

氧化石墨烯增强型表面等离子体共振光纤传感器

赵静^{1**}, 王英², 王义平^{2*}

¹深圳信息职业技术学院, 广东 深圳 518172;

²深圳大学光电工程学院, 广东 深圳 518061

摘要 提出了一种基于侧边抛磨光纤的氧化石墨烯增强型表面等离子体共振光纤传感器。以银膜为激发表面等离子体波的金属层,采用正十八硫醇作为桥连层,在银基光纤传感器表面修饰了寡层氧化石墨烯纳米膜。表层复合膜为银膜提供了钝化保护,传感器稳定性增强。在 1.32~1.34 RIU(RIU 为单位折射率)的检测区域中,其平均灵敏度达到 2252.5 nm/RIU,相比于氧化石墨烯修饰前的同结构、同参数的光纤传感器,其折射率灵敏度提高了 1.48 倍,且器件优化指标没有因为膜层增加而大幅降低。该传感器生物分子组装效率高,可进一步应用于抗体、抗原免疫检测等领域。

关键词 光纤光学; 氧化石墨烯; 表面等离子体共振; 光纤传感器; 侧边抛磨光纤

中图分类号 O436

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.230601

Graphene-Oxide-Enhanced Surface Plasmon Resonance Fiber Sensor

Zhao Jing^{1**}, Wang Ying², Wang Yiping^{2*}

¹Shenzhen Institute of Information Technology, Shenzhen, Guangdong 518172, China;

²College of Optoelectronic Engineering, Shenzhen University, Shenzhen, Guangdong 518061, China

Abstract This paper proposes a graphene-oxide-enhanced surface plasmon resonance (SPR) sensor based on side-polished fiber. A silver film is deposited to excite the surface plasmon wave. Seldom graphene oxide nano-films are then decorated on the silver surface of the sensor, where self-assembly octadecanethiol films serve as a link between graphene oxide and silver. The decorated composite films protect the silver film from degradation and enhance the sensor's stability. Compared with the same SPR sensor without graphene-oxide decoration, the average sensitivity of the proposed SPR sensor is 2252.5 nm/RIU in the test range of 1.32-1.34 RIU (RIU is refractive index unit), which is enhanced by 1.48 times, and the figure of merit is comparable with the former without any significant decrease due to the increase of film layers. The proposed fiber sensor is a promising candidate in applications such as antibody antigen immunoassays with high immobilization ability.

Key words fiber optics; graphene oxide; surface plasmon resonance; fiber sensor; side-polished fiber

OCIS codes 060.2370; 160.4236; 230.1150

1 引言

表面等离子体共振(SPR)传感技术是近代物理光学、材料化学、生物医学等学科交叉结合的新兴技术。近 30 多年来,SPR 传感技术已迅速发展成为生化检测领域的主流技术之一^[1]。SPR 传感技术本质上是对环境折射率的变化进行响应,具有无需标记、响应快速、灵敏度高、分辨率高、抗电磁干扰等

优点,因而被广泛应用于食品安全、环境监测、药物筛查、疾病诊断等检测领域。相对于体积庞大、造价高昂、不能进行实时检测的传统棱镜型 SPR 传感系统,光纤 SPR 传感器体积小、质量小、实时灵敏、检测成本低、可进行远程在线监测,易于分布式或准分布式布网,代表了未来 SPR 传感系统便携化、网络化、低成本化、在线远程监测的发展方向,因而成为近年来各国研究人员关注的热点^[2-3]。

收稿日期: 2019-01-07; 修回日期: 2019-03-21; 录用日期: 2019-04-11

基金项目: 深圳市科技计划创客专项基金(GRCK2017042409545619)、深圳信息职业技术学院校级科研项目(2017)

* E-mail: ypwang@szu.edu.cn; ** E-mail: 2017000002@szit.edu.cn

光纤 SPR 传感器是将高灵敏度的表面等离子体传感技术与低损耗的光纤传输技术有机结合的产物。光纤作为激发表面等离子体波共振效应的载体,既能起到传感作用,又可承担光传输的功能。1993年,Jorgenson等^[4]提出了在线传输型及终端反射型两种结构的光纤 SPR 传感装置,使光纤 SPR 传感技术得以实际应用。作为在线传输型光纤 SPR 传感器的代表——基于侧边抛磨光纤(SPF)的 SPR 传感器,是通过机械研磨的方法将光纤的部分包层去掉,抛光直至光纤抛磨面接近纤芯,再在其上镀一层金属膜。当宽带光注入光纤并在纤芯界面处发生全反射时,光纤抛磨面附近的倏逝波将与金属薄膜内部的自由电子相互作用,从而激发产生沿金属薄膜表面传播的表面等离子体波。当倏逝波的波矢与表面等离子体波的波矢相匹配时,激发产生 SPR 现象^[5-7]。侧边抛磨光纤抛磨面平整,有利于淀积形成均匀的金属膜层,该类光纤结构简单、加工工艺重复性高、成本低,且基于侧边抛磨光纤的 SPR 传感器灵敏度较高,因而具有较大的应用潜力。相对于研究报道较多的基于金膜的金-SPR 传感器,以银膜为金属膜层的银-SPR 传感器共振谱宽度更窄,具有更高的检测精度及信噪比^[8]。此外,银-SPR 传感器以银替代金,传感器成本将大大降低。然而,银在空气、水等环境中容易发生氧化、硫化等反应,稳定性较差,从而限制了银-SPR 传感器在实际检测中的广泛应用。

石墨烯是一种从石墨材料中剥离出来的单层碳原子平面材料,由 sp_2 杂化的碳原子经 $\pi-\pi$ 共价键组合成二维平面网状结构,其膜层厚度仅为 0.335 nm,是目前世上最薄、最坚硬的纳米材料。近年来,石墨烯及其衍生物氧化石墨烯(GO)在生化检测领域得到了极大应用^[9]。GO 具有与石墨烯类似的平面二维结构,其表面富含 $-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{O}-$ 等基团,边缘含有 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{COH}$ 基团,因而 GO 具有较好的亲水性和可修饰性,有利于制备氧化石墨烯基复合材料。此外,GO 还具有巨大的比表面积、卓越的生物兼容性,使生物分子的吸附能力大大增强。近年来,已有文献报道采用 GO 修饰金/银膜,从而改善了基于棱镜结构的 SPR 生化传感器的检测性能^[10-11]。Chiu 等^[12]比较了“8-巯基辛酸”修饰的芯片与“半胱胺盐酸盐-GO”修饰的芯片与牛血清白蛋白(BSA)的结合能力,发现 2 mg/mL 的 GO 修饰的后者芯片可以结合 100 pg/mL 的 BSA,而前者芯片只能结合 10 ng/mL 的 BSA,经 GO 修

饰后的芯片具有更高的响应灵敏度及更低的检出下限。

基于上述研究背景,为改善银-SPR 传感器的稳定性能,并在提高 SPR 传感灵敏度的基础上进一步增强其对生物分子的自组装性能,本文提出了一种基于氧化石墨烯复合膜结构的侧边抛磨光纤 SPR 传感器,采用 GO 纳米薄膜修饰传感器表层银膜,利用 GO 稳定的化学性能为银膜提供保护^[13],同时 GO 膜层巨大的比表面积为生物分子修饰提供了高负载率的自组装基底。该基于侧边抛磨光纤的银-SPR 传感器成本低,稳定性、灵敏度高,对生物分子的自组装能力强,可将其进一步应用在生化检测应用中。

2 传感器原理及制作

2.1 光纤 SPR 传感原理

表面等离子体共振波(SPW)是光在介质界面处发生全反射时,界面附近的倏逝场与金属膜层内部的自由电子相互作用,从而激发产生出沿金属薄膜表面传播的电子振荡波。当满足相位匹配条件时,入射光的能量耦合到金属膜层等离子体波中,入射光被吸收,从而导致输出的反射光能量急剧下降,反射光谱中出现共振吸收峰,即 SPR 共振峰。

基于该物理光学原理,侧边抛磨光纤 SPR 传感器中激发产生的 SPR 效应是基于四层结构:光纤纤芯、光纤剩余包层、表层金属膜层,以及传感器外的待测样液。当入射光在光纤纤芯内为全反射传输时,会在光纤包层浅表处产生倏逝波,并与金属膜层中的表面等离子体波发生能量耦合,产生 SPR 共振峰。该激发过程中,入射光的波长、入射角度、纤芯折射率、金属介电常数、待测样液的折射率是影响 SPR 共振峰的关键因素。对于波长检测型的光纤 SPR 传感器来说,当不同折射率的待测样液与金属膜层接触时,SPR 共振峰的波长位置将发生相应漂移。因此,SPR 共振峰对金属膜层外界样液折射率的敏感响应可以通过 SPR 共振峰波长位置的改变量来定量评估。

通常,传输光归一化传输率可表示为

$$T = \frac{S_{\text{sample}} - S_{\text{noise}}}{S_{\text{air}} - S_{\text{noise}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: S_{noise} 为将 SPR 传感器连接于测试光路中,关闭光源,即输入光强为零时,光纤光谱仪在传感器另一端检测到的背景光强信号,是反映系统背景噪声的参数; S_{air} 为将 SPR 传感器置于空气中,连通光路

后,光纤光谱仪测试到的传感器末端输出光的光强; S_{sample} 为将 SPR 传感器浸没于待测液体中,光源光强恒定的情况下,光谱仪测试到传感器的输出光强。即归一化的传输率是扣除系统背景噪声后,SPR 传感器在待测液体中的输出光强(光子数)与其在空气中的输出光强(光子数)的比值。根据该比值在整个光谱范围内作曲线,即可得到反映传输光激发 SPR 效应后光能损耗的分布曲线。分布曲线中光强最低处对应的波长为 SPR 共振峰的共振波长。

光纤 SPR 传感器通常采用波长调制,共振条件下损耗峰对应的波长为共振波长。当外界待测液体的折射率变化为 Δn ,共振波长相应改变 $\Delta \lambda$,其灵敏度 S 可表示为^[1]

$$S = \frac{\Delta \lambda}{\Delta n} \quad (2)$$

SPR 共振峰的尖锐程度可由共振峰的半峰全宽 $\omega_{1/2}$ 描述,表示为 SPR 峰值高度一半处对应的谐振峰宽度,它与 SPR 传感器的分辨率密切相关。较小的 $\omega_{1/2}$ 有利于提高 SPR 传感器的分辨率性能。

为综合反映 SPR 传感器灵敏度及分辨率性能,采用优化指标 F_{OM} 来评价 SPR 传感器的综合性能。 F_{OM} 定义为 SPR 传感器的灵敏度与谐振峰 $\omega_{1/2}$ 的比值,可表示为^[1]

$$F_{\text{OM}} = \frac{S}{\omega_{1/2}} \quad (3)$$

由(3)式可知,优化指标 F_{OM} 与传感器的灵敏度成正比,与谐振峰的半峰全宽 $\omega_{1/2}$ 成反比。因此,响应灵敏度越高、半峰全宽越窄,获得的传感器优化指标 F_{OM} 越高,因而得到的 SPR 传感器性能更加优异。

2.2 GO 增强型光纤 SPR 传感器的制作

本文提出的 GO 增强型 SPR 侧边抛磨光纤传感器的制作流程如图 1(a) 所示,总体分为 4 个步骤:1)制作传感器的光耦合基底——侧边抛磨光纤;2)淀积传感器表面金属薄膜(SPF/Ag);3)基于表面自组装(SAM)法制作含有巯基的正十八硫醇(ODT)单分子“链接层”(SPF/Ag/ODT);4)基于表面自组装法制作 GO 纳米薄膜层(SPF/Ag/ODT/GO)。

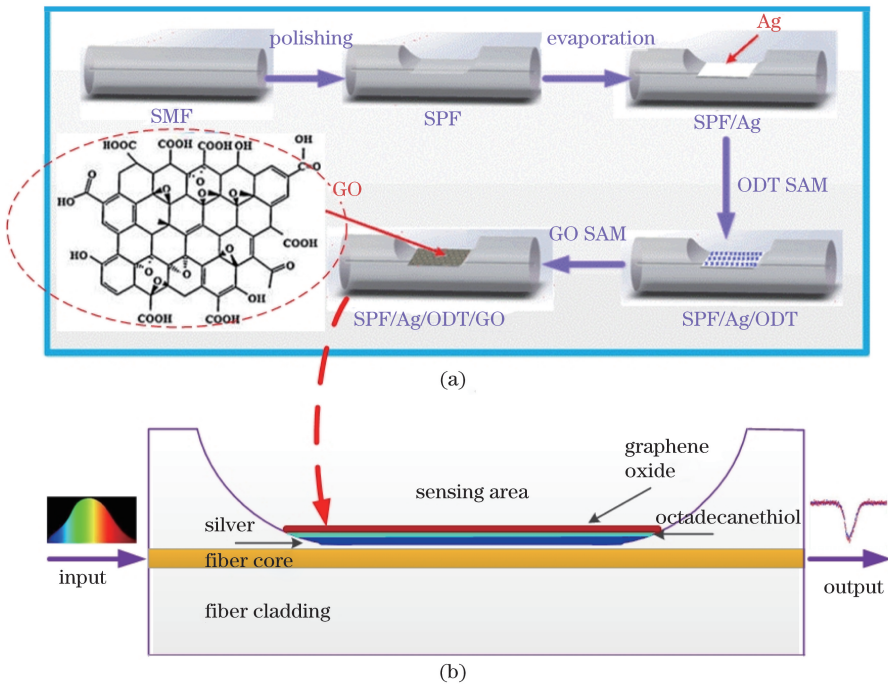


图 1 GO 增强型 SPR 侧边抛磨光纤传感器。(a) 制作流程;(b) 纵向截面图

Fig. 1 GO-enhanced SPR sensor based on side-polished fiber. (a) Schematic of process for fabricating; (b) longitudinal section

基于侧边抛磨光纤的 SPR 传感器的优点在于:1)光纤抛磨面接近纤芯,强倏逝场能有效激发 SPR 效应;2)平整的光纤抛磨面有利于金属薄膜的均匀淀积。因此,传感器制作的首要步骤是制作抛磨面接近纤芯、表面质量高的光耦合基底——侧边抛磨

光纤,如图 1(a) 第 1 步所示。取普通标准单模光纤 SMF-28,纤芯和包层直径分别为 $8 \mu\text{m}$ 和 $125 \mu\text{m}$ 。采用轮式机械研磨工艺,依次使用颗粒度为 5, 2, $1 \mu\text{m}$ 的金刚砂纸对光纤进行粗磨、细磨、抛光去掉光纤侧边的大部分包层,获得抛磨面接近纤芯且光

滑度、平整度良好的侧边抛磨光纤。其沿光纤纵向的截面图如图 1(b)所示。可见侧抛光纤纵向截面中间区域平坦、两端有渐变弧度。其中,抛磨区中部平坦区的长度即为光纤的抛磨长度,光纤直径减去抛磨掉的包层厚度即为光纤的剩余厚度,它反映了抛磨面与纤芯的距离位置。传感器制作过程中,侧抛光纤的剩余厚度、抛磨长度,以及光纤抛磨面的表面质量是成功制备光耦合基底的关键。由于光纤全反射产生的倏逝场的深度仅为光波长量级,因此理论上光纤的剩余厚度应尽量为零,以最大程度上保证纤芯中的光能耦合到抛磨面表层。然而,实际加工中,由于通过显微成像观测光纤剩余厚度有一定误差,难以控制抛磨面正好位于纤芯界面处,而且过度的抛磨将引入较大的光能损耗,对后续 SPR 传感器制作不利。因此侧抛光纤制作过程中,采用光功率计对光纤抛磨进程光功率在线监测。前期实验表明^[14],纤芯距离抛磨面距离 1~2 μm ,即光纤的剩余厚度为 67.5~68.5 μm ,光纤抛磨后光功率损耗控制在 2 dB 以内为宜。为减小光损耗,光纤抛磨长度优化为 5 mm。

光纤表面金属膜的厚度、形状、均匀性对 SPR 的光谱特性及后续制作的传感器性能有直接影响。如图 1(a)第 2 步骤所示,在步骤 1 中制备的侧边抛磨光纤上,采用真空磁控溅射或热蒸镀的方法,在光纤抛磨面上均匀淀积一层厚度为 40~50 nm 的银薄膜,作为激发 SPR 的金属膜层。银膜厚度对 SPR 共振峰有直接影响。理论上分析,银膜越厚,SPR 光谱图的共振峰越浅,SPR 共振强度减小, $\tau_{1/2}$ 越大,不利于提高传感器性能。实验优化表明,最佳银膜厚度为 40 nm。

图 1(a)第 3、4 步骤为银-SPR 传感器的表面修饰部分。第 3 步骤中,采用表面自组装方法,制作了银薄膜与 GO 膜层间的中间“链接层”。表面自组装了含有 ODT 单分子层,它能通过 Ag—S 共价键与银膜层相连,也能通过静电吸附作用与 GO 膜层连接。此外,ODT 膜层为 Ag、GO 膜层提供桥连的同时,也在银膜表面形成了致密的保护层,对银膜起到钝化保护的作用。实验中,配置了浓度为 0.01 mol/L 的 ODT 溶液,溶剂为无水乙醇,磁力搅拌器将溶液混合均匀后,倒入固定有银-SPR 传感器的反应池,将传感器淹没,密封并放置于室温环境中自组装 36 h。组装完毕后取出光纤传感器并用大量乙醇溶液反复清洗,去掉多余的未被组装的 ODT,并用 N_2 轻轻吹干传感器备用。

图 1(a)第 4 步骤中完成了对传感器表面的 GO 纳米膜层自组装。将完成步骤 3 的光纤传感器样品清洗干燥后,置于的 1 mg/mL 的 GO 的水溶胶体系中静置 40~60 min。由于富含含氧官能团的 GO 溶胶表面带负电,而 ODT 通过 Ag—S 键作用在银膜表面形成了带正电荷的膜层,在静电吸附的作用下,溶胶中被均匀分散的 GO 被表面自组装在 ODT 膜层上。单层或层数较少的结构的寡层 GO 膜层是提升的 SPR 传感器性能的关键。通常,GO 单层片状膜层的厚度约为 1.0~1.4 nm^[15]。实验中,需对 GO 溶液进行充分分散并控制 GO 膜层厚度在 5 nm 以内。

2.3 GO 的表征

实验中使用商用氧化石墨烯纳米粉末,采用大功率五面振动超声波机对 GO 水溶液进行恒温水浴超声,制作得到分散程度好、团聚少的 GO 溶胶。如图 2 所示,GO 溶胶的丁达尔溶胶现象采用普通激光笔照射观测,其特征紫外吸收光谱采用紫外可见光近红外分光光度计测试。可以看到,曲线所示的吸收光谱在 230 nm 波长附近处存在一吸收峰,与文献[15]报道的 GO 紫外吸收光谱吸收峰位置一致。在 300 nm 的波长附近有一个很弱的吸收峰,这是由 GO 中羧基电子的 $n-\pi^*$ 转移所致。该结果证实了实验制得的分散溶液为 GO 溶胶,并在 $\pi-\pi$ 键结合的碳环结构上具有含氧基团。

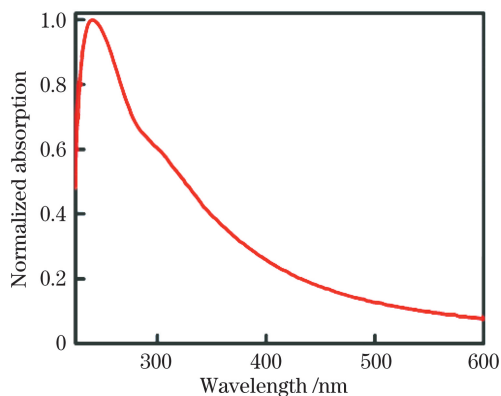


图 2 GO 溶胶的紫外吸收峰及丁达尔现象

Fig. 2 Ultraviolet absorption spectral peak of dispersed aqueous GO sol and inset illustrates Tyndall effect

图 3(a)、(b)分别为经 ODT、GO 自组装后的光纤抛磨面的表面形貌图,由 10000 倍扫描电镜 (SEM) 观测得到。可以看出,光纤抛磨面上由于淀积了银膜并自组装了 ODT 单分子层,其表面有膜状物质分布。进一步经 GO 自组装后,密集的黑色

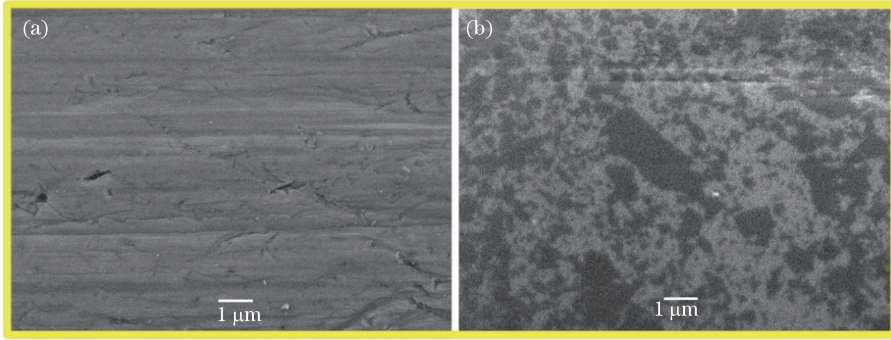


图3 银-光纤 SPR 传感器表面自组装不同膜层后的表面形貌 SEM 图。(a) ODT 膜层;(b) GO 膜层

Fig. 3 SEM images of surface morphology of silver-coated SPR fiber sensor after self-assembly of different films.

(a) ODT film; (b) GO film

片状结构分布在光纤抛磨面上,与文献[16]报道的 GO 自组装膜层的外形类似,GO 的片层结构自组装在了光纤 SPR 传感器的表面上。

进一步采用原子力显微镜 (AFM) 来观测 GO 膜层的表面形貌,并测试膜层上不同位置的 GO 厚

度。如图 4 所示,可以看出 GO 表面上有明显的片状膜层分布,左侧图中膜层在实线、虚线标注的位置的厚度分别为 2.059058 nm,3.582717 nm。依据已报道的文献[15-16],GO 单层膜厚度约为 1.0~1.4 nm,可以判断 GO 的膜层为寡层。

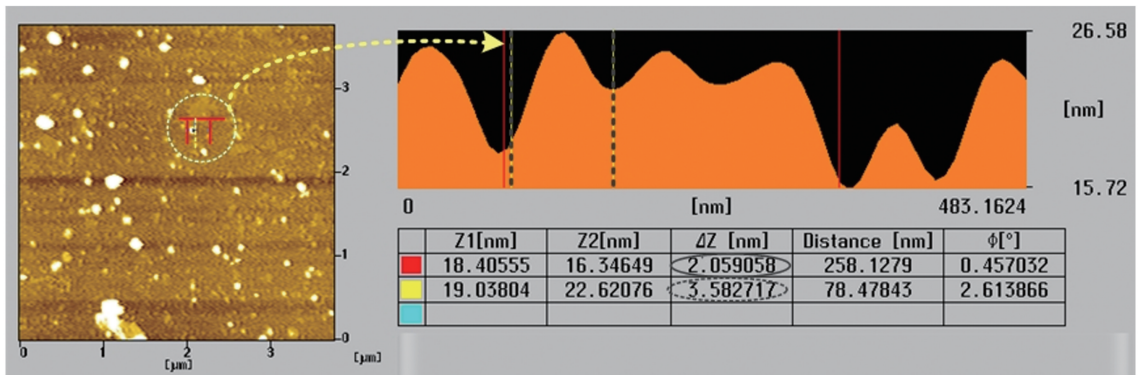


图4 光纤 SPR 传感器表面自组装 GO 膜层后的 AFM 形貌图

Fig. 4 AFM image of SPR fiber sensor's surface after self-assembly of GO film

3 传感性能测试

3.1 测试方法

实验中搭建了光纤 SPR 传感器的共振峰在线检测平台,如图 5 所示。完成 ODT 自组装的光纤 SPR 传感器被固定在自制的 Teflon 反应池中,传感区域位于反应池中央,两端分别与卤素光源及光纤光谱仪连接。计算机控制光纤光谱仪的测试进程,并可实时描绘出传感器输出光在整个测试波长范围内的光子数曲线。取 GO 溶胶缓慢滴入反应池中,淹没光纤的传感区域,正在进行 GO 自组装的侧边抛磨光纤 SPR 传感器实物如图 5 右图所示。

3.2 SPR 共振峰测试

对比实验分别测试了“银-光纤 SPR 传感器”、“ODT-银-光纤 SPR 传感器”、“GO-ODT-银-光纤 SPR 传感器”共振峰的演变情况,如图 6 所示。3 组

传感器除表面修饰膜层不同以外其他参数相同。可以看到,传感器自组装 ODT 后,共振峰展宽,如图中点线所示,共振波长由 510 nm 红移至 525 nm 附近。传感器继续自组装 GO 后,共振峰明显展宽,如图中虚线所示,共振波长红移至 530 nm 附近。共振波长红移,传感器灵敏度提高,因此传感器折射率灵敏度不会因表层组装的 ODT、GO 复合膜而大幅降低。但共振峰展宽、变浅及 $\omega_{1/2}$ 增大将可能导致传感器的分辨率降低。

3.3 传感性能测试

测试该传感器对待测液折射率的传感响应特性。固定传感器,将其依次浸入 5 组折射率匹配液中,匹配液折射率为 1.30~1.34 RIU,每个测试点的折射率间隔 0.01 RIU,每组测试后传感器需用乙醇溶液重复清洗复位。光纤传感器一端接卤素光源,波长范围为 300~1100 nm;另一端接光纤光谱

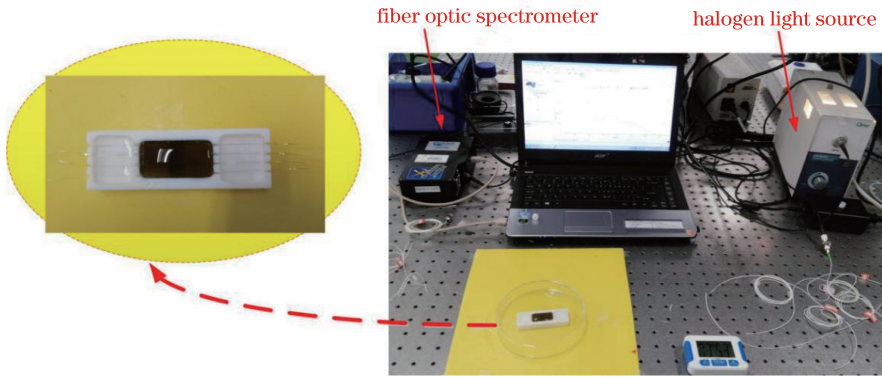


图5 光纤 SPR 传感器的共振峰检测平台及 GO 自组装实物图

Fig. 5 Platform for *in-situ* monitoring resonance peak in transmission spectrum of SPR fiber sensor and Teflon reaction cell employed for self-assembly of GO film

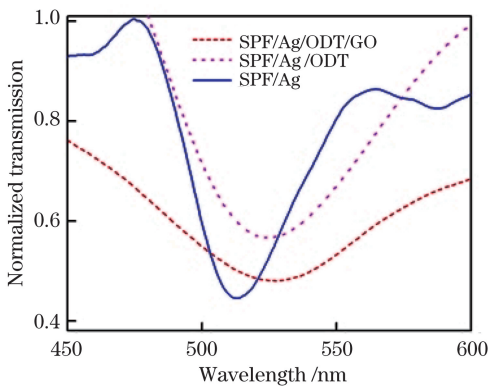


图6 银-光纤 SPR 传感器 ODT、GO 自组装后 SPR 共振峰对比

Fig. 6 Comparison of resonance peaks in transmission spectra of silver-coated SPR fiber sensor after self-assembly of ODT and GO films

仪,记录整个波段输出光子数的变化曲线。根据(1)式,对5组光输出曲线进行归一化,得到的 SPR 共振峰如图 7 (a)所示。可以看到,随着液体折射率增加,SPR 共振峰向长波方向漂移,共振波长由 527 nm 红移至 595 nm,而共振峰稍有展宽。

以待测样液的折射率与 SPR 谐振峰的共振波长作图,得到如图 7 (b)左轴所对应的“共振波长与折射率的响应关系曲线”。由(2)式依次计算每两组测试点间传感器的灵敏度,得到折射率间隔为 0.01 RIU 的“灵敏度与折射率的关系曲线”,如图 7(b)右轴所示。可以看到,随着待测样液折射率的增大,传感器灵敏度逐渐增高。当样液折射率为 1.33 RIU 时,此区间折射率响应灵敏度最高达到 2488 nm/RIU。当样液折射率继续增大为 1.34 RIU 时,灵敏度降低至 2017 nm/RIU。由于水相待测液体的折射率通常在 1.33~1.34 RIU 区域,因此将该传感器应用于后续水相生化溶液检测时,

传感灵敏度可高达 2488 nm/RIU,相对于已报告的光纤 SPR 传感器具有较高的灵敏度。但由于修饰 ODT/GO 复合膜后,传感器的 SPR 共振峰展宽, $\omega_{1/2}$ 增加,器件的分辨率将会有所降低。

4 讨 论

为研究 GO 自组装膜层对传感器性能的影响,将本文提出的 GO 增强型 SPR 光纤传感器与文献[14]中采用同样方法制作、同样光纤结构参数、银膜厚度均为 40 nm 的另一类未经 GO 修饰的“Ag-侧边抛磨光纤 SPR 传感器”进行了性能对比,如表 1 所示。分别在折射率为 1.32, 1.33, 1.34 RIU 的待测样液中测试,两类传感器的平均折射率响应灵敏度、平均 $\omega_{1/2}$ 、平均器件优化指标 F_{OM} 分别由各测试点值代入(1)式、(2)式、(3)式计算并求平均值得到。从表中可以看到,当待测样液折射率为 1.32~1.34 RIU 时,未经 GO 修饰的“Ag-侧边抛磨光纤 SPR 传感器”的平均灵敏度为 1523.5 nm/RIU,平均 $\omega_{1/2}$ 为 39.3 nm;而 GO 增强型 SPR 光纤传感器的平均灵敏度增大为 2252.5 nm/RIU,相对于 GO 修饰前提高了 1.48 倍,但由于 SPR 共振峰展宽,其平均 $\omega_{1/2}$ 增大到 60.5 nm。由平均灵敏度与平均 $\omega_{1/2}$ 的比值计算得到平均优化指标 F_{OM} ,分别为 38.76 RIU⁻¹、37.22 RIU⁻¹,两者相当。这是因为寡层 GO 膜与银膜结合激发的表面等离子体波强度大大增强,更多的光能耦合进表面等离子体波中并与外界物质作用,使得传感器灵敏度增加,但表层修饰 ODT、GO 复合膜也使得传感器 SPR 共振峰展宽, $\omega_{1/2}$ 增大与灵敏度提高相抵消,因而得到的传感器优化指标与 GO 修饰前的相当。

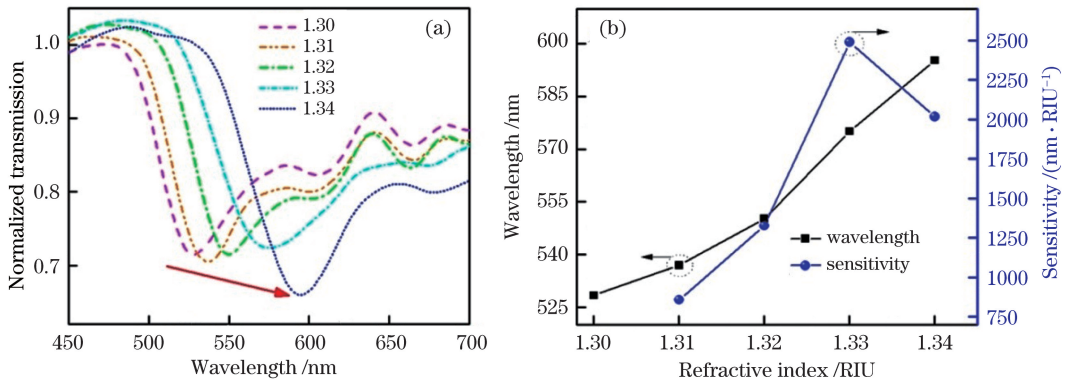


图7 GO增强型SPR光纤传感器在不同折射率液中的性质对比。(a)归一化共振峰对比；

(b)共振波长、灵敏度与折射率的关系曲线

Fig. 7 Performance comparison of GO-enhanced SPR optical fiber sensor in different refractive-index liquids.

(a) Comparison of normalized resonance peaks in transmission spectra; (b) resonance wavelength and sensitivity as functions of refractive index

表1 GO增强型SPR光纤传感器与GO修饰前的银-SPR光纤传感器的性能对比(1.32~1.34 RIU)

Table 1 Performance comparison between GO-enhanced SPR fiber sensor and silver-coated SPR fiber sensor without GO decoration (1.32-1.34 RIU)

Performance	Ag-SPR fiber sensor	GO enhanced SPR fiber sensor
Average sensitivity / (nm·RIU ⁻¹)	1523.5	2252.5
Average $\omega_{1/2}$ / nm	39.3	60.5
Average F_{OM} / RIU ⁻¹	38.76	37.22

5 结 论

提出了一种GO增强型侧边抛磨光纤SPR传感器,采用正十八硫醇ODT作为桥连层,将GO纳米膜层自组装在光纤SPR传感器的表面银膜上。ODT、GO复合膜性能稳定,为银膜提供了钝化保护,传感器稳定性增强。同时,GO膜层比表面积巨大,对生物分子的组装效率更高,有利于后续生化检测应用。实验搭建了光纤SPR传感检测平台,对SPR光纤传感器自组装ODT、GO膜层前后的共振峰演变进行了监测。通过测试传感器在不同折射率液体中的归一化SPR共振峰,计算出在1.32~1.34 RIU检测区中,平均折射率灵敏度达到2252.5 nm/RIU,相比于之前实验未经GO修饰的光纤SPR传感器,灵敏度提高了1.48倍。由于表层ODT、GO复合膜使SPR共振峰展宽,但器件灵敏度增加,故器件平均优化指标并无明显降低。该传感器灵敏度高、性能指标优、成本低、生物兼容性好、组装能力强,可进一步组装生物分子,应用于抗

体、抗原免疫检测等领域中。

参 考 文 献

- [1] Homola J. Present and future of surface plasmon resonance biosensors[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2003, 377(3): 528-539.
- [2] Giallorenzi T G, Bucaro J A, Dandridge A, *et al.* Optical fiber sensor technology [J]. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 1982, 30(4): 472-511.
- [3] Wang Y P. Review of long period fiber gratings written by CO₂ laser[J]. Journal of Applied Physics, 2010, 108(8): 081101.
- [4] 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.
- [5] Fan Z K, Zhang Z C, Wang B Z, *et al.* Research progress of photonic crystal fiber refractive index sensors based on surface plasmon resonance effect [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2019, 56(7): 070004.
- [6] Guo T. Review on plasmonic optical fiber grating biosensors[J]. Acta Optica Sinica, 2018, 38(3): 0328006.
- [7] Wang W H, Xiong Z Y, Shi W Q, *et al.* Fiber-optic surface plasmon resonance sensing technology [J].

- Laser & Optoelectronics Progress, 2017, 54(9): 090008.
- 王文华, 熊正焯, 师文庆, 等. 光纤表面等离子体共振传感技术[J]. 激光与光电子学进展, 2017, 54(9): 090008.
- [8] Mitsushio M, Miyashita K, 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.
- [9] 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.
- [10] Zhang J, Sun Y, Xu B, *et al.* A novel surface plasmon resonance biosensor based on graphene oxide decorated with gold nanorod-antibody conjugates for determination of transferrin [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2013, 45: 230-236.
- [11] Chiu N F, Huang T Y, Lai H C. Graphene oxide based surface plasmon resonance biosensors [M] // Aliofkhaezrai M. Advances in graphene science. London: IntechOpen, 2013: 191-216.
- [12] Chiu N F, Huang T Y. Sensitivity and kinetic analysis of graphene oxide-based surface plasmon resonance biosensors [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 197: 35-42.
- [13] Kravets V G, Jalil R, Kim Y J, *et al.* Graphene-protected copper and silver plasmonics [J]. Scientific Reports, 2015, 4: 5517.
- [14] Zhao J, Cao S Q, Liao C R, *et al.* Surface plasmon resonance refractive sensor based on silver-coated side-polished fiber [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 230: 206-211.
- [15] Villar-Rodil S, Paredes J I, Martínez-Alonso A, *et al.* Preparation of graphene dispersions and graphene-polymer composites in organic media [J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(22): 3591-3593.
- [16] Paredes J I, Villar-Rodil S, Solís-Fernández P, *et al.* Atomic force and scanning tunneling microscopy imaging of graphene nanosheets derived from graphite oxide [J]. Langmuir, 2009, 25(10): 5957-5968.