

光纤表面等离子体共振传感灵敏度提高研究进展

马金英^{1,2,3*}, 刘铁根^{1,2,3**}, 江俊峰^{1,2,3}, 刘琨^{1,2,3}, 王双^{1,2,3}, 张焰^{1,2,3}, 井建迎^{1,2,3}

¹天津大学精密仪器与光电子工程学院, 天津 300072;

²天津大学光电信息技术教育部重点实验室, 天津 300072;

³天津大学光纤传感研究所, 天津 300072

摘要 光纤表面等离子体共振传感器是一类新型光纤传感器,具有灵敏度高、免标记等优点,在化学、生物、环境以及医药等领域展现出广阔的应用前景。伴随着光纤表面等离子体共振传感器在生物化学传感领域的广泛应用,传统标准光纤表面等离子体共振传感器的灵敏度已经难以满足实际应用对检测精度的要求。因此,如何提高传感灵敏度是近年来这一研究领域的热点问题之一。主要介绍了光纤表面等离子体共振传感器灵敏度提高方法的研究进展,并对相关应用进行了探讨。

关键词 光纤光学; 光纤传感; 表面等离子体共振; 灵敏度提高; 折射率

中图分类号 TN253

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202148.1906002

1 引言

伴随着现代信息产业的不断发展,计算机技术、通信技术和传感器技术在其中分别承担了“大脑”、“神经”和“感官”的角色。其中,传感器技术作为“感觉器官”,是人类五官的延伸,承担了获取信息的职责,已经深度渗透到了人类社会生产生活的各个领域,发挥着至关重要的作用。随着光纤技术的快速发展,以及光纤通信和光电技术的不断变革,光纤传感器作为一种重要的传感器类型,已逐渐成为目前应用最广、发展最快的新兴方向之一。光纤传感器不仅拥有体积小、质量轻、成本低、灵敏度高等优势,还具有抗电磁干扰、耐腐蚀、电绝缘、安全、可进行多参量测量、可嵌入(物体)、可实现远程监控、易于组成网络等特点。目前,光纤传感器已被广泛应用于国民生产生活的各个方面,具有巨大的应用优势和广阔的发展前景。

光纤表面等离子体共振(SPR)传感器是在光纤技术和传感器技术基础上发展起来的一类新型光纤传感器,具有光纤传感器所固有的优点,以及 SPR 传感器所具有的检测灵敏度高、免标记等优点,目前

已经被应用于物理参量测量、化学物质检测以及生物量检测等。光纤 SPR 传感器的出现,弥补了传统电化学传感器在物质检测方面的不足,在化学、生物、环境、医药以及食品安全等领域展现出广阔的应用前景。

随着光纤 SPR 传感技术的蓬勃发展,国内外相关学者在光纤 SPR 传感器的结构^[1-3]、光纤基底及膜层材料^[4]、生物传感检测^[5]等方面均进行了综述。目前,尚未有关于光纤 SPR 传感灵敏度提高的综述报道,尽管棱镜型的相关方法可以借鉴^[6],但由于二者的本质不同,难以全面梳理相关传感灵敏度提高技术。本文在相关文献调研的基础之上,专门针对光纤 SPR 传感灵敏度提高技术开展综述研究,从光纤基底结构、膜层结构、膜层材料等方面综述了相关灵敏度提高方法,并对未来的发展方向进行了展望。

2 光纤 SPR 传感技术

2.1 SPR 现象

光由光密介质射向光疏介质,当入射角大于临界角时,其会在交界面上发生全反射。此时,大部分光波会被反射回光密介质,还有一小部分光波(即倏逝

收稿日期: 2021-07-21; 修回日期: 2021-08-07; 录用日期: 2021-08-17

基金项目: 国家自然科学基金(61922061)、国家重大科学仪器设备开发专项(2013YQ030915)

通信作者: *majinying@tju.edu.cn; **tgliu@tju.edu.cn

波)能沿着交界面传播,其振幅在垂直界面方向会以指数形式衰减。当入射光波到达金属层与介质层的交界面时,光波在发生全反射的同时也会以倏逝波的形式进入金属层中。如果入射到金属层的倏逝波满足其表面等离子体波的共振条件,则会发生 SPR 现象^[7],满足共振条件的那部分光波能量将转化为表面等离子体波的振荡能量。当连续的金属膜层变为金属纳米颗粒时,由于其表面等离子体波被限制在纳米

颗粒表面而不能向外传播,这类由外界入射光子与局域表面等离子体波之间发生的共振现象被称为局域表面等离子体共振(LSPR)^[8]。由图 1 可知,SPR 现象与 LSPR 现象之间有明显的不同:对于 SPR,金属膜层的连续性导致受体效应影响明显,倏逝波穿透的深度较深;对于 LSPR,受金属纳米颗粒尺寸的限制,体效应的影响基本上可以忽略,倏逝波仅限于纳米颗粒表面,穿透深度很浅。

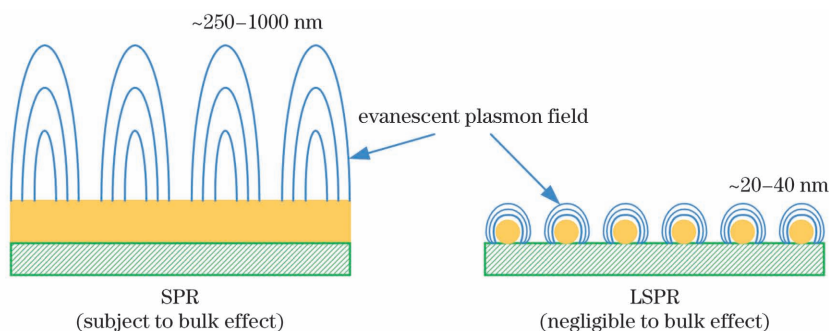


图 1 SPR 与 LSPR 原理示意图

Fig. 1 Principle diagrams of SPR and LSPR

SPR 现象最早由 Wood^[7]在 1902 年的一次实验中被观测到,并称其为反常衍射现象。1941 年, Fano^[9]通过理论推导首次对 SPR 现象进行了科学解释。1968 年,德国物理学家 Otto^[10]解释了当光入射到介质基底上的金属薄膜时,所激发的表面等离子体将会引起反射率下降,并且他率先提出了一种基于全反射的棱镜型 SPR 传感模型。同年, Kretschmann 和 Raether^[11]对之前 Otto 提出的结构模型进行了改进,提出了另一种棱镜型 SPR 传感

模型。Otto 型与 Kretschmann 型 SPR 传感器的结构如图 2 所示,其中 ϵ_p 、 ϵ_m 以及 ϵ_s 分别代表棱镜、金属以及外部环境介质的介电常数。1993 年, Jorgenson 和 Yee^[12]尝试采用多模光纤来代替传统棱镜,通过去除一部分包层并在纤芯表面沉积一层高反射金属薄膜,设计了世界上第一支基于光纤基底的 SPR 传感器,并将其应用于化学溶液折射率检测,实现了 SPR 传感器的小型化和远距离实时检测。光纤 SPR 传感器的面世,极大地推动了 SPR 技术的发展。

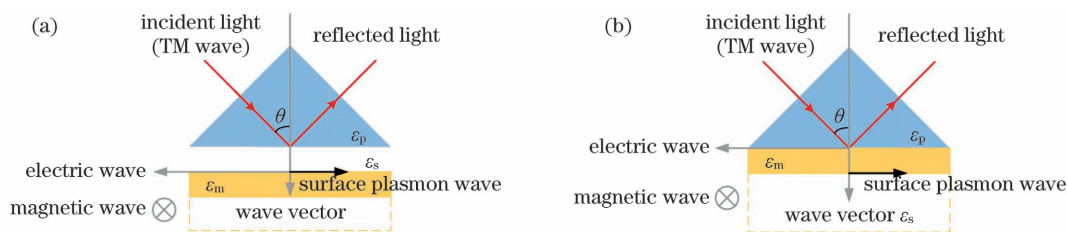


图 2 棱镜型 SPR 传感器结构示意图。(a)Otto 型;(b)Kretschmann 型

Fig. 2 Schematic diagrams of prism-coupling SPR sensor structures. (a) Otto configuration; (b) Kretschmann configuration

2.2 光纤 SPR 及其工作方式

在工作原理方面,光纤 SPR 传感器与 Kretschmann 棱镜型 SPR 传感器结构相似,两者都采用了三层传导介质模型。如图 3 所示,光纤 SPR 传感器的三层结构分别为纤芯、金属层和外部环境介质层,其中 ϵ_0 、 ϵ_m 以及 ϵ_s 分别代表纤芯、金属以及外部环境介质的介电常数。入射光在光纤纤芯中传输并以一定角度入射至纤芯与金属层界面时,光会在此界面发生全反射,其中一部分能量将以倏逝

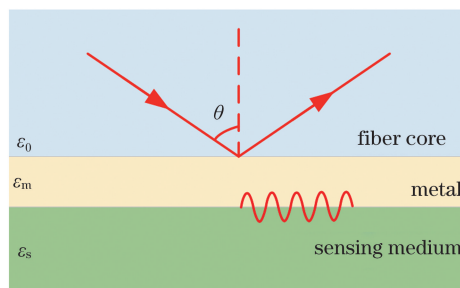


图 3 光纤 SPR 传感器原理图

Fig. 3 Schematic diagram of fiber optic SPR sensor

波的形式进入金属层。

通常情况下,图 3 中金属表面等离子体波的传播常数可以表示为

$$K_{\text{SP}} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_s}{\epsilon_m + \epsilon_s}}, \quad (1)$$

式中: c 为真空中的光速; ω 为入射光波的角频率。

对于入射光来说,其倏逝波的传播常数即金属和纤芯介质交界面的平行分量可以表示为

$$k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_0} \sin \theta, \quad (2)$$

式中: θ 为入射角度。当入射角或者入射波长为某一适当值时,倏逝波的传播常数与等离子体波的传播满足相位匹配条件,此时会有 $K_{\text{SP}} = k$, 即

$$\frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_s}{\epsilon_m + \epsilon_s}} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_0} \sin \theta. \quad (3)$$

此时倏逝波与表面等离子体波之间发生共振,入射光波中满足共振条件的那部分光能量转化为等离子体波振荡能量,使反射光减少,最终在透射光谱上出现如图 4 所示的共振吸收峰。

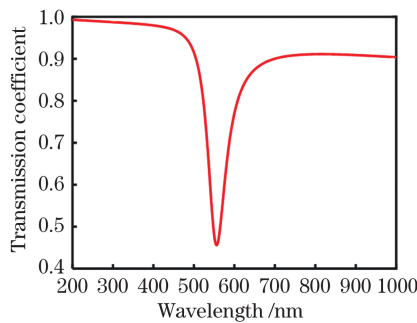


图 4 光纤 SPR 传感器共振光谱图

Fig. 4 Resonance spectrum of fiber optic SPR sensor

2.3 光纤 SPR 的解调

一般来说,光纤 SPR 传感器的信号解调都是通过入射光信号经过传感器时的共振损耗的分析实现的,目前采用的解调方法主要有三种:波长解调、强度解调和相位解调。

波长解调方法最早由 Jorgenson 等^[12]提出,是迄今为止光纤 SPR 传感器使用最为广泛的解调技术^[13-14],根据光谱上吸收峰所在的波长位置信息可得到实际被测物的折射率信息,从而实现传感解调。强度解调方法通过光电探测器采集到的单色光信号强度的变化来实现传感解调^[15-16],具有原理简单、设备成本低的优点;但所选取的单色光波长必须满足 SPR 共振条件,且光源强度稳定性较高,否则将会产生较大的解调误差。相位解调方法利用传输光谱中 p 偏振光与 s 偏振光之间的相位差来获得被测物

折射率的变化信息^[17-18],具有灵敏度较高、检测范围更宽等优点^[19];但是该方法所采用的光学设备较为复杂,且需要对数据进行更精密的处理。

与传统棱镜型 SPR 传感器类似,光纤 SPR 传感器的性能可以由折射率灵敏度、SPR 共振峰的半峰全宽(FWHM,其值可用 W_{FWHM})、品质因数、折射率分辨率和检测范围等参数来评价。

1) 折射率灵敏度为 SPR 共振峰波长的变化量与折射率变化量的比值^[20],即 $S_\lambda = d\lambda_{\text{SPR}}/dn$,其中 $d\lambda_{\text{SPR}}$ 为共振峰对应波长的变化量, dn 为被测介质的折射率变化量。

2) SPR 共振峰的半峰全宽是指共振光谱上吸收峰的光强幅度减小一半时,其波长对应的最大值与最小值之间的差值。

3) 品质因数 F_{FOM} 为灵敏度 S_λ 与半峰全宽之比,即 $F_{\text{FOM}} = S_\lambda/W_{\text{FWHM}}$ 。

4) 折射率分辨率是指传感器可识别的待测介质的最小折射率变化。

5) 检测范围为传感器可以测试感知的折射率最大值和最小值之间的范围。

上述 5 个指标从不同角度评价了光纤 SPR 传感器的特性。在光纤 SPR 传感器的实际使用过程中,并不能单一地追求其中一项指标达到最高,而是应该综合评定所有指标,使其达到均衡,以获得光纤 SPR 传感器的最优性能。另外,在光纤 SPR 传感器的使用中,有时还需要根据实际的应用场景以及待测物的特点,对光纤 SPR 传感器的参数进行针对性的选择和优化,以获得理想的检测结果。

3 光纤 SPR 传感器灵敏度提高方法

光纤 SPR 传感器由于其自身体积小、结构简单、耐腐蚀、免标记、可在线检测等优势,在诸多领域得到了应用。但是,伴随着光纤 SPR 传感器在生物化学传感领域的广泛应用,尤其是在蛋白质等大分子检测方面的应用,传统光纤 SPR 传感器的灵敏度已难以满足实际应用对检测精度的要求^[21]。因此,如何提高传感器灵敏度是近年来光纤 SPR 传感研究的热点之一。针对如何进一步提高光纤 SPR 传感器的灵敏度,研究者们主要提出了以下几类增敏方法。

3.1 光纤基底结构增敏

对于光纤 SPR 传感器来说,倏逝波穿透纤芯表面膜层并与传感层发生相互耦合作用是传感器工作的基础。通过设计不同光纤基底结构,可有效提高

倏逝波的强度,常用的倏逝波增强型光纤基底结构主要包括 D 型结构、U 型结构、拉锥型结构以及纤芯失配型结构等。

D 型结构即侧边抛磨型结构,其结构示意图如图 5 所示。基于 D 型结构光纤基底的 SPR 传感器最先由 Wang 等^[22]提出,该结构将光纤一侧抛磨处理为平面,使得传感膜层更容易沉积在纤芯表面。由于对单模光纤进行侧边抛磨的工艺比较复杂,通常采用多模光纤作为 D 型结构光纤 SPR 传感器的基底。Cennamo 等^[23]基于塑料多模光纤设计了一种 D 型光纤 SPR 传感器,实现了凝血酶的快速检测,其检测极限约为 1 nmol/L,检测范围为 1.6~60 nmol/L,很好地满足了低成本、使用简单、快速、小型和便携式诊断的需求。

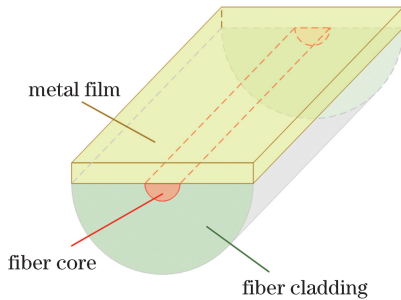


图 5 D 型光纤 SPR 结构

Fig. 5 D-shaped fiber SPR structure

U 型结构光纤 SPR 传感器如图 6 所示。其传感区域被弯曲后,光信号进入传感区时的入射角减小,穿透深度增大,相应的倏逝场也得到了增强,从而提高了传感灵敏度^[24]。除了拥有较高灵敏度的优点,U 型弯曲型的传感探头结构简单紧凑,也非常有利于传感器的实际应用。Verma 和 Gupta^[25]提出了一种 U 型探针型的光纤 SPR 传感器,通过理论计算得到的最大灵敏度可以达到常规光纤 SPR 传感器的 25 倍左右。Paul 等^[26]利用沉积了 AuNPs 的 U 型 SPR 传感器来检测不同浓度的汽油蒸气,实验表明检测极限可达 1.133×10^{-5} ,检测灵敏度为 $0.0235 \text{ mV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^2$ 。Sai 等^[27]用氨基硅烷

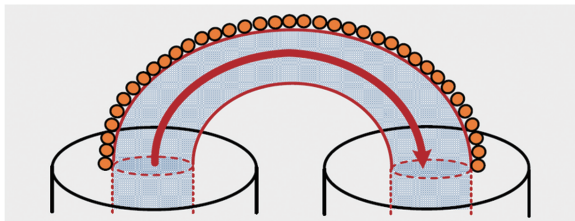


图 6 U 型光纤 SPR 结构

Fig. 6 U-shaped fiber SPR structure

将金纳米颗粒粘附在 U 型光纤传感器表面以形成 LSPR,该传感器在 1.33~1.38 RIU 折射率范围内的吸光度随折射率呈线性变化,折射率分辨率为 3.8×10^{-5} RIU。

具有拉锥型结构的光纤 SPR 传感器结构如图 7 所示。该结构的传感区域被夹在两个锥形光纤区域中间。光从光纤的锥形区域传输时,其入射角减小并逐渐接近于无包层锥形区的临界角,从而提高了倏逝场进入传感区的引导效果,这将使得倏逝波和传感区的表面等离子体波之间的耦合实现最大化,因此提高了传感器的灵敏度^[28]。研究表明,随着锥度比的增加,传感器的灵敏度得到显著提高,并且当采用指数线性锥形轮廓线代替线性或抛物线锥形轮廓线时,灵敏度将会得到进一步提高^[29]。



图 7 拉锥型光纤 SPR 结构

Fig. 7 Tapered fiber SPR structure

纤芯失配型光纤 SPR 传感器主要包括多模-单模-多模结构^[30]、单模-多模-单模结构^[31]、单模-空芯光纤-单模结构^[32],以及单模-光子晶体-单模结构^[33]等类型。以多模-单模-多模结构的光纤 SPR 传感器为例,其结构示意图如图 8 所示。当光到达多模光纤与单模光纤的连接处时,由于两种光纤的芯径不同,从多模光纤传输的大部分光将会泄漏至单模光纤的包层,并激发出一定深度的倏逝场,该倏逝场与包层表面的金属膜层的等离子体波发生耦合,从而产生 SPR 现象。研究表明,传感区光纤直径越小,传感器的折射率灵敏度越高^[30]。

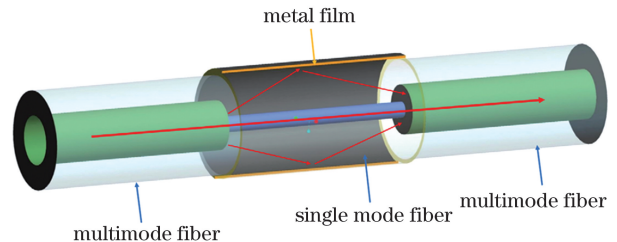


图 8 多模-单模-多模光纤 SPR 结构

Fig. 8 Multimode single-mode multimode fiber SPR structure

此外,采用新型光纤类型如光子晶体光纤或者微结构光纤作为传感基底也可以提升 SPR 传感器的灵敏度。如图 9 所示,Hassani 等^[34]报道了一种多环六角形微结构光纤结构,该结构的纤芯中心有

一个小气孔用于相位匹配,第二环中渗透了金层和传感分析物,该结构的折射率传感分辨率可达到 3×10^{-5} RIU。Rifat 等^[35]提出的一种 D 型光子晶体光纤 SPR 传感器如图 10 所示,数值模拟结果显示,在折射率为 1.33~1.43 的范围内,传感器的最大灵敏度可达 46000 nm/RIU,平均灵敏度为 9800 nm/RIU。

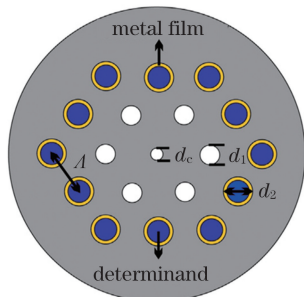


图 9 多环六角形微结构光纤 SPR 传感器结构

Fig. 9 Schematic of SPR sensor based on multiloop hexagonal microstructured fiber

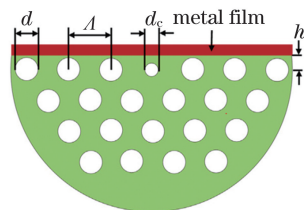


图 10 D 型光子晶体光纤(PCF)SPR 传感器

Fig. 10 D-shaped PCF SPR sensor

3.2 膜层结构增敏

光纤 SPR 传感器常采用的金属膜层种类包括金、银、铜、铝等^[36-37],这些金属薄膜的厚度一般在几十个纳米左右。单层银膜 SPR 传感器的分辨率和灵敏度都很高,但是由于金属银的化学性质活泼,因此通常采用金膜制作 SPR 传感器^[38]。银-金双金属膜层结构的光纤 SPR 传感器是在银膜表面增加一层金膜,这样可以使得传感器既利用了单层银膜传感器高灵敏度、高分辨率的优点,又充分利用了金膜化学特性稳定的优点。Wu 等^[39]对单层银膜、单层金膜和银金双金属结构的灵敏度进行了分析比较。Yuan 等^[40]则在理论模拟基础之上,通过实验验证了银金双金属结构的 SPR 传感器可以在获得更高的传感灵敏度和分辨率的同时保持理想的化学稳定性。但是需要指出的是,金-银双膜层交界面上的力会使得这种物理结构不是特别稳定,经常出现脱落现象。

金属纳米粒子(主要指金纳米粒子和银纳米粒

子)具有很强的等离子体效应和催化效应,因此也常被用于光学器件的制作。Law 等^[41]的研究表明,SPR 传感器的灵敏度与其激发的电场强度相关,电场越强,SPR 传感器的折射率传感灵敏度越高。金属纳米粒子的 LSPR 效应使其表面激发巨大的电场,实现了对 SPR 信号的放大,因此提高了传感器的灵敏度。对于一些低分子量的待测物质,金属纳米粒子可以与这些待测物质结合,从而放大了 SPR 信号,进一步提高了传感灵敏度。

与其他纳米粒子相比,金纳米粒子的生物相容性更好,具有独特的光学和电学特性,且易于制备。研究发现金纳米颗粒的形貌对 LSPR 信号的放大和灵敏度提高有着重要影响。时红娇等^[42]对金纳米颗粒的粒径尺寸和 LSPR 传感器信号放大之间的关系进行了研究,利用最优粒径下的金纳米颗粒,对猕猴血清中的西妥昔单抗进行了检测,获得的检测下限为 $0.0125 \mu\text{g/mL}$ 。Kwon 等^[43]对比了不同形状的金纳米颗粒应用在 LSPR 生物传感器上的检测极限,研究结果表明,近似球形的金纳米颗粒对 LSPR 传感器的性能提升作用最为明显。

3.3 膜层材料增敏

常见的光纤 SPR 传感器一般都是采用金或者银作为 SPR 的激发金属,但是普通的单一金属膜层 SPR 传感器的表面比较活泼,在探测过程中容易与待测溶液发生反应,从而使得传感器的灵敏度有所降低。为了解决这个问题,研究者们尝试通过在金属膜表面增加其他膜层材料作为辅助膜层,来提升 SPR 传感器的性能。Bhatia 和 Gupta^[44]在 2011 年首次提出在光纤 SPR 传感器 Au 和 Ag 膜层外通过热蒸发方法来增加厚度在 10 nm 以内的高折射率的 Si 层,经过实验对比证实增加了 Si 层的传感器的共振波长有明显红移,并且传感器灵敏度有着显著提升。此后,人们开始关注辅助膜层材料对光纤 SPR 传感器灵敏度以及稳定性的影响。实验表明,将金属氧化物和以石墨烯为代表的薄膜材料作为辅助膜层,可以提升光纤 SPR 传感器的灵敏度。

金属氧化物作为一类重要的敏感材料,被广泛应用于易燃易爆等危险环境的监测和预警。金属氧化物薄膜作为辅助膜层时改变了传感膜层中的电场分布,使得电场强度得到了相应的增强,因此可以有效提升光纤 SPR 传感器的灵敏度。常见的金属氧化物辅助膜层主要包括氧化锌(ZnO)^[45]、氧化铟锡(ITO)^[46]、二氧化钛(TiO_2)^[47]等。2013 年, Singh 等^[48]在金属 Cu 层外分别增加氧化物 TiO_2 、 SiO_2 、

SnO₂, 并对传感器灵敏度进行了对比, 实验结果表明, 特定厚度的 TiO₂ 膜层对灵敏度提升作用最为明显。2014 年, Rani 等^[49] 研究了将不同体积分数的 Au、Ag 和 Cu 纳米颗粒嵌入以 TiO₂ 和 InN 介质为基质的纳米复合材料对光纤 SPR 传感器灵敏度的提升效果, 研究结果显示, 传感器的灵敏度随纳米复合材料的厚度和金属纳米颗粒体积分数的增加而提高, 采用体积分数为 0.85、厚度为 70 nm 的 Au-InN 纳米复合材料制备的 SPR 传感器的灵敏度最高可达 2875 nm/RIU。2015 年, Shukla 等^[50] 对比了 Au、Ag 和 Cu 作为激发金属, ZnO 作为辅助膜层时传感器的灵敏度, 结果表明: ZnO 厚度增加时, 传感器灵敏度得到提高; Au 层厚度为 40 nm、ZnO 膜层厚度为 15 nm 时, 光纤 SPR 传感器的最大灵敏度为 3161 nm/RIU。

以石墨烯(Graphene)为代表的二维材料, 在光纤 SPR 传感器灵敏度提升方面也有重要的作用。自从 2004 年曼彻斯特大学 Novoselov 等^[51] 在实验室中用微机械剥离法从石墨中成功分离出单原子层的石墨材料——石墨烯以来, 高性能的二维材料便得到了科学家们的广泛关注。对于 SPR 传感器来说, 当把石墨烯膜层修饰到传感器金膜表面时, 一些电子从石墨烯层中移动到金膜表面, 使费米能级可以保持连续性, 同时传感层中的电场进行了重新分布, 进而导致 SPR 信号得到了增强^[52]。另外, 在生物检测中, 石墨烯和待测物质分子(如 DNA 分子)具有相似碳环结构的 π 堆栈力, 使得石墨烯和待测分子之间有强烈的结合作用, 并最终引起 SPR 信号的放大, 提高了传感器的灵敏度。Maharana 等^[53] 在金膜层表面增加了石墨烯层, 从而使得传感器对生物分子的吸附力增大, 有效改善了传感器的性能; Wei 等^[54] 通过在传感器金层表面修饰石墨烯材料, 使得塑料光纤 SPR 传感器的灵敏度较未修饰石墨烯之前提升了 2 倍多, 与此同时传感器的重复性得到了改善, 响应时间变短。

过渡金属硫化物(TMDCs)与石墨烯类似, 具有独特的光学、电学、电化学性质, 也引起了人们的广泛关注。自从 1923 年 Linus 等首次提出了 TMDCs 结构以来, 目前 TMDCs 涉及的化合物种类已经超过四十多种^[55]。通过化学剥脱的方法, 可以制备出高质量的单层或者多层 TMDC 膜层, 进而可以将其应用于光纤 SPR 传感器上, 提升传感性能。Maurya 等^[56] 利用石墨烯和 MoS₂ 相结合的复合材料, 对传感器膜层进行了改进, 通过对比可知, 具有

复合膜层的传感器灵敏度较传统 SPR 传感器提升了 12.82%。暨南大学罗云瀚课题组^[57] 在棱镜上利用沉积的 MoSe₂ 膜层改善 SPR 传感器的性能, 在取得最佳膜层沉积厚度后, SPR 折射率灵敏度达到了 2524.8 nm/RIU, 与单一金膜 SPR 传感器相比, 灵敏度提升了 36.3%。Rahman 等^[58] 理论模拟了在 Ag 膜表面增加 BP、MoS₂、MoSe₂、WS₂、WSe₂ 等薄膜后的传感器性能, 通过分析对比, 最终设计了一种膜层由内到外分别为 40 nm 厚度的银、10 层 BP 和 3 层石墨烯组成的光纤 SPR 传感结构, 该传感器的折射率灵敏度可以达到 4050 nm/RIU。

3.4 其他增敏方法

磁性纳米粒子(MNPs)主要包括 Fe₃O₄、NiFe₂O₄、MnFe₂O₄ 等金属氧化物纳米颗粒, 也可以用于 SPR 信号放大, 从而提高 SPR 传感器的灵敏度。磁性纳米颗粒尺寸通常在 1~100 nm 之间, 由于其通常具有较高的折射率(如 Fe₃O₄ 纳米颗粒的折射率为 2.42), 当将这些磁性纳米颗粒用于 SPR 传感器表面时, 将会引起更大的折射率改变, SPR 共振波长的偏移量也会相应的增大, 从而可以有效提高 SPR 传感器的折射率传感灵敏度。2013 年 Tang 等^[59] 的研究证明, 磁纳米颗粒可以大幅增强金属纳米颗粒的 LSPR 效应, 显著提高传感器的灵敏度、可靠性并拓宽动态范围, 在 Tang 等在实验中利用 Fe₃O₄ 纳米粒子对传感器进行修饰后, 可实现的针对心脏肌钙蛋白 I 的检测极限约为 30 pmol/L, 该值仅为传统方法的 1/1000。

聚多巴胺(PDA)是由多巴胺自聚合效应生成的一种具有黏附性的涂层^[60-61], 可以用于光纤 SPR 传感器增敏。由于 PDA 涂层包含丰富的功能基团, 如: 醌基、氨基、亚氨基、儿茶酚基团等^[62], 因此 PDA 涂层在具有强大黏附能力的同时, 还具有二次反应能力, 可以轻松连接其他生物分子以及金属原子^[63]。当光纤 SPR 传感器应用于生物化学领域时, 传感器表面可以有效识别被测分子, 同时还可以为待测物提供尽可能多的有效结合位点, 这对于提高传感器检测灵敏度至关重要。PDA 作为一种多功能试剂, 其分子内的醌基对氨基与巯基分子具有较高的反应活性, 通过席夫碱或者迈克尔加成反应, 可以轻松地将含有氨基或巯基的生物分子连接至传感器表面, 进而在实现目标物检测的同时极大地提升生物分子的连接效率与检测灵敏度^[64-65]。

4 光纤 SPR 传感器的应用现状

在过去几十年中, 光纤技术与 SPR 技术已经高

度融合在了一起,发展出了多种多样的光纤 SPR 传感器,其被广泛应用于物理、化学、生物参量测量,并在分子识别、医药卫生、环境监测与食品安全等多个领域获得应用。

4.1 光纤 SPR 物理传感器

光纤 SPR 传感器从本质上来说只对待测介质折射率敏感,但是通过在金属膜层外面增加功能化的辅助膜层和结合光子晶体光纤、空心光纤等新型光纤,光纤 SPR 传感器已经被应用于对温度、湿度、压力、磁场、浓度等物理参量的测量。例如,通过增加高热光系数的电介质材料作为辅助膜层,构建光纤 SPR 温度传感器^[66-70];通过增加湿度敏感材料,可以构建光纤 SPR 湿度传感器^[71-72];利用折射率随压强的变化而变化的高分子聚合物构建了光纤 SPR 压力传感器^[73];通过将 SPR 传感器封装在磁流体中或者在传感层表面修饰磁性纳米颗粒,还可以实现光纤 SPR 磁场传感器^[74-75]。图 11 为基于侧边抛磨和磁性纳米颗粒修饰的光纤 LSPR 磁场传感器结构示意图。

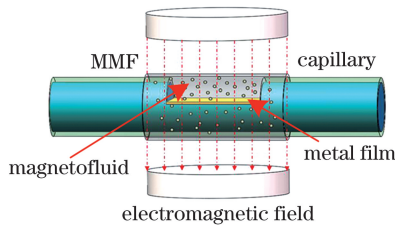


图 11 侧边抛磨的光纤 SPR 磁场传感器

Fig. 11 Schematic of side polished fiber optic SPR magnetic field sensor

4.2 光纤 SPR 化学传感器

化学物质检测是光纤 SPR 传感器重要的应用领域之一。该方法通常在传感器金属膜层表面通过化学生长、物理沉积或者吸附等方法增加一层功能膜层,这些功能化的膜层可以与待测物质发生化学反应,从而使得传感膜层的介电常数发生改变,进而使 SPR 共振波长产生漂移。通过分析共振波长的漂移量获得折射率变化信息^[76-77],进而分析被测化学物质的种类、浓度、含量等信息^[78]。如图 12 所示,Verma 和 Gupta^[79]采用银和氧化锡制作探针式 SPR 传感器,并利用吡咯和壳聚糖复合涂层对探针进行修饰后来检测污水中的 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 等重金属离子。Tabassum 等^[80]利用 ZnO 薄膜实现了 H_2S 气体的检测,检测浓度范围为 $(0 \sim 100) \times 10^{-6}$ 。Mishra 等^[81]使用还原氧化石墨烯作为敏感材料,实现了对 NH_3 的检测。

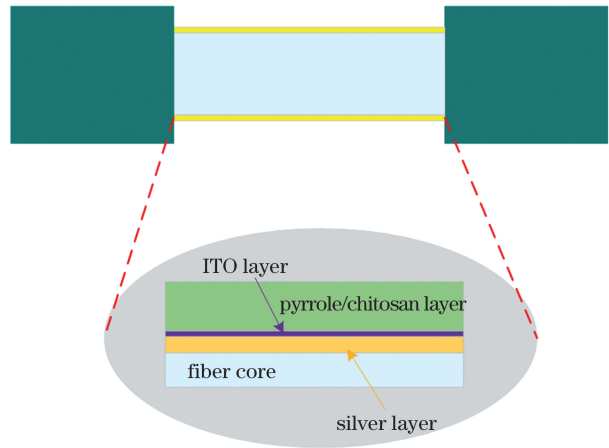


图 12 用于污水中重金属离子检测的光纤 SPR 化学传感器

Fig. 12 Fiber optic SPR chemical sensor for detection of heavy metal ions in contaminated water

4.3 光纤 SPR 生物传感器

生物传感检测是光纤 SPR 传感器最具活力、最具发展前景的应用领域之一。光纤 SPR 传感器对于生物分子的检测是通过在传感器金属膜层上修饰具有生物识别功能的辅助膜层来实现的。这些特定生物识别功能膜层在与待测生物分子结合时将引起传感膜层周围介质折射率发生变化,因此可以通过检测 SPR 共振波长的漂移量来获取生物分子信息。光纤 SPR 传感器具有尺寸小、免标记、高灵敏度、可实时监测等特点,因此被广泛应用于生命科学、医疗诊断、环境监测和食品安全监测等领域。目前,光纤 SPR 生物传感器已经发展出基于酶的生物传感器^[82-85]、基于分子印迹的生物传感器^[86-92]和基于抗原抗体反应的生物传感器^[93-96]等几个重要应用方向。

酶是一种生物催化剂,对目标物具有良好的本能选择性。在基于酶的光纤 SPR 传感器中,酶被作为传感结构中的识别元件,用于对特定的生物分子进行高选择性检测。Kant 等^[82]报道了一种可用于检测尿酸的基于酶的光纤 SPR 生物传感器,如图 13 所示,将尿酸酶包埋在聚乙烯酰胺凝胶中,然后再将聚乙烯酰胺凝胶涂覆到传感区的金属膜层外侧。Usha 等^[84]报道了一种通过在氧化锌纳米棒中包埋葡

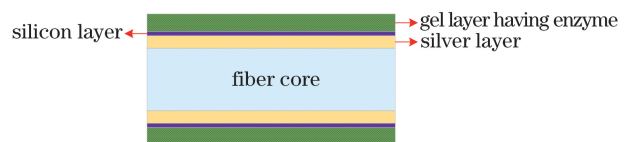


图 13 用于尿酸检测的光纤 SPR 传感器结构

Fig. 13 Schematic of fiber optic SPR sensor for uric acid detection

葡萄糖氧化酶来检测葡萄糖的光纤 SPR 传感器。

分子印迹(MIP)是一种在聚合物基质中生成与模板分子在形状、大小以及官能团化学功能上互补的合成识别位点的方法。该方法与光纤 SPR 技术相结合而产生的基于分子印迹的光纤 SPR 生物传感器,使得生物分子探测更加便捷高效。Shrivastav 等^[87]报道了一种基于 MIP 的光纤 SPR 传感器,其可用于检测牛奶中的重要污染物三聚氰胺,如图 14 所示。此外,也有其他基于分子印迹的光纤 SPR 生物传感器被陆续报道并被用于检测多种化合物,如四环素^[88]、抗坏血酸^[89]、丙溴磷^[90]、尼古丁^[91]和红霉素^[92]等。

基于抗体抗原反应的光纤 SPR 生物传感器在医疗诊断和制药生产领域有着重要应用。通过生物化学等方法将抗体(抗原)分子固定在光纤 SPR 传

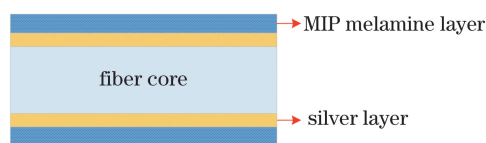


图 14 利用 MIP 技术进行三聚氰胺检测的光纤 SPR 传感器结构

Fig. 14 Schematic of fiber optic SPR sensor for detection of melamine using MIP technique

感器的金属膜层外面,从而形成传感层。抗原(抗体)分子与相应抗体(抗原)分子的相互作用将导致介质层介电常数发生改变,最后反映在 SPR 共振波长的位置偏移上。Daems 等^[94]在研究中利用孕酮抗原-抗体特异性结合特性,对牛奶中的孕酮含量进行了检测(图 15)。Shi 等^[95]报道了一种利用聚多巴胺加速的新型光纤 SPR 免疫传感器。

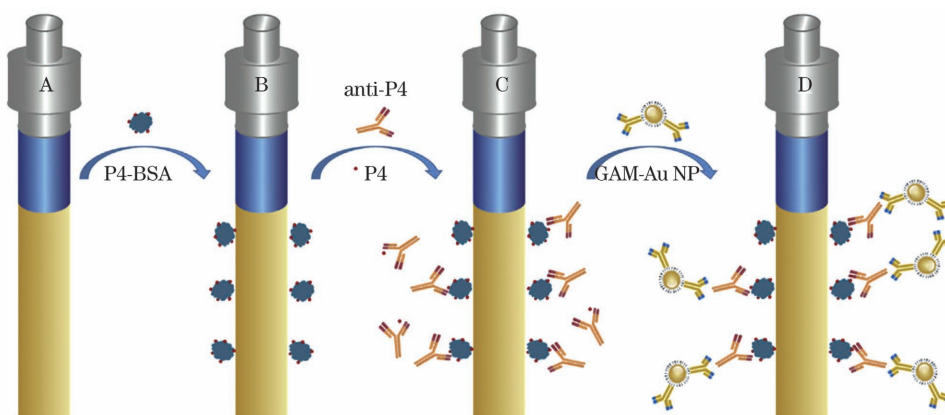


图 15 基于抗体-抗原免疫反应的光纤 SPR 传感器用于牛奶中孕酮检测

Fig. 15 Antibody-antigen based fiber optic SPR sensors for detection of progesterone in dairy milk

5 未来发展方向展望

经过了近三十年的发展,光纤 SPR 传感器的 D 型、U 型等光纤基底结构,纳米颗粒膜层结构以及不同膜层材料如金属氧化物、过渡金属硫化物等,都促进了其灵敏度和检测精度不断提升。未来有望在以下几个方面取得更大突破。

1) 由于光纤基底结构、膜层结构、膜层材料的增敏机制不同,可通过不同增敏方法融合的方式,从不同角度全面提升光纤 SPR 传感器的灵敏度。

2) 目前研究针对以过渡金属硫化物为代表的薄膜材料,在已知材料成分和晶格结构的前提下通过第一性原理计算其介电常数,并在此基础之上理论模拟传感器的传感特性;今后可以根据需要的传感器的目标特性,通过逆向设计反演计算薄膜材料的介电常数,并基于此实现新型薄膜材料成分及晶

格结构设计等。

3) 采用端面反射结构,并在光纤端面和侧面采用双光子 3D 微纳打印技术叠加新型纳米材料,通过增加 SPR 耦合光程和叠加纳米材料实现双重增敏。

6 结 论

近年来,研究人员从光纤基底结构、膜层结构、膜层材料等方面开展了光纤 SPR 传感器增敏方法研究,取得了很大的研究进展,切实提高了光纤 SPR 传感器的折射率传感灵敏度,并提高了物理、化学、生物等参量检测方面的检测精度,为光纤 SPR 传感器的进一步发展提供了切实有效的技术支撑。总之,光纤 SPR 传感技术方兴未艾,在与新材料、新结构、新技术的结合中,必将迸发出新的生机和活力。

参 考 文 献

- [1] Sharma A K, Jha R, Gupta B D. Fiber-optic sensors based on surface plasmon resonance: a comprehensive review[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2007, 7(8): 1118-1129.
- [2] Caucheteur C, Guo T, Albert J. Review of plasmonic fiber optic biochemical sensors: improving the limit of detection [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2015, 407(14): 3883-3897.
- [3] Klantsataya E, Jia P P, Ebendorff-Heidepriem H, et al. Plasmonic fiber optic refractometric sensors: from conventional architectures to recent design trends[J]. *Sensors*, 2016, 17(1): E12.
- [4] Lee S, Song H, Ahn H, et al. Fiber-optic localized surface plasmon resonance sensors based on nanomaterials[J]. *Sensors*, 2021, 21(3): 819.
- [5] Zhao Y, Tong R J, Xia F, et al. Current status of optical fiber biosensor based on surface plasmon resonance[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2019, 142: 111505.
- [6] Shalabney A, Abdulhalim I. Sensitivity-enhancement methods for surface plasmon sensors[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2011, 5(4): 571-606.
- [7] Wood R W. On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum [J]. *Proceedings of the Physical Society of London*, 1902, 18(1): 269-275.
- [8] Willets K A, Van Duyne R P. Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing [J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2007, 58: 267-297.
- [9] Fano U. The theory of anomalous diffraction gratings and of quasi-stationary waves on metallic surfaces (Sommerfeld's waves) [J]. *Journal of the Optical Society of America*, 1941, 31(3): 213-222.
- [10] Otto A. Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection[J]. *Zeitschrift Für Physik A Hadrons and Nuclei*, 1968, 216(4): 398-410.
- [11] Kretschmann E, Raether H. Notizen: radiative decay of non radiative surface plasmons excited by light[J]. *Zeitschrift Für Naturforschung A*, 1968, 23(12): 2135-2136.
- [12] Jorgenson R C, Yee S S. A fiber-optic chemical sensor based on surface plasmon resonance [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1993, 12(3): 213-220.
- [13] Hosoki A, Nishiyama M, Igawa H, et al. A hydrogen curing effect on surface plasmon resonance fiber optic hydrogen sensors using an annealed Au/Ta₂O₅/Pd multi-layers film [J]. *Optics Express*, 2014, 22(15): 18556-18563.
- [14] Lin H Y, Tsai W H, Tsao Y C, et al. Side-polished multimode fiber biosensor based on surface plasmon resonance with halogen light [J]. *Applied Optics*, 2007, 46(5): 800-806.
- [15] Chen Y Z, Yu Y Q, Li X J, et al. Experimental comparison of fiber-optic surface plasmon resonance sensors with multi metal layers and single silver or gold layer[J]. *Plasmonics*, 2015, 10(6): 1801-1808.
- [16] Liu Y, Liu Q, Chen S, et al. Surface plasmon resonance biosensor based on smart phone platforms [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 12864.
- [17] Moayyed H, Leite I T, Coelho L, et al. Analysis of a plasmonic based optical fiber optrode with phase interrogation [J]. *Photonic Sensors*, 2016, 6(3): 221-233.
- [18] Moayyed H, Leite I T, Coelho L, et al. Phase interrogated plasmonic optical fiber optrode with bimetallic layers [J]. *Proceedings of SPIE*, 2015, 9634: 96346B.
- [19] Moayyed H, Leite I T, Coelho L, et al. Analysis of phase interrogated SPR fiber optic sensors with bimetallic layers[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2014, 14(10): 3662-3668.
- [20] Sharma A K, Mohr G J. On the performance of surface plasmon resonance based fibre optic sensor with different bimetallic nanoparticle alloy combinations [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, 41(5): 055106.
- [21] Leung A, Shankar P M, Mutharasan R. A review of fiber-optic biosensors [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, 125(2): 688-703.
- [22] Wang S F, Chiu M H, Chang R S. Numerical simulation of a D-type optical fiber sensor based on the Kretschmann's configuration and heterodyne interferometry [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2006, 114(1): 120-126.
- [23] Cennamo N, Pasquardini L, Arcadio F, et al. D-shaped plastic optical fibre aptasensor for fast thrombin detection in nanomolar range [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 18740.
- [24] Gupta B D, Dodeja H, Tomar A K. Fibre-optic evanescent field absorption sensor based on a U-shaped probe [J]. *Optical and Quantum Electronics*, 1996, 28(11): 1629-1639.
- [25] Verma R K, Gupta B D. Theoretical modelling of a bi-dimensional U-shaped surface plasmon resonance based fibre optic sensor for sensitivity enhancement [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, 41(9): 095106.

- [26] Paul D, Dutta S, Biswas R. LSPR enhanced gasoline sensing with a U-bent optical fiber [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2016, 49(30): 305104.
- [27] Sai V V R, Kundu T, Mukherji S. Novel U-bent fiber optic probe for localized surface plasmon resonance based biosensor [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2009, 24(9): 2804-2809.
- [28] Verma R K, Sharma A K, Gupta B D. Modeling of tapered fiber-optic surface plasmon resonance sensor with enhanced sensitivity [J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2007, 19(22): 1786-1788.
- [29] Verma R K, Sharma A K, Gupta B D. Surface plasmon resonance based tapered fiber optic sensor with different taper profiles [J]. *Optics Communications*, 2008, 281(6): 1486-1491.
- [30] Zhu W J, Huang Q, Wang Y, et al. Enhanced sensitivity of heterocore structure surface plasmon resonance sensors based on local microstructures [J]. *Optical Engineering*, 2018, 57(7): 076105.
- [31] Yang J. Experimental research for corrosion type optical fiber sensor based on the structure of SMS [D]. Tianjin: Tianjin University of Technology, 2014: 14-27.
杨娇. 基于 SMS 结构的腐蚀型光纤传感器的实验研究 [D]. 天津: 天津理工大学, 2014: 14-27.
- [32] Zhao Y, Cai L, Li X G, et al. A modal interferometer based on single mode fiber-hollow core fiber-single mode fiber structure filled with alcohol and magnetic fluid for simultaneously measuring magnetic field and temperature [J]. *Acta Physica Sinica*, 2017, 66(7): 070601.
- [33] Wang Q, Kong L X, Dang Y L, et al. High sensitivity refractive index sensor based on splicing points tapered SMF-PCF-SMF structure Mach-Zehnder mode interferometer [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 225: 213-220.
- [34] Hassani A, Skorobogatiy M. Design of the microstructured optical fiber-based surface plasmon resonance sensors with enhanced microfluidics [J]. *Optics Express*, 2006, 14(24): 11616-11621.
- [35] Rifat A A, Ahmed R, Mahdiraji G A, et al. Highly sensitive D-shaped photonic crystal fiber-based plasmonic biosensor in visible to near-IR [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2017, 17(9): 2776-2783.
- [36] Suzuki H, Sugimoto M, Matsui Y, et al. Effects of gold film thickness on spectrum profile and sensitivity of a multimode-optical-fiber SPR sensor [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2008, 132(1): 26-33.
- [37] Kang X F, Cheng G J, Dong S J. A novel electrochemical SPR biosensor [J]. *Electrochemistry Communications*, 2001, 3(9): 489-493.
- [38] Mitsushio M, Miyashita K, de Higo M. Sensor properties and surface characterization of the metal-deposited SPR optical fiber sensors with Au, Ag, Cu, and Al [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2006, 125(2): 296-303.
- [39] Wu S Y, Ho H P. Sensitivity improvement of the surface plasmon resonance optical sensor by using a gold-silver transducing layer [C] // *Proceedings 2002 IEEE Hong Kong Electron Devices Meeting (Cat. No. 02TH8616)*, June 22, 2002, Hong Kong, China. New York: IEEE Press, 2002: 63-68.
- [40] Yuan X C, Ong B H, Tan Y G, et al. Sensitivity-stability-optimized surface plasmon resonance sensing with double metal layers [J]. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 2006, 8(11): 959-963.
- [41] Law W C, Yong K T, Baev A, et al. Sensitivity improved surface plasmon resonance biosensor for cancer biomarker detection based on plasmonic enhancement [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(6): 4858-4864.
- [42] Shi H J, Che J J, Chen Z H, et al. Effect of Au NPs of different sizes on sensitivity of SPR-based quantification method [J]. *Military Medical Sciences*, 2012, 36(4): 280-284, 288.
时红娇, 车津晶, 陈知航, 等. 不同粒径的 Au 纳米粒子对 SPR 技术定量分析灵敏度的影响 [J]. *军事医学*, 2012, 36(4): 280-284, 288.
- [43] Kwon M J, Lee J, Wark A W, et al. Nanoparticle-enhanced surface plasmon resonance detection of proteins at attomolar concentrations: comparing different nanoparticle shapes and sizes [J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(3): 1702-1707.
- [44] Bhatia P, Gupta B D. Surface-plasmon-resonance-based fiber-optic refractive index sensor: sensitivity enhancement [J]. *Applied Optics*, 2011, 50(14): 2032-2036.
- [45] Tabassum R, Gupta B D. Fiber optic manganese ions sensor using SPR and nanocomposite of ZnO-polypyrrole [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 220: 903-909.
- [46] Shukla S, Sharma N K, Sajal V. Theoretical analysis of surface plasmon resonance based fiber optic sensor using ITO and ZnO thin films [J]. *Optical and Quantum Electronics*, 2015, 48(1): 1-9.
- [47] Tanaka A, Sakaguchi S, Hashimoto K, et al. Preparation of Au/TiO₂ with metal cocatalysts exhibiting strong surface plasmon resonance effective for photoinduced hydrogen formation under irradiation of visible light [J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3(1): 79-85.
- [48] Singh S, Mishra S K, Gupta B D. Sensitivity

- enhancement of a surface plasmon resonance based fibre optic refractive index sensor utilizing an additional layer of oxides[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2013, 193: 136-140.
- [49] Rani M, Shukla S, Sharma N K, et al. Theoretical study of nanocomposites based fiber optic SPR sensor [J]. *Optics Communications*, 2014, 313: 303-314.
- [50] 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 B: Chemical*, 2015, 206: 463-470.
- [51] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [52] Wu L, Chu H S, Koh W S, et al. Highly sensitive graphene biosensors based on surface plasmon resonance [J]. *Optics Express*, 2010, 18 (14): 14395-14400.
- [53] Maharana P K, Jha R. Chalcogenide prism and graphene multilayer based surface plasmon resonance affinity biosensor for high performance [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, 169: 161-166.
- [54] Wei W, Nong J P, Zhu Y, et al. Graphene/Au-enhanced plastic clad silica fiber optic surface plasmon resonance sensor [J]. *Plasmonics*, 2018, 13(2): 483-491.
- [55] Zeng W Q. Research on molybdenum disulfide/graphene heterostructure modulation of surface plasmon [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2018: 1-7.
曾玮琪. 二硫化钼/石墨烯异质结调制表面等离子体的研究 [D]. 镇江: 江苏大学, 2018: 1-7.
- [56] Maurya J B, Prajapati Y K, Singh V, et al. Sensitivity enhancement of surface plasmon resonance sensor based on graphene-MoS₂ hybrid structure with TiO₂-SiO₂ composite layer [J]. *Applied Physics A*, 2015, 121(2): 525-533.
- [57] Luo Y H, Hu S Q, Wang H, et al. Sensitivity-enhanced surface plasmon sensor modified with MoSe₂ overlayer [J]. *Optics Express*, 2018, 26(26): 34250-34258.
- [58] Rahman M S, Anower M S, Abdulrazak L F. Utilization of a phosphorene-graphene/TMDC heterostructure in a surface plasmon resonance-based fiber optic biosensor [J]. *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications*, 2019, 35: 100711.
- [59] Tang L, Casas J, Venkataramasubramani M. Magnetic nanoparticle mediated enhancement of localized surface plasmon resonance for ultrasensitive bioanalytical assay in human blood plasma [J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(3): 1431-1439.
- [60] Liu X, Cao J, Li H, et al. Mussel-inspired polydopamine: a biocompatible and ultrastable coating for nanoparticles *in vivo* [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(10): 9384-9395.
- [61] Hu W H, He G L, Zhang H H, et al. Polydopamine-functionalization of graphene oxide to enable dual signal amplification for sensitive surface plasmon resonance imaging detection of biomarker [J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(9): 4488-4493.
- [62] Liu Y, Ai K, Lu L. Polydopamine and its derivative materials: synthesis and promising applications in energy, environmental, and biomedical fields [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(9): 5057-5115.
- [63] Della V N F, Avolio R, Alfè M, et al. Building-block diversity in polydopamine underpins a multifunctional eumelanin-type platform tunable through a quinone control point [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(10): 1331-1340.
- [64] Wan Y, Zhang D, Wang Y, et al. Direct immobilisation of antibodies on a bioinspired architecture as a sensing platform [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2011, 26(5): 2595-2600.
- [65] Wood J B, Szyndler M W, Halpern A R, et al. Fabrication of DNA microarrays on polydopamine-modified gold thin films for SPR imaging measurements [J]. *Langmuir*, 2013, 29(34): 10868-10873.
- [66] Zeng J, Liang D K, Cao Z X. Study on a novel optical fiber temperature sensor based on surface plasmon resonance [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2004, 31(7): 838-842.
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.
- [67] Peng Y, Hou J, Huang Z H, et al. Temperature sensor based on surface plasmon resonance within selectively coated photonic crystal fiber [J]. *Applied Optics*, 2012, 51(26): 6361-6367.
- [68] Sharma A K, Pattanaik H S, Mohr G J. On the temperature sensing capability of a fibre optic SPR mechanism based on bimetallic alloy nanoparticles [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, 42(4): 045104.
- [69] Siddik A B, Hossain S, Paul A K, et al. High sensitivity property of dual-core photonic crystal fiber temperature sensor based on surface plasmon resonance [J]. *Sensing and Bio-Sensing Research*, 2020, 29: 100350.
- [70] Liu H, Bai B B, Zhang Y Z, et al. High-sensitivity temperature measurement based on SPR in gold-

- PDMS-coated photonic crystal fiber [J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(4): 0404003.
- 刘海, 白冰冰, 张砚曾, 等. 基于 SPR 效应的金-PDMS 涂覆光子晶体光纤高灵敏度温度测量[J]. 中国激光, 2020, 47(4): 0404003.
- [71] Hernández M, Zamarreño C R, Matías I R, et al. Optical fiber humidity sensor based on surface plasmon resonance in the infra-red region[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2009, 178: 012019.
- [72] Shao Y, Wang Y, Cao S Q, et al. Mechanism and characteristics of humidity sensing with polyvinyl alcohol-coated fiber surface plasmon resonance sensor [J]. Sensors, 2018, 18(7): 2029.
- [73] Mi H K, Wang Y J, Jin P, et al. Design of a ultrahigh-sensitivity SPR-based optical fiber pressure sensor[J]. Optik, 2013, 124(21): 5248-5250.
- [74] Jiang Z, Dong J, Hu S, et al. High-sensitivity vector magnetic field sensor based on side-polished fiber plasmon and ferrofluid[J]. Optics Letters, 2018, 43(19): 4743-4746.
- [75] Chen Y F, Sun W T, Zhang Y X, et al. Magnetic nanoparticles functionalized few-mode-fiber-based plasmonic vector magnetometer[J]. Nanomaterials, 2019, 9(5): 785.
- [76] Chen Q H, Han W Y, Kong X Y, et al. Detection of solution refractive index variation based on optical fiber surface plasmon resonance[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(8): 0804003.
- 陈强华, 韩文远, 孔祥悦, 等. 基于光纤表面等离子体共振检测溶液折射率变化[J]. 中国激光, 2020, 47(8): 0804003.
- [77] Xiao G L, Zhang K F, Yang H Y, et al. Refractive index sensor with double resonance peaks for D-type symmetric two-core photonic crystal fiber[J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(12): 1206001.
- 肖功利, 张开富, 杨宏艳, 等. D 型对称双芯光子晶体光纤双谐振峰折射率传感器[J]. 光学学报, 2020, 40(12): 1206001.
- [78] Lu C Y, Li Y P, Yuan Y F, et al. Ultrasensitive biochemical detection by employing two-dimensional $Ti_3C_2T_x$ MXene nanosheets [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2020, 57(9): 091601.
- 陆彩燕, 李勇萍, 袁玉峰, 等. 二维 $Ti_3C_2T_x$ MXene 纳米薄层用于超灵敏等离子体生化传感的研究[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(9): 091601.
- [79] Verma R, Gupta B D. Detection of heavy metal ions in contaminated water by surface plasmon resonance based optical fibre sensor using conducting polymer and chitosan[J]. Food Chemistry, 2015, 166: 568-575.
- [80] Tabassum R, Mishr S, Gupt B D. Surface plasmon resonance-based fiber optic hydrogen sulphide gas sensor utilizing Cu-ZnO thin films [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15(28): 11868-11874.
- [81] Mishra S K, Tripathi S N, Choudhary V, et al. SPR based fibre optic ammonia gas sensor utilizing nanocomposite film of PMMA/reduced graphene oxide prepared by *in situ* polymerization[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 199: 190-200.
- [82] Kant R, Tabassum R, Gupta B D. Fiber optic SPR-based uric acid biosensor using uricase entrapped polyacrylamide gel[J]. IEEE Photonics Technology Letters, 2016, 28(19): 2050-2053.
- [83] Kant R, Tabassum R, Gupta B D. A highly sensitive and distinctly selective d-sorbitol biosensor using SDH enzyme entrapped Ta_2O_5 nanoflowers assembly coupled with fiber optic SPR [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 242: 810-817.
- [84] Usha S P, Shrivastav A M, Gupta B D. FO-SPR based dextrose sensor using Ag/ZnO nanorods/ GO_x for insulinoma detection [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2016, 85: 986-995.
- [85] Arjmand M, Saghafifar H, Alijanianzadeh M, et al. A sensitive tapered-fiber optic biosensor for the label-free detection of organophosphate pesticides [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 249: 523-532.
- [86] Saylan Y, Akgönüllü S, Çimen D, et al. Development of surface plasmon resonance sensors based on molecularly imprinted nanofilms for sensitive and selective detection of pesticides [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 241: 446-454.
- [87] Shrivastav A M, Mishra S K, Gupta B D. Fiber optic SPR sensor for the detection of melamine using molecular imprinting [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 212: 404-410.
- [88] Verma R, Gupta B D. Optical fiber sensor for the detection of tetracycline using surface plasmon resonance and molecular imprinting [J]. The Analyst, 2013, 138(23): 7254-7263.
- [89] Shrivastav A M, Usha S P, Gupta B D. A localized and propagating SPR, and molecular imprinting based fiber-optic ascorbic acid sensor using an *in situ* polymerized polyaniline-Ag nanocomposite [J]. Nanotechnology, 2016, 27(34): 345501.
- [90] Shrivastav A M, Usha S P, Gupta B D. Fiber optic profenofos sensor based on surface plasmon resonance technique and molecular imprinting [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2016, 79: 150-157.
- [91] Cennamo N, D'Agostino G, Pesavento M, et al. High selectivity and sensitivity sensor based on MIP

- and SPR in tapered plastic optical fibers for the detection of l-nicotine [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 191: 529-536.
- [92] Shrivastav A M, Usha S P, Gupta B D. Highly sensitive and selective erythromycin nanosensor employing fiber optic SPR/ERY imprinted nanostructure: application in milk and honey [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2017, 90: 516-524.
- [93] Masson J F. Surface plasmon resonance clinical biosensors for medical diagnostics [J]. *ACS Sensors*, 2017, 2(1): 16-30.
- [94] Daems D, Lu J, Delpont F, et al. Competitive inhibition assay for the detection of progesterone in dairy milk using a fiber optic SPR biosensor [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2017, 950: 1-6.
- [95] Shi S, Wang L B, Wang A K, et al. Bioinspired fabrication of optical fiber SPR sensors for immunoassays using polydopamine-accelerated electroless plating [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(32): 7554-7562.
- [96] Lu J, Spasic D, Delpont F, et al. Immunoassay for detection of infliximab in whole blood using a fiber-optic surface plasmon resonance biosensor [J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(6): 3664-3671.

Progress in Sensitivity Enhancement for Optical Fibre Surface Plasmon Resonance Sensing

Ma Jinying^{1,2,3*}, Liu Tiegen^{1,2,3**}, Jiang Junfeng^{1,2,3}, Liu Kun^{1,2,3}, Wang Shuang^{1,2,3},
Zhang Zhao^{1,2,3}, Jing Jianying^{1,2,3}

¹ School of Precision Instruments & Opto-Electronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

² Key Laboratory of Opto-Electronics Information Technology, Ministry of Education, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

³ Tianjin Optical Fiber Sensing Engineering Center, Tianjin University, Tianjin 300072, China

Abstract

Significance An optical fibre surface plasmon resonance (SPR) sensor is one of the new type optical fibre sensors developed on the basis of optical fibre and sensing technologies. It has the inherent advantages of optical fibre and SPR sensors, such as high detection sensitivity and free labelling. Currently, it is used to measure physical parameters and detect chemical substances and biomass. Optical fibre SPR sensors make up for the shortcomings of conventional electrochemical sensors for substance detection and have a wide range of applications in the fields of chemistry, biology, medicine, and food safety.

With the rapid development of optical fibre SPR sensing technology, researchers have reviewed the current state of development in areas such as fibre SPR sensor structures, fibre substrates, and film materials. However, with the development and increased applications of fibre optic SPR sensors, sensitivity enhancement has gradually become one of the important parameters that limit the sensor's performance. Up to date, there is no review report on this important issue. Based on the relevant literature, this paper reviewed the sensitivity-enhancement technology of fibre SPR sensing, summarised the sensitivity-enhancement methods from the perspectives of fibre substrate structure, film structure, and film material, and prospected the future development direction of these sensors.

Progress The intensity of evanescent waves can be effectively enhanced by designing different fibre substrate structures. The most commonly used evanescent-wave enhanced fibre substrate structures are the D-type, U-type, tapered-type, and fibre core mismatch structures. The D-type structure is the side polishing structure, which polishes one side of the optical fibre to a plane, making it easier for the sensing film to be deposited on the surface of the core. The U-shaped structure fibre SPR sensor has a bent sensing area, which reduces the incident angle of the optical signal transmitted in the sensing area and enhances the penetration depth, leading to an enhanced evanescent field and improved sensing sensitivity. The sensing area of an optical fibre SPR sensor with a tapered-type structure is sandwiched between two tapered fibre regions. Core mismatched fibre SPR sensors mainly include multimode fibre (MMF)-single mode fibre (SMF)-MMF, SMF-MMF-SMF, SMF-hollow-fibre-SMF, SMF-phonic-crystal-SMF, and other types of structures. In addition, the sensitivity of SPR sensors can be improved using new types of optical fibres such as photonic crystal or micro-structured fibres as sensing substrates.

The types of metal films commonly used in optical fibre SPR sensors include gold, silver, copper, and aluminium. The thickness of these metal films is generally about dozens of nanometres. Single-layer silver film SPR sensors have high resolution and sensitivity. However, the gold film is generally used in SPR sensors owing to the chemical activity of silver. The fibre optic SPR sensor with a silver-gold bimetallic film structure has a layer of gold film on the surface of the silver film, which makes the sensor have the advantages of high sensitivity and high resolution and enables the sensor to make full use of the advantages of stable chemical characteristics of the gold film. Because metal nanoparticles, particularly gold and silver nanoparticles, have strong plasma and catalytic effects, they are often used in the fabrication of optical devices. For some low molecular weight substances to be measured, metal nanoparticles can be combined with such substances, which amplifies the SPR signal and further improves the sensing sensitivity. Compared with other nanoparticles, gold nanoparticles have better biocompatibility and unique optical and electrical properties and are easy to prepare.

The surface of a common single metal film SPR sensor is relatively active, and it is easy for the sensor to react with the solution to be tested during the detection process, resulting in a reduction of the sensitivity. This problem can be solved by adding additional film materials on the surface of the metal film, which will improve the performance of the SPR sensor. As an important sensitive material, metal oxides are widely used. When the metal oxide film is used as the auxiliary film layer, the electric field distribution in the sensing film layer changes and the electric field intensity is enhanced. Thus, the sensitivity of the optical fibre SPR sensor can be effectively improved. Common auxiliary metal oxide films mainly include zinc oxide, indium tin oxide, and titanium dioxide. Transition metal dichalcogenides (TMDCs) have attracted considerable attention owing to their unique optical, electrical, and electrochemical properties. By chemical stripping, high-quality single or multilayer TMDC films can be prepared, which can be applied to optical fibre SPR sensors to improve their sensing performance.

Conclusions and Prospects Currently, the sensitivity-enhancement technologies have been used for the optical fibre SPR sensors. Furthermore, the optical fibre structure, film structure, and film material are focused on, which helps in effectively improving the fibre SPR sensor refractive index sensing sensitivity and providing practical and effective technical support for future development. Further breakthroughs are expected in the following areas. First, the sensitivity of the fibre SPR sensor can be improved using different sensitivity-enhancement methods, such as using optical fibre structure, film structure, and film material. Second, according to the target characteristics of the required sensor, the dielectric constant of the film material can be inversely calculated using reverse design and the composition and lattice structure design of the new thin-film material can be realized. Finally, by increasing the SPR coupling efficiency, the two-photon 3D micro-nano printing technology can be used to further improve the sensitivity.

Key words fiber optics; fiber sensing; surface plasmon resonance; sensitivity enhancement; refractive index

OCIS codes 060.2370; 250.5403