

文章编号: 0253-2239(2001)-01-0083-05

表面等离子体激元共振溶胶-凝胶薄膜传感器

顾铮先 冯仕猛 梁培辉 张伟清

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要: 采用溶胶-凝胶金属氧化物半导体薄膜, 作为表面等离子体激元共振效应的光化学传感器的传感介质。分析了金属 Ag 膜与传感薄膜的光学参数对传感器灵敏度的影响。通过在金属层与传感层之间优化设计中间层, 进一步提高了传感器灵敏度。选择 SnO₂ 薄膜及 SiO₂ 薄膜作为传感层与中间层, 对三种气体 NH₃、C₂H₅OH、C₃H₈ 进行气敏实验, 结果表明结构优化的传感器具有更高的灵敏度。

关键词: 表面等离子体激元共振; 溶胶-凝胶; 薄膜传感器; 光学参数

中图分类号: TN136; O484 文献标识码: A

1 引 言

随着光纤技术及光集成技术的迅猛发展, 光化学传感器引起了人们极大关注。目前这种传感器已广泛应用于工业、环境、生物医学的检测中^[1]。光化学传感器性能的优劣, 很大程度上取决于敏感层材料本身及使用的光学测试手段。近几年发展起来的溶胶-凝胶工艺制备多孔敏感材料^[2~4]及高分辨表面等离子体激元共振技术成为光化学传感器的研究热点。

溶胶-凝胶工艺制备的敏感材料孔隙率高, 物理化学性质可塑性强, 且易于包埋化学生物试剂分子, 已用于各种不同的传感器结构如单块、薄膜、侧式或端式涂膜光纤^[5]以及平面波导^[6]中。表面等离子体激元共振效应自 1983 年首次用于气体传感器以来^[7], 利用这一效应制作的传感器结构由棱镜耦合型向波导型、光纤型发展, 结合光干涉技术, 表面等离子体激元共振气体传感器对折射率的分辨力可达 4×10^{-8} ^[8]。

但是, 在以往对光化学传感器特别是气体传感器的研究中, 未考虑将溶胶-凝胶工艺及表面等离子体激元共振效应两者结合起来, 以提高传感器的性能。溶胶-凝胶薄膜由于其孔隙率高, 相应的比表面积也很大, 对气体的敏感度和响应度高, 特别适合于作气敏材料。基于表面等离子体激元共振效应的传感器灵敏度高, 但文献报道的这类传感器用于气体检测时, 所采用的敏感膜均为有机膜或 LB 膜^[9, 10]。本文综合了溶胶-凝胶工艺及表面等离子体激元共

振效应的优点, 采用克雷奇曼(Kretschmann)棱镜耦合型表面等离子体激元共振传感器结构, 选择溶胶-凝胶半导体 SnO₂ 薄膜作传感层, 制作了一种高灵敏度的光化学气体传感器。

金属膜及传感膜层的光学参数直接影响表面等离子体激元共振效应中入射光的耦合效率, 从而影响传感器的灵敏度。本文给出了金属 Ag 膜的最佳厚度及与之相匹配的高灵敏传感膜层的确定方法, 并通过在金属膜与传感膜之间增设中间层的方法, 进一步提高传感器的灵敏度。选择 SnO₂ 薄膜及 SiO₂ 薄膜作为传感层与中间层, 对三种气体 NH₃、C₂H₅OH、C₃H₈ 进行气敏实验, 结果表明结构优化的传感器具有更高的灵敏度。

2 原 理

表面等离子体激元共振是沿着金属与介质界面的等离子体激元波激励的结果, 其激励条件由金属与介质的介电常数、入射光波的波长和角度共同决定, 该条件只有 TM 波才能满足^[7]。靠近界面的介质层性能的任何微小变化, 都会影响等离子体激元的激发。根据麦克斯韦方程和边界条件, 入射波为 TM 波时, 反射率 R 为

$$R = \left| \frac{r_{01} + r_{123} \exp(2i\delta_1)}{1 + r_{01} r_{123} \exp(2i\delta_1)} \right|^2, \quad (1)$$

式中

$$r_{123} = \frac{r_{12} + r_{23} \exp(2i\delta_2)}{1 + r_{12} r_{23} \exp(2i\delta_2)},$$

$$r_{ij} = \frac{\epsilon_j K_i - \epsilon_i K_j}{\epsilon_j K_i + \epsilon_i K_j}, \quad \delta_i = K_i d_i,$$

其中 $i = , j = 0, 1, 2, \dots$

$$\delta_2 = K_2 d_2, \quad K_i = \frac{\omega}{c} (\epsilon_i - \epsilon_0 \sin^2 \theta)^{1/2} \quad (2)$$

脚标 0、1、2、3 依次代表棱镜、金属膜、介质层及空气(图1)。图2画出了反射光强随折射率的变化角度调制曲线,可以清楚地看出,介质层折射率的微小变化,即会引起共振峰的明显偏移。选择半导体溶胶-凝胶气敏薄膜作介质层,与气体接触后,半导体表面能态将发生变化,引起电导率的变化,相应地折射率 n 也随之改变,从而引起共振峰的偏移。

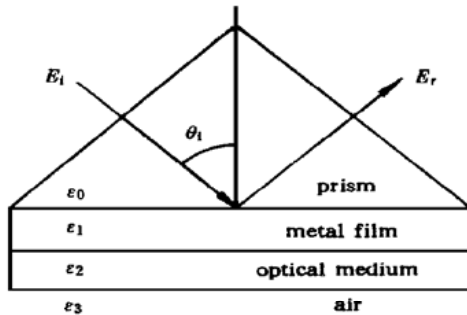


Fig. 1 Configuration of SPR sensor

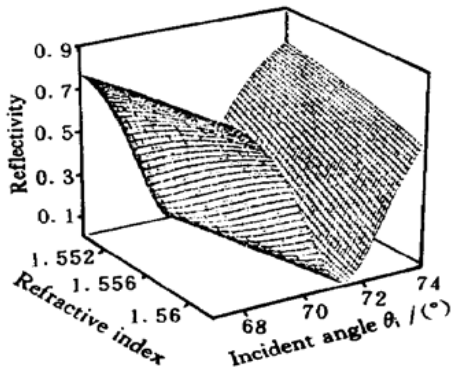


Fig. 2 Simulation of the SPR resonance peak shift on an increasing optical medium refractive index from 1.550 up to 1.562

对于棱镜-金属-中间层-传感层-气体的四界面系统,即在以上三界面系统增加一层适当的介质材料作为中间层,一方面对易氧化的金属膜如银膜起保护作用,另一方面增强膜层之间的粘合力,通过优化中间层介质的光学参数,还可进一步提高传感器灵敏度。系统的反射率 R 的计算,只需将(1)式中相应的下标 123 替换为 1234, 23 替换为 234, 其中脚标 0、1、2、3、4 依次代表棱镜、金属膜、中间层、介质层及空气,再由(1)式和(2)式递推得到。

为了表征气体传感器灵敏度的高低,定义反射率 R 的梯度与传感膜层折射率 n_f 的梯度之比的绝对值 S_n , 即

$$S_n = \left| \frac{\partial R}{\partial n_f} \frac{n_f}{R} \right|, \quad (3)$$

为传感器对膜层折射率的灵敏度。显然, S_n 是膜层光学参数的多元函数。可依据薄膜光学导纳理论,采用最优化数值方法,寻找传感器膜层的最佳光学参数。

3 传感器的结构设计

作为表面等离子体激元共振的等离子体激元波激发源的金属膜,其膜层的光学参数直接影响共振峰的位置、半宽度及幅度的大小。其中金属膜的厚度对共振峰幅度及半宽度的影响最大,幅度愈大,半宽度愈小,相应的共振峰愈尖锐,灵敏度也愈高。图3给出了表面等离子体激元共振共振线随 Ag 膜厚度变化的关系。当 Ag 膜厚度位于 48 nm~60 nm 时,共振峰尖锐,因此可选择膜厚在该范围的 Ag 膜作为表面等离子体激元共振传感器的金属层。

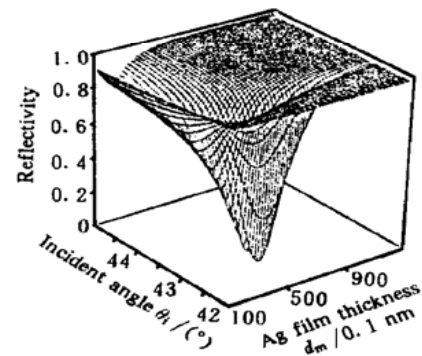


Fig. 3 Calculated SPR reflectivity curves changed with Ag film thickness ranging from 10 nm to 130 nm

半导体溶胶-凝胶薄膜用于表面等离子体激元共振气敏传感器的敏感膜层时,可明显地提高对外界气体的感受能力,气体浓度的变化可引起传感层折射率的较大变化。为了将这种变化以共振线的变化形式最大限度地表现出来,必须选择合适的传感薄膜光学参数,以提高传感器的灵敏度。图4反映了不同的 n_f, k_f 在膜厚 20 nm~100 nm 及入射角 $55^\circ \sim 80^\circ$ 范围内对应的 S_n 最大值 $S_n|_{\max}$, 可以看出,对于不同的 (n_f, k_f) 组合,所能达到的最大灵敏度 $S_n|_{\max}$ 各不相同,在某些区域内存在着较高的灵敏度。表1列出了三种典型的光学参数设计值及相应的灵敏度。图5画出了 $S_n|_{\max}$ 为 5×10^4 的等高线,从中可以选择高灵敏度传感器所需材料的折射率、消光系数,进一步可确定薄膜的厚度。

对于实际应用的表面等离子体激元共振气体传感器,与检测气体相匹配的气敏材料具有一定的折射率、消光系数等参数。制备溶胶-凝胶薄膜时,其光学参数随工艺条件的不同呈现一定的变化^[11],

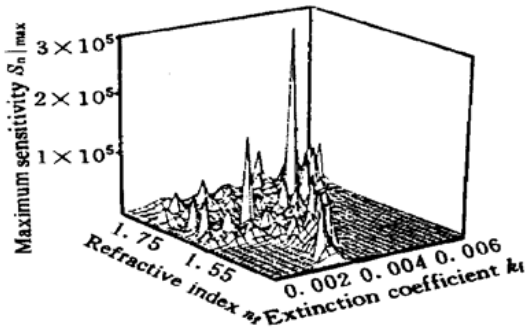


Fig. 4 Dependence of $S_n|_{\max}$ on n_f for k_f ranging from 0.001 to 0.006 ($d_f = 20 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$)

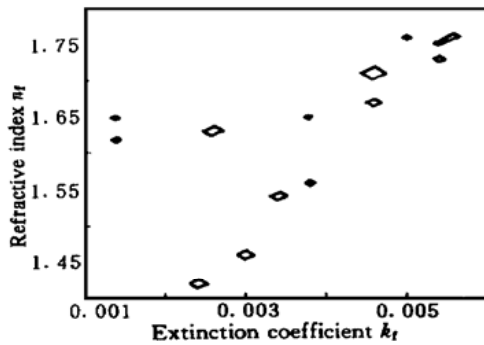


Fig. 5 The contour line of $S_n|_{\max} = 10^4$

因而可在一定范围内调整敏感膜的光学常数, 以保证足够高的灵敏度。但是, 如果材料的光学常数偏离最佳设计值较远, 则必须通过增设中间层的方法予以解决。

选择折射率为 1.75 的单一材料作传感层, 当消光系数为 0.005 及膜厚为 58 nm 左右时, 可达到较高的灵敏度, 约为 2.31×10^4 。图 6 给出了在 Ag 膜与该传感层之间增设中间层后灵敏度的优化结果, 从中可清楚地看出, 中间层折射率 (n_i) 为 1.15 ~ 1.30, 消光系数适当时, 控制膜层厚度, 可在较大范围内获得比上述单一传感层高的灵敏度, 特别是在折射率为 1.25 附近有很高的灵敏度。当折射率为 1.255、消光系数为 0.00102、膜厚为 23 nm 时, 灵敏

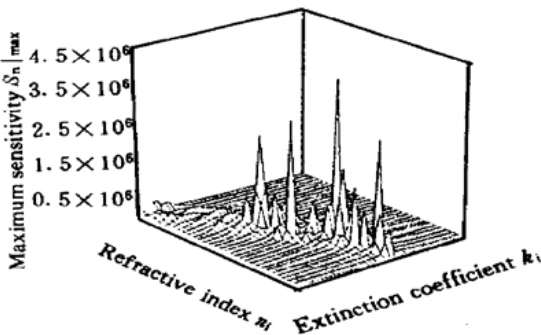


Fig. 6 Dependence of $S_n|_{\max}$ on n_i for k_i ranging from 0.001 to 0.02 ($d_i = 20 \text{ nm} \sim 80 \text{ nm}$)

度约为 4.16×10^5 , 比仅有传感层的传感器优化的最大灵敏度 2.96×10^5 (见表 1) 还高 40%, 可见优化设计中间层可明显地改善和提高传感器的灵敏度。

基于以上传感器的设计思想及数值拟合结果, 本文选择典型的气敏材料 SnO_2 作传感层, SiO_2 材料作中间层, 不仅它们的折射率和消光系数处在可优化的范围内, 而且 SiO_2 可作为 Ag 膜优良的保护膜^[12], 克服了 Ag 膜易氧化的缺陷。另外, SnO_2 与 SiO_2 均为氧化物, 两种薄膜可实现良好的密接, 因而增强了薄膜的牢固性及传感器的耐用性。

Table 1 Typical optical parameters and relevant sensitivity

Refractive index n_f	Extinction coefficient k_f	Thickness h_f / nm	Incident angle θ_i	Sensitivity S_n
1.420	0.0024	102.0	61.4°	$S_n = 1.056 \times 10^5$
1.630	0.0026	82.0	75.8°	$S_k = 1.537 \times 10^5$
1.710	0.0046	68.0	68.0°	$S_h = 2.957 \times 10^5$

4 实验及结果

4.1 实验装置

如图 7 所示。光源采用功率为 1 mW 波长为 632.8 nm 的 He-Ne 激光器, 使用消光比为 10^{-6} 的洛匈棱镜作起偏器, 实验样品和探测器放置在 0 ~ 20 机械联动的载物台上。样品气室与玻璃棱镜的镀膜面紧密相连, 反射光束由 CCD 探测。载物台的角度精度为 0.1°, 由此产生的测量误差低于 0.2%。实验中所用激光器的发散角为 2 mrad, 统计修正结果表明^[13], 它不会影响实验和数据拟合结果。

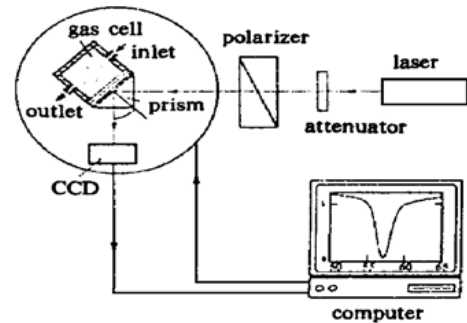


Fig. 7 Schematic diagram of experimental arrangement

4.2 样品制备

采用离子束溅射法将银膜镀制在 K₉ 光学玻璃棱镜上。镀膜前玻璃棱镜先经酸液碱液清洗, 再用去离子水和乙醇超声清洗, 置于烘箱内烘干。镀膜时, 真空度为 $1.6 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 氩气压为 $2 \times 10^{-2} \text{ Pa}$, 屏栅电压为 350 V, 灯丝电压为 8 V, 加速电压为

60 V, 膜厚由石英振子控制, 通过拟合表面等离子体共振反射谱获得 Ag 膜的光学参数值, 其膜厚为 50.5 nm, 折射率及消光系数分别为 0.067 和 4.05。

传感层及中间层采用浸渍提拉法制备, 镀膜液为 SnO₂ 溶胶-凝胶溶液^[14] 及 SiO₂ 镀膜溶液。二氧化硅溶胶是在氨催化条件下, 通过 TEOS(原硅酸四乙酯) 的水解、缩聚反应获得的, 其原料的摩尔比为 TEOS: H₂O: NH₃: C₂H₅OH = 1.0: 1.6: 0.66: 37, 混合液的 pH 值约为 10.6。混合溶液密封, 室温下静置数日待水解完全后, 再回流 24 小时除氨, 得到含 SiO₂ 胶体颗粒的乙醇溶液, 即 SiO₂ 镀膜溶胶。镀膜前, 溶胶均需用 0.2 μm 的氟化物过滤膜过滤。

薄膜制备在防震台上的密封手套箱中进行, 以避免液面扰动和空气流动造成膜层的不均匀, 同时

便于控制成膜气氛(蒸发速率), 以保证获得适当折射率和均匀的膜层。膜层的厚度通过提拉速率的改变来控制。

实验中分别制备两种膜层结构的表面等离子体激元共振传感器。第一种样品直接在 Ag 膜上镀 SnO₂ 薄膜, 提拉速率为 18 cm/min, 湿膜在室温下干燥后, 即放置于石英加热管中进行热处理。石英管中预先通氮气排空空气后, 缓慢加热, 升温速率为 2 °C/min, 温度升至 450 °C, 并保温 30 min 后自然降温即可。第二种样品则在 Ag 膜与 SnO₂ 薄膜之间再镀一层 SiO₂ 薄膜, 其提拉速率为 4.5 cm/min, 其它工艺同上。利用实验测量的表面等离子体激元共振反射谱拟合得到两种样品的膜层光学参数由表 2 给出。

Table 2 Optical parameters of the films in two kinds of SPR sol-gel film sensor

Optical parameter	Sample 1		Sample 2		
	Ag film	SnO ₂ film	Ag film	SiO ₂ film	SnO ₂ film
Refractive index n	0.067	1.758	0.067	1.235	1.754
Extinction coefficient k	4.05	0.0030	4.05	0.00035	0.0028
Thickness d / nm	50.5	293.3	50.5	81.8	302.0

4.3 气敏实验

采用丙烷、乙醇及氨气作为试验气体进行气敏试验。实验时, 首先将样品 1、2 置于空气中, 测量 p 偏振光(TM 波) 的反射率角谱, 然后将样品置入一定浓度(约 4×10^{-4}) 的流动气室里与试验气体充分作用后, 测量 p 偏振光的反射率角谱的变化情况。

根据半导体气敏机制及表面吸附理论, 当 SnO₂ 接触这些还原性气体后, 半导体表面能态将发生变化, 引起电导率的增大, 相应地折射率 n 也随之增大, 从而产生共振峰的偏移。图 8、图 9 为实验测得的样品 1、2 与试验气体作用前后的反射率角谱, 从中可清楚地看出两种传感器的共振线的偏移情况。

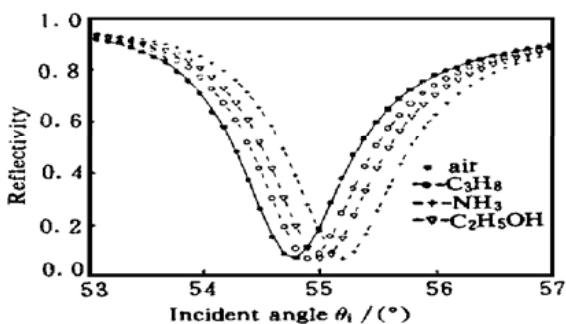


Fig. 8 Experimentally obtained SPR reflectivity curves for sample 1 exposed to different gases such as C₃H₈, C₂H₅OH and NH₃

两种传感器在同样的气体中反射率的变化的大小, 反映了两者灵敏度的高低, 可见两种传感器对气体灵敏度的高低依次为氨气、乙醇及丙烷。同时, 由于传感器结构的不同, 共振峰的强弱也不同, 具有中间层的传感器的共振峰更尖锐, 反射率随气体的变化率更高。实验测量的样品 1 在丙烷气体中共振线的反射率的最大变化率为 126.8%, 样品 2 对应的值为 220.7%, 灵敏度提高近一倍。根据表 2 给出的测量的膜层参数, 理论计算得到样品 1、2 对膜层折射率的最大灵敏度分别为 606.4 和 1234.3, 具有中间层的传感器的灵敏度提高约一倍, 实验与理论结果基本一致。当传感器膜层参数进一步优化时, 其灵敏

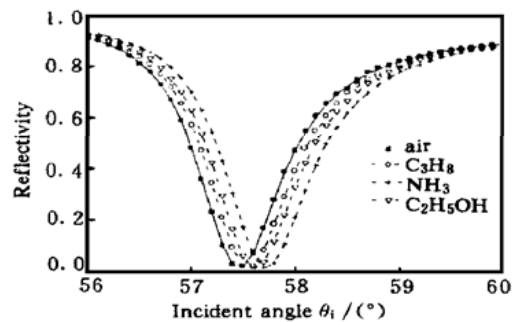


Fig. 9 Experimentally obtained SPR reflectivity curves for sample 2 exposed to different gases such as C₃H₈, C₂H₅OH and NH₃

度将更高。

结论 理论分析了基于表面等离子体激元共振的溶胶-凝胶薄膜传感器的灵敏度随膜层折射率、消光系数及膜厚等光学参数变化的关系,选择合适的参数,该传感器对膜层折射率的灵敏度高达 10^5 以上。在金属膜与传感层之间增设中间层,可进一步改善和提高传感器的灵敏度,经优化的传感器的灵敏度较没有中间层结构的传感器高出约 40%。表面等离子体激元共振溶胶-凝胶薄膜传感器的气敏实验,充分说明了这种传感器良好的传感特性及结构优化的必要性。通过提高测量仪器的精度,采用交流调制的微检测技术,可使这种传感器的高灵敏度得到充分的利用。表面等离子体激元共振溶胶-凝胶薄膜传感器,综合了表面等离子体激元共振、溶胶-凝胶薄膜在灵敏度和气敏性能上的优势,可望在光化学传感器及生物传感器中得到广泛应用。

参 考 文 献

- [1] Wolfbeis O S. Fiber Optic Chemical Sensors and Biosensors. Vols. 1 and 2, Boca Raton: CRC Press, 1991
- [2] MacCraith B D, O'Keeffe G, McDonagh C *et al.* LED-based fibre optical oxygen sensor using sol-gel coating. *Electron. Lett.*, 1994, **30**(11): 888~ 889
- [3] Lee J E, Saavedra S S. Evanescent sensing in doped sol-gel glass films. *Anal. Chim. Acta*, 1994, **285**(2): 265~ 269
- [4] Kraus S C, Czolk R, Reichert J *et al.* Optimization of the sol-gel process for the development of optochemical sensors. *Sensors and Actuators (B)*, 1993, **15-16**: 199~ 206
- [5] MacCraith B D, McDonagh C M, O'Keeffe G *et al.* Sol-gel coating for optical chemical sensors and biosensors. *Sensors and Actuators (B)*, 1995, **29**: 51~ 57
- [6] MacCraith B D, McDonagh C M, McEvoy A K *et al.* *J. Sol-Gel Science and Tech.*, 1997, **8**: 1053~ 1061
- [7] Liedberg B, Nylander C, Lundstrom I. Surface plasmon resonance for gas detection and biosensing. *Sensors and Actuators*, 1983, **4**: 299~ 303
- [8] Каба шин А В, Никити П И. Интерферометр с использованием поверхностного плазмонного резонанса для сенсорных применений, *Квантовая электроника*, 1997, **7**(24): 671~ 672
- [9] Podgorsek R P, Sterkenburgh T, Wolters J *et al.* Optical gas sensing by evaluating ATR leaky mode spectra. *Sensors and Actuators (B)*, 1997, **38-39**: 349~ 352
- [10] Agbor N E, Cresswell J P, Petty M C *et al.* An optical gas sensor based on polyaniline Langmuir-Blodgett films. *Sensors and Actuators (B)*, 1997, **41**: 407~ 410
- [11] 顾铮先, 梁培辉, 刘小林等. 基于 *p*-偏振光双面反射的薄膜传感器光学参数的优化. *光学学报*, 1999, **19**(11): 1556~ 1562
- [12] Guglielmi M. Sol-gel coatings on Metals. *J. Sol-Gel Sci. & Tech.*, 1997, **8**: 443~ 449
- [13] Liu X L, Liang P H. Determination of the parameters of surface layers on glasses by *p* polarized reflectances. *Appl. Opt.*, 1997, **36**(16): 3788~ 3792
- [14] 刘小林, 梁培辉, 张伟清等. 氨处理溶胶-凝胶 SnO₂ 薄膜的光学性质. *光学学报*, 1999, **19**(4): 524~ 527

Sol-Gel Film Sensor Based on Surface Plasmon Resonance

Gu Zhengtian Feng Shimeng Liang Peihui Zhang Weiqing

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Abstract: The metal oxide semiconductor films have been used as sensing medium in the optochemical sensor based on surface plasmon resonance. The influence of the optical parameters of Ag and sensing films on the sensor sensitivity is analyzed. By optimizing the optical parameters of intermediate layers between the metal films and the sensing films, the sensitivity can be increased further. Experimentally, SnO₂ and SiO₂ films were selected as sensing and intermediate layers and the gas sensing tests to NH₃, C₂H₅OH and C₃H₈ were made. The results indicate the sensor with optimized structure has a higher sensitivity.

Key words: surface plasmon resonance; sol-gel; film sensor; optical parameter