涉对 SPR 传感器的影响,因此这套装置没有进行扫描,而是作为一维光谱型 SPR 传感器来使用。

## 2.2 不同厚度的金膜

为了研究金膜厚度对谱型 SPR 传感器的影响,自行镀制了不同厚度的金膜。使用的镀膜机是在沈阳世昂真空技术有限公司定制的磁控溅射真空镀膜机。镀制金膜的厚度根据镀膜时间的来控制,分别镀制了镀膜时间为 70、80、90、100、110、120、130 s 的金膜。这些金膜送往同济大学物理系使用 X 射线衍射仪(XRD)测量,结果如图 2 所示,其厚度分别为 28.16、33.22、36.71、42.87、47.36、50.10、54.38 nm。

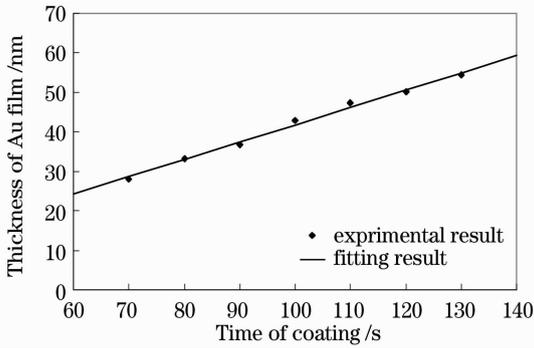


图 2 金膜厚度和镀膜时间的关系

Fig. 2 Dependence of the thickness of Au film on the time of coating

## 2.3 偏振干涉技术

偏振干涉技术由入射光路中的偏振片 E 和出射光路中的  $\lambda/4$  波片 I 和偏振片 J 提供。偏振干涉

技术的具体理论分析过程可参考文献[7],简单来讲,偏振干涉就是通过利用 SPR 发生时 p 光和 s 光这两个偏振分量的强度和相位的差别,以 s 光为基准,重新生成一个最小值为零的 SPR 光谱或角度谱曲线,以提高折射率分辨率的方法。理论分析表明,偏振干涉对 SPR 光谱曲线的作用又根据金属膜厚度的不同而不同。图 3(a)~(c)分别为理论计算得出的在金属膜厚度小于、等于和大于最佳厚度的情况下,偏振干涉技术对 SPR 光谱曲线的作用。由图 3 首先可以看出,偏振干涉不仅能把 SPR 光谱曲线在原来最小值位置(该位置的波长称为 SPR 波长)调为零,而且能够在附近的任意位置调为零。由于原始 SPR 波长曲线对称性良好,因此在 SPR 波长左右位置使用偏振干涉技术后的 SPR 光谱曲线都略微展宽,不利于最小值位置的测量,因此可以推断在 SPR 波长处使用偏振干涉(即图 3 中的 PI1)能够获得更高的折射率分辨率。其次,可以看出,对于不同厚度的金膜,偏振干涉的作用是不同的。对于厚度小于最佳的金膜,偏振干涉能够降低最小值,并且几乎不改变谱线中凹陷的宽高比。但是对于已经是最佳厚度的金膜和厚膜,偏振干涉在降低最小值的同时,光强变弱,在相同的曝光时间下会降低 SPR 凹陷的宽高比。对此,采用调整 CCD 的曝光时间,使各个 SPR 光谱曲线充分利用 CCD 的动态范围。这样能够改善偏振干涉对凹陷宽高比的影响,但是可以预测,偏振干涉对折射率分辨率的改善,薄膜要比厚膜更明显。

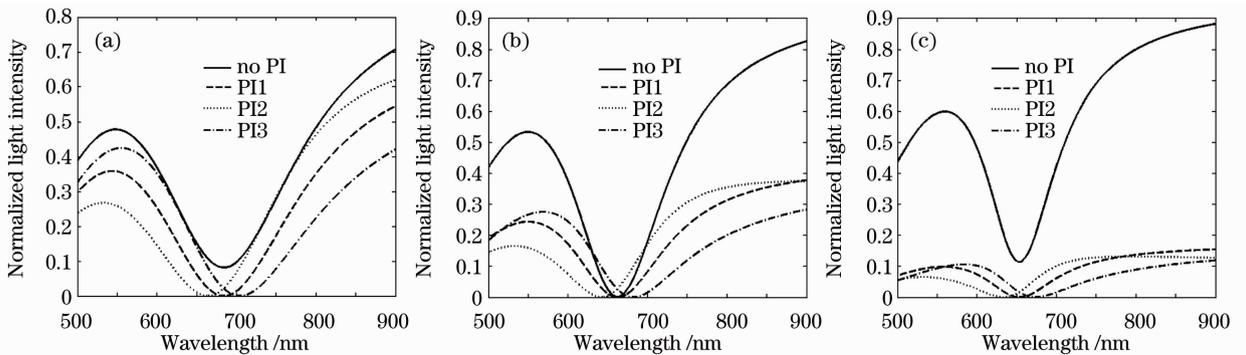


图 3 偏振干涉对 SPR 光谱曲线的作用(理论结果)。金膜厚度小于(a)、等于(b)、大于(c)最佳膜厚

Fig. 3 Effect of polarization interference on the SPR spectra (theoretical result). The Au film is (a) Thinner than optimum, (b) equal to optimum (c) thicker than optimum

## 3 结果与讨论

首先,使用 2.1 中介绍的装置,以空气为被测物,对不同厚度金膜的 SPR 光谱曲线进行了测量。结果如图 4 所示,存在最佳金膜厚度(图中的

42.87 nm)使 SPR 光谱曲线的最小值最小(由于镀膜均匀性等原因不为零);金膜越薄时,SPR 曲线最小值越大,而且谱线更宽;金膜越厚时,最小值越大,但是谱线更窄。由此,可以预测 SPR 传感器的折射

率分辨率在最佳膜厚(42.87 nm)时最好,金膜厚度越偏离这一厚度则越差,且薄膜要比厚膜差。

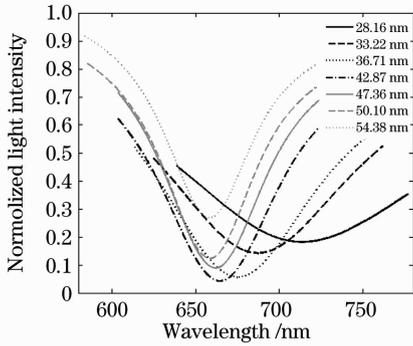


图 4 七种不同厚度金膜的 SPR 光谱曲线

Fig. 4 SPR spectra of Au films of seven different thicknesses

接下来,对这 7 种不同厚度的金膜在不同波长位置应用偏振干涉技术,所得的结果如图 5 所示。其中 no PI 是没有偏振干涉的 SPR 光谱曲线,PI1、PI2、PI3 分别是在原来最小值位置及其左边和右边应用偏振干涉技术得到的 SPR 光谱曲线。从图 5 的结果可以看出,同在第 2.3 节中的理论分析结果相符:对于厚度小于最佳的金膜,偏振干涉能够降低最小值,并且几乎不改变谱线中凹陷的宽高比。但是对于已经是或者厚于最佳厚度的金膜,偏振干涉在降低最小值的同时,会减弱光强。且在原来最小值位置(即 SPR 波长处)使用偏振干涉技术得到的 SPR 光谱曲线的宽度比在其他位置窄。由此可以预测在原来位置使用偏振干涉(图 5 中 PI1)的折射率分辨率最好,且薄膜的折射率分辨率的改善程度要优于厚膜。

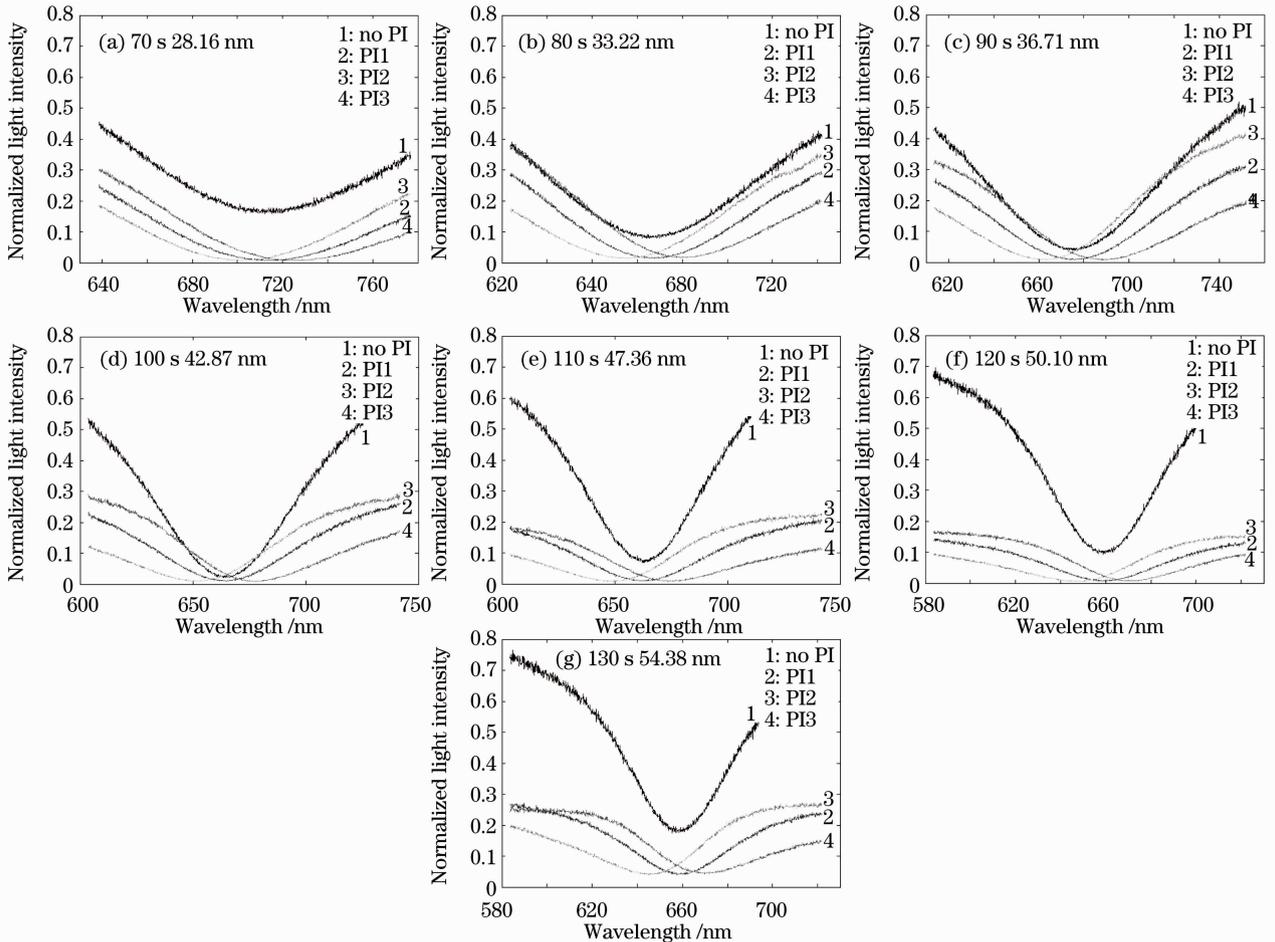


图 5 偏振干涉对不同膜厚全膜的 SPR 光谱曲线的作用

Fig. 5 Effect of polarization interferometry technique on the SPR spectra of Au film of different thicknesses

最后,测量了各种不同情况下的系统的折射率分辨率,分别在 7 种金膜厚度、4 种有无偏振干涉的情况下,测量了系统的稳定性。使用空气作为被测物,CCD 相邻 5 行光谱做平均、5 幅相邻的图像平均

来降低噪声,通过多项式拟合计算最小值位置,1000 次重复测量得到最小值的测量误差。采用本小组此前发表的系统的灵敏度<sup>[8]</sup>,计算得出各种情况下系统的折射率分辨率如图 6 所示。

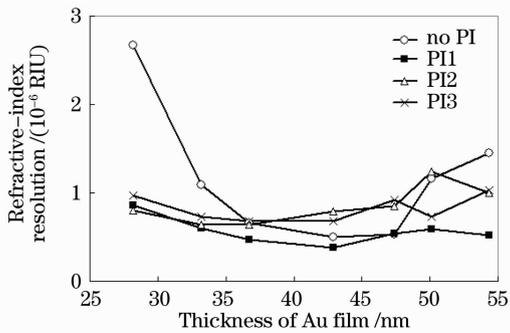


图 6 7 种不同厚度金膜、不同偏振干涉条件下的 SPR 系统折射率分辨率

Fig. 6 Refractive-index resolution of SPR system for Au film of seven different thicknesses and different PI situations

从图 6 可以看出,同之前预测的结果相符:没有偏振干涉时,最佳厚度的金膜(42.87 nm)的折射率分辨率最好,为  $5.0 \times 10^{-7}$  RIU。但是金膜越偏离这一厚度,折射率越差。其中薄膜更差,最薄的厚度(28.16 nm)的折射率分辨率为  $2.7 \times 10^{-6}$  RIU,为最佳厚度时的 5.4 倍。使用偏振干涉后,尤其是在原来最小值位置使用偏振干涉(图 6 中 PI1),折射率分辨率有了明显改善,最差值( $8.1 \times 10^{-7}$  RIU)是最佳值( $3.9 \times 10^{-7}$  RIU)的 2.1 倍。因此,可以说偏振干涉使本 SPR 传感器对金属膜厚的敏感性降低了 61%。

综上所述,实验证明了偏振干涉技术能够改善光谱型 SPR 传感器的折射率分辨率对金膜厚度的敏感性,金膜厚度在 28.16~54.38 nm 范围内变化时,得到  $3.9 \times 10^{-7} \sim 8.1 \times 10^{-7}$  RIU 的折射率分辨率。

## 4 结 论

使用偏振干涉技术来提高光谱型 SPR 传感器的折射率分辨率,并且改善折射率分辨率对金膜厚

度的敏感性。金膜厚度在 28.16~54.38 nm 范围内变化时,系统的折射率分辨率达到  $3.9 \times 10^{-7} \sim 8.1 \times 10^{-7}$  RIU。偏振干涉使本 SPR 传感器对金属膜厚的敏感性降低了 61%。这种方法能够增加 SPR 传感器的实用性,从而进一步推进 SPR 技术的产业化。

## 参 考 文 献

- 1 R. B. M. Schasfoort, A. J. Tudos, (Eds.), Handbook of Surface Plasmon Resonance [M]. London: Royal Society of Chemistry, 2008
- 2 J. Homola, M. Piliarik, In: Homola J., (Ed.) Surface Plasmon Resonance Based Sensors[M]. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 2006
- 3 J. Homola, S. S. Yee, G. Gauglitz. Surface plasmon resonance sensors; review[J]. *Sens. Acutators. B*, 1999, **54**(1-2): 3~15
- 4 B. Sepulveda, A. Calle, L. M. Lechuga *et al.*. Highly sensitive detection of biomolecules with the magneto-optic surface-plasmon-resonance sensor[J]. *Opt. Lett.*, 2006, **31**(8): 1085~1087
- 5 S. Y. Wu, H. P. Ho, W. C. Law *et al.*. Highly sensitive differential phase-sensitive surface plasmon resonance biosensor based on the Mach-Zehnder configuration[J]. *Opt. Lett.*, 2004, **29**(20): 2378~2380
- 6 G. G. Nenninger, M. Piliarik, J. Homola. Data analysis for optical sensors based on spectroscopy of surface plasmons[J]. *Measur. Sci. Technol.*, 2002, **13**(12): 2038~2046
- 7 Liu Le, Ma Suihua, Ji Yanhong *et al.*. A two-dimensional polarization interferometry based parallel scan angular surface plasmon resonance biosensor [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2011, **82**(2): 023109
- 8 Liu Le, He Yonghong, Zhang Ying *et al.*. Parallel scan spectral surface plasmon resonance imaging [J]. *Appl. Opt.*, 2008, **47**(30): 5616~5621
- 9 Liu Le, He Yonghong, Ma Suihua *et al.*. A novel spectral surface plasmon resonance 2-D sensing technique and its applications in DNA arrays[J]. *Spectros. & Spectral Anal.*, 2010, **30**(1): 154~158
- 刘 乐, 何永红, 马绥华 等. 一种新型光谱表面等离子体共振二维探测方法在 DNA 微阵列中的应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, **30**(1): 154~158
- 10 A. V. Kabashin, V. E. Kochergin, A. A. Beloglazov *et al.*. Phase-polarisation contrast for surface plasmon resonance biosensors[J]. *Biosen. Bioelec.*, 1998, **13**(12): 1263~1269

栏目编辑:殷建芳