金属纳米结构对光谱响应及折射率灵敏度的影响

马文英1 罗 吉2 许诚昕1 凌味未1 汪为民2

¹ 成都信息工程学院通信工程学院,四川 成都 610225

(2 中国科学院光电技术研究所微细加工光学技术国家重点实验室,四川 成都 610209)

摘要 推导了任意形状金属纳米结构对复杂环境折射率的局域表面等离子体共振(LSPR)光谱响应的解析解,给 出了体折射率和局部折射率灵敏度公式,并进行了详细的理论分析和数值验证。结果表明,金属纳米结构的光谱 响应与被分析物厚度呈指数增长关系,并与被分析物的折射率、敏感层厚度、金属纳米结构的材料和形状等因素有 关。被分析物折射率越高,光谱响应越大。敏感层越厚,局部折射率灵敏度越差。同时,尖锐的金属纳米结构形状 可以获得更大的体折射率灵敏度。对金属纳米结构光谱响应及折射率灵敏度的研究对制作高灵敏度 LSPR 传感 器具有重要的指导意义。

Influence of Metal Nanostructures on Spectral Response and Sensitivitie of Refractive Index

Ma Wenying¹ Luo Ji² Xu Chengxin² Ling Weiwei¹ Wang Weimin²

 $^{1} \textit{Department of Communication Engineering}, \textit{ Chengdu University of Information Technology},$

Chengdu, Sichuan 610225, China

 $^{\scriptscriptstyle 2}$ State Key Laboratory of Optical Technologies on Nano-Fabrication and Micro-Engineering ,

Institute of Optics and Electronics, Chinese Academy of Science, Chengdu, Sichuan 610209, China

Abstract An analytical solution is developed to describe the localized surface plasmon resonance (LSPR) responses to complicated environmental refractive index of metal nanostructures with arbitrary shapes. Both local and bulk refractive index sensitivity equations with their essential influence parameters are also presented. Theoretical analysis and numerical calculation results demonstrate that the peak wavelength of the LSPR spectra for metal nanostructures increases exponentially as the analyte thickness grows, and is greatly dependent on the refractive index of analyte, receptor thickness as well as metal nanostructures shapes and materials. The bigger the refractive index of analyte, the greater the spectra response. Furthermore, a thicker receptor will induce poorer local refractive index sensitivity and a sharper shape will bring on greater bulk refractive index sensitivity. These results can be used as guidelines in fabricating high sensitive LSPR-based biochemical sensors.

Key words sensors; refractive-index sensitivity; quasi-static theory; shape; receptor thickness OCIS codes 240.6680; 260.3910;280.4788

1引 言

近年来,有关金属纳米结构的研究受到了越来 越多的关注^[1,2]。当受到一定频率的光照射时,贵 金属纳米结构中的电子会被激发而产生共振,这就 是局域表面等离子体共振(LSPR),在透射光谱上表现为某一波长处的强烈的吸收峰^[3~5]。金属纳米结构的 LSPR 谱的峰值波长与其所处的介电环境密切相关,谱峰的变化反映了周围环境物质特性的变化,

基金项目:北京市自然基金(4102016)、中国科学院西部之光(A11K011)和成都信息工程学院科研基金(KYTZ201102)资助课题。

作者简介:马文英(1984—),女,博士,讲师,主要从事局域表面等离子体共振传感应用方面的研究。 E-mail: wyingma@gmail.com

收稿日期: 2012-05-03; 收到修改稿日期: 2012-07-04

因此在生化传感方面具有重要的应用潜力^[6~9]。

为了进一步促进 LSPR 传感器的应用,研究金 属纳米结构的消光光谱对环境折射率变化的响应, 揭示影响传感灵敏度大小的一般规律具有重要的意 义。米氏(Mie)理论^[10,11]给出了任意大小球形纳米 结构的消光光谱与其周围环境介电常数的解析关系 式,但却无法精确推广到非球形结构的情况。 Amanda 等^[12,13]研究了 LSPR 谱峰值波长与覆盖在 金属纳米结构上的单层介质厚度之间的非线性关 系,并给出了金属纳米结构的形状、尺寸和组成材料 等的影响。然而,在识别和分析某种特定被分析物 的实际应用中,金属纳米结构往往处于由敏感材料 层、被分析物层和外部环境层等组成的复杂的介电 环境中。

本文针对以上问题,推导了任意形状金属纳米

结构在敏感材料层、被分析物层和外部环境层等组成的复杂环境中的光谱响应和折射率灵敏度公式, 探索了金属纳米结构对环境介质响应的普遍规律, 并给出了详细的数学分析和数值验证。

2 理论推导与分析

图 1 描述了应用于生化传感的金属纳米结构所 处的环境介质的一般模型。处于折射率为 next 的金 属纳米结构首先结合一层厚度为 db,折射率为 nb 的敏感材料。此敏感材料层一方面紧密附着在金属 纳米结构之上,另一方面能够特异性地吸附被分析 物。环境中的被分析物(折射率为 na)遇到敏感材 料,便会吸附其上,形成一层厚度为 da 的分子膜。



图 1 金属纳米结构及所处介电环境的计算模型。(a)金属纳米结构所处的外部环境层、敏感材料层以及被分析物层的 三维图;(b) X-Z 方向的二维切面图

Fig. 1 Calculation model of metal nanostructure and the external medium. (a) 3-D picture of metal nanostructure immersed in external medium layer, receptor layer and analyte layer; (b) 2-D cross section of in X-Z direction

假设此三层介质的等效折射率为 $n_{\rm eff}$,金属纳米 结构浸没于介质中的深度 $d_e \gg l_d$,其中 l_d 为金属纳 米结构在此介质中的电磁场消逝长度,根据准静态 理论^[14~16],本课题组前期工作^[5]已推导出其消光光 谱的峰值波长 λ 与折射率 $n_{\rm eff}$ 之间的关系为

$$\lambda = \frac{2\pi c \sqrt{1 + \frac{1 - L}{L}\varepsilon_{d}}}{\omega_{p}} = \lambda_{p} \sqrt{1 + (1/L - 1)n_{\text{eff}}^{2}},$$
(1)

式中 ϵ_a 为外部介质的介电常数, ω_p 为该金属的等离 子体频率, λ_p 为对应的等离子体波长,对于某一特 定的金属, ω_p 和 λ_p 均为一常数。L 为形状参数,它 是金属纳米结构宽高比的函数,对于球形,其值为 $1/3^{[14,17]}$,而对于其他形状,目前还无法求得精确的 解析解,但一般满足 0<L<1/3,例如宽高比为 3 的 圆盘形金属纳米结构的形状参数值仅约为 0.05^[5]。 因此上式可近似为

$$\lambda = \lambda_{\rm p} (1/L - 1) n_{\rm eff}.$$
 (2)

可见,金属纳米结构的消光光谱的峰值波长与 外部介质的等效折射率呈近似线性的关系。等效折 射率为^[18,19]

$$n_{\rm eff} = (2/l_{\rm d}) \int_{0}^{\infty} n(z) \exp(-2z/l_{\rm d}) dz,$$
 (3)

式中n(z)为距离金属纳米结构表面距离为z处的 折射率。根据图1(b),等效折射率 n_{eff} 由外部环境 折射率 n_{ext} ,被分析物折射率 n_a ,敏感层折射率 n_b 构 成。传感过程中,由图1(b)及(3)式,覆盖有敏感层 的金属纳米结构在吸附被分析物前的有效折射率为

 $n_{\rm effb} = (n_{\rm ext} - n_{\rm b}) \exp(-2d_{\rm b}/l_{\rm d}) + n_{\rm b}$, (4) 吸附被分析物后的有效折射率为

$$n_{\text{effa}} = n_{\text{b}} \left[1 - \exp(-2d_{\text{b}}/l_{\text{d}}) \right] + n_{\text{a}} \left\{ \exp\left[-2d_{\text{b}}/l_{\text{d}}\right] - \exp\left[-2(d_{\text{a}}+d_{\text{b}})/l_{\text{d}}\right] \right\} + n_{\text{ext}} \exp\left[-2(d_{\text{a}}+d_{\text{b}})/l_{\text{d}}\right].$$

$$(5)$$

因此,金属纳米结构探测被分析物的 LSPR 谱 峰值波长响应为

)

$$\Delta \lambda = \lambda_{a} - \lambda_{b} = \lambda_{p} (1/L - 1) \exp(-2d_{b}/l_{d}) \times [1 - \exp(-2d_{a}/l_{d})] (n_{a} - n_{ext}), \qquad (6)$$

由(6)式可见,对于同一种金属纳米结构,吸附被分 析物前后 LSPR 谱峰值的变化与敏感层厚度 d_b ,被 分析物的厚度 d_a 以及被分析物的折射率 n_a 有关。 假设 $\lambda_p(1/L-1) = 500 \text{ nm/RIU}$ (RIU 为折射率单 位),被分析物的折射率 $n_a = 1.5$,外部环境折射率 $n_{ext} = 1.0$,金属纳米结构的等离子体共振趋肤深度 $l_d = 60 \text{ nm}$,根据(6)式,可绘出不同敏感层厚度 d_b 下 LSPR 谱峰值波长响应 $\Delta\lambda$ 与被分析物厚度 d_a 的 关系,如图 2(a)所示。



图 2 多层介质下的峰值波长响应及折射率灵敏度。(a)不同敏感层厚度下峰值波长的改变量与被分析物厚度的关系; (b)敏感层厚度对局部折射率灵敏度的影响

Fig. 2 Spectral response and refractive index sensitivity in multilayer media. (a) Peak wavelength changes as a function of analyte thickness under different receptor layers; (b) influence of receptor layer thickness on local refractive index sensitivity

(7)

由图 2(a)可见,在同一被分析物厚度下,敏感 层厚度 d_b 越小,LSPR 谱响应越大。在同一敏感膜 厚度下,峰值波长的改变随被分析物总体上呈指数 增长的关系。但是,在很小的一段范围内, $\Delta\lambda$ 与 d_a 可以近似为线性,这也是 LSPR 能够定量传感被分 析物的原理。当 $d_a \gg l_d$ 时,峰值波长改变量 $\Delta\lambda$ 达 到最大值。此时,(6)式变为

 $\Delta \lambda = \lambda_{\rm p} (1/L - 1) (n_{\rm a} - n_{\rm ext}) \exp(-2d_{\rm b}/l_{\rm d}).$

若将被分析物折射率 n_a 作为自变量,系数 m_1 = $\lambda_p(1/L-1)\exp(-2d_b/l_d)$ 表明了金属纳米结构在 复杂介质中的传感能力,定义为其对被分析物的局 部折射率灵敏度。图 2(b)描述了局部折射率灵敏 度 m_1 与敏感层厚度 d_b 的关系。可见,敏感层厚度 d_b 越大,局部折射率灵敏度 m_1 越小,当 $d_b \gg l_d$ 时, m_1 逐渐趋于 0。从这个意义上讲,敏感膜层的存在 对 LSPR 的传感灵敏度起到了一定的削弱作用。

更特殊的,若敏感层厚度 $d_b = 0$,即不存在敏感 层时,金属纳米结构便处于被分析物构成的体折射 率 n_a 中,此时的体折射率灵敏度 $m_b = \lambda_p (1/L-1)$ 。 因此,体折射率灵敏度仅与金属纳米结构的材料 (λ_p) 和形状(L)有关。根据前期工作^[5]:相同宽高比 的情况下,尖锐的形状具有更小的形状参数 L,因 此,尖锐的形状应具有更大的体折射率灵敏度。

3 数值验证

为了进一步验证以上金属纳米结构对环境折射 率光谱响应的分析结果,利用时域有限差分法 (FDTD)进行了模拟实验。FDTD 是一种精确的数 值计算方法,它通过利用差分离散的方法求解麦克 斯韦旋度方程,可得到任意环境中金属纳米结构的 消光光谱信息^[20,21]。

三角形银纳米结构是 LSPR 传感最常见的纳米 结构。这里假设三角形边长为 130 nm,纵向高度为 50 nm,被分析物折射率 n_a =1.5,环境折射率 n_{ext} = 1.0。图 3(a)描述了敏感层厚度 d_b =0 nm 时,被分 析物厚度 d_a 分别为 0、40、120 nm 时的光谱响应曲 线。此金属纳米结构计算得到的原始消光光谱(即 d_a =0 nm)的峰值波长位于 523 nm 处。随着被分 析物厚度的逐渐增加,消光光谱逐渐发生红移, d_a = 120 nm 时,消光光谱峰值达到 725 nm 处。显然,这 是因为随着被分析物厚度 d_a 的增加,三角形银纳米 柱周围的有效折射率逐渐增加,因而引起了消光光 谱峰值波长的红移。

为了给出被分析物厚度与峰值波长最直观的关系,进一步计算了 d_a 从 0 nm 增加至 180 nm,步长为 10 nm 共 19 种被分析物厚度下三角形银纳米柱的消光光谱,并提取其峰值波长。根据如图 3(b)的计算结果,峰值波长的该变量 Δλ 随被分析物厚度

d。的增加呈近似某种指数上升的趋势,且上升速度 越来越慢。当d。>130 nm时,峰值波长的改变量达 到最大值 243 nm 并维持不变。对于敏感层厚度为 20、40、120 nm,对 Δλ进行了相同的计算。由图 3(b) 可知,在相同的被分析物厚度下,敏感层越厚,峰值响 应越弱。这和图 2(a)的结论是一致的。



图 3 不同被分析物厚度下三角形银纳米柱的光谱响应。(a) 三种被分析物厚度下的消光光谱;(b)不同敏感层厚度下 峰值波长的改变量与被分析物厚度的关系

Fig. 3 Spectral responses of silver triangular nanoprism with different analyte thicknesses. (a) Extinction spectra for three different analyte thicknesses; (b) peak wavelength changes as a function of analyte thickness for different receptor thicknesses

改变被分析物的折射率 n_a 并进行相同的计算, 可得到局部折射率灵敏度 m_1 。图 4 描述了敏感层 折射率为 1.5,厚度 $d_b = 40$ nm 以及 $d_b = 120$ nm, 局部折射率 n_a 从 1.0 变化到 1.3 时的光谱响应曲线。

当敏感层的厚度为 40 nm 时,如图 4(a)所示, 消光光谱随着折射率的增加逐渐发生明显的红移。 将各个折射率下的峰值波长提取出来,可得到如 图 4(a)插图所示的局部折射率灵敏度曲线。根据 直线拟合的斜率,得到此时的局部折射率灵敏度 m₁ 为 203 nm/RIU。当敏感层厚度为 120 nm 时,如 图 4(b)所示,随着折射率的增加,消光光谱却几乎 不发生任何变化,因此,此时的局部折射率灵敏度近 似为 0。也就是说,在局部折射率条件下,敏感层厚 度的增加导致了三角形银纳米柱的传感能力的极大 降低。





为了更进一步验证敏感层厚度对 LSPR 传感灵 敏度的影响,对其他敏感层厚度下的局部折射率灵 敏度 m₁进行了计算,如图 5 所示。在 d_b=0 nm 时, 即不包含敏感层时,三角形银纳米柱处于体折射率 环境中,其折射率灵敏度约为 472 nm/RIU。随着 敏感层的存在及厚度的增加,三角形银纳米柱在局部折射率环境下的折射率灵敏度逐渐降低,当d_b=110 nm,m₁降低为0。此时,三角形银纳米柱不再具备传感能力。因此,在实际的LSPR传感实验操作时,应保持尽量小的敏感层厚度。观察图5 所示







a function of receptor thickness

除了三角形金属纳米结构外,圆盘、正方柱体也 因其结构简单、容易制作等因素成为 LSPR 传感器 最常用的纳米结构。针对银材料组成的以上三种结 构,进一步计算相同宽高比下的体折射率光谱响应, 从而探讨形状对其体折射率灵敏度的影响。其中宽 高比定义为

$$\eta = \frac{2R_{\rm eff}}{h} = 3,$$

R_{eff}为银纳米结构横截面的有效直径,即将正方形和 三角形的横截面积等效为圆形时对应的直径,h为 纳米结构的纵向高度,设为 50 nm。

将图 6(a)中三角形纳米柱在环境折射率 n_{ext}为 1.0~1.2 时的消光光谱的峰值波长提取出来,如图 6(b)所示,可见它们具有很好的线性关系。将其进 行线性拟合,可得到体折射率灵敏度曲线。拟合直 线的斜率为单位折射率变化时对应峰值波长的改 变,即为折射率灵敏度。同样可得到正方柱体和圆 盘的折射率灵敏度曲线。显然,正方柱体的折射率 灵敏度(396 nm/RIU)要大于圆盘的折射率灵敏度 (326 nm/RIU),而三角柱体(624 nm/RIU)又要大 于正方柱体。这是由于金属纳米结构的尖角效 应^[22]:随着形状的尖锐化,或者说随着金属纳米结 构的形状所包含的角度越来越小(180°—90°—60°), 不仅 LSPR 谱峰值波长逐渐增加,而且对应的体折 射率灵敏度也逐渐增加。因此,在进行 LSPR 传感 操作时,尖锐的结构往往具备更好的传感能力。



图 6 圆盘、正方柱体以及三角柱银纳米结构的体折射率灵敏度。(a) 三角形银纳米柱在不同体折射率下的消光光谱; (b)三种结构的体折射率灵敏度对比

Fig. 6 Bulk refractive-index sensitivities of silver nanodisk, nanocube and triangular nanoprism. (a) Extinction spectra of silver triangular nanoprism in different bulk refractive indices; (b) comparison of bulk refractive-index sensitivities for three different nanostructures

4 结 论

利用准静态理论,推导了任意形状金属纳米结构对多层介质组成的复杂环境折射率的 LSPR 光谱响应表达式,给出了局部折射率灵敏度和体折射率灵敏度公式,并进行了详细的理论分析和数值验证。结果表明,金属纳米结构对被分析物的光谱响应与金属纳米结构的材料、形状、敏感层厚度以及被分析物的折射率等因素有关。敏感层厚度 d。越小,同种

金属纳米结构对被分析物的光谱响应越大,局部灵 敏度越高。对于特定的 d_b,LSPR 谱的峰值波长与 被分析物的厚度 d_a 呈指数增长的关系,当 d_a 远大 于此金属纳米结构的消逝长度 l_d 时,谱峰响应 Δλ 达到最大值并保持不变。在无敏感层情况下,此时 的金属纳米结构处于仅由被分析物组成的体折射率 环境中。体折射率灵敏度受金属纳米结构的形状影 响,形状越尖锐,灵敏度越高。本工作是对米氏理论 的进一步发展,对设计高灵敏度 LSPR 传感器具有指导意义。

参考文献

- Zhang Zhenming, Li Kang, Kong Fanmin *et al.*. Study on improving light emitting efficiency of LED by using silver nanodisk array[J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, **32**(4): 0423001 张振明,李 康,孔凡敏等. 采用银纳米圆盘阵列提高 LED 发 光特性的研究[J]. 光学学报, 2012, **32**(4): 0423001
- 2 Li Qiang, Wang Lianzhou, Lu Gaoqing *et al.*. Simulation on localized surface plasmon resonance behaviors of nanosized PMMA/Ag core-shell structure[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(7): 0726001
- 李 强,王连洲, 逯高清等. 银包覆 PMMA 纳米核壳颗粒的局 域表面等离 激元共振行为的模拟计算[J]. 光学学报, 2011, **31**(7): 0726001
- Bi Gang, Xiong Wei, Wang Li *et al.*. Influence of shape on extinction properties for nanoparticles of three-layer material[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(10): 1024002
 毕 岗,熊 巍,王 丽等. 三层材料纳米颗粒形状对消光特性

的影响[J]. 光学学报, 2011, **31**(10): 1024002 4 Eliza Hutter, Janos H. Fendler. Exploitation of localized surface

plasmon resonance [J]. Adv. Mater., 2004, 16(9): 1685~1706
5 Ma Wenying, Yang Huan, Liu Juanyi et al.. Influences of shape on extinction spectrum for metal nanoparticles [J]. Acta Optica Sinica, 2010, 30(9): 2629~2633

马文英,杨 欢,刘娟意等.金属纳米结构的形状对其消光特性 的影响研究[J].光学学报,2010,**30**(9):2629~2633

- 6 D. A. Stuart, A. J. Haes, C. R. Yonzon *et al.*. Biological applications of localized surface plasmonic phenomenae [J]. *IEEE Proc. -Nanobiotechnol.*, 2005, **152**(1): 13~32
- 7 Yong Chen, Hai Ming. Review of surface plasmon resonance and localized surface plasmon resonance sensor [J]. *Photonic Sensors*, 2012, 2(1): 37~49
- 8 Wenying Ma, Huan Yang, Weimin Wang et al.. Ethanol vapor sensing properties of triangular silver nanostructures based on localized surface plasmon resonance [J]. Sensors, 2011, 11(9): 8643~8653
- 9 Julia M. Bingham, Jeffrey N. Anker, Lauren E. Kreno *et al.*. Gas sensing with high-resolution localized surface plasmon resonance spectroscopy [J]. J. Am. Chem. Soc., 2010, 132(49): 17358~17359
- 10 G. Mie. Contributions to the optics of turbid media, particularly of colloidal metal solutions [J]. Annalen der Physik, 1908,

25(3): 377~445

- 11 Andrii M. Lopatynskyi, Olga G. Lopatynska, L. Jay Guo et al.. Localized surface Plasmon resonance biosensor-part I: theoretical study of sensitivity-extended mie approach [J]. IEEE Sensors Journal, 2011, 11(2): 361~369
- 12 Amanda J. Haes, Shengli Zou, George C. Schatz et al.. A nanoscale optical biosensor: the short range distance dependence of the localized surface plasmon resonance of silver and gold nanoparticles [J]. J. Phys. Chem. B, 2004, 108 (22): 6961~6968
- 13 Amanda J. Haes, Shengli Zou, George C. Schatz et al.. A nanoscale optical biosensor: the long range distance dependence of the localized surface plasmon resonance of noble metal nanoparticles [J]. J. Phys. Chem. B, 2004, 108(1): 109~116
- 14 S. A. Maier. Plasmonics: Fundamentals and Applications [M]. New York: Springer, 2007
- 15 Wu Minyao, Liu Weizhi. Theory and simulation of surface plasmon [J]. *Physics Bimonthly*, 2006, **28**(2): 486~496 吴民耀,刘威志. 表面电浆子理论与模拟[J]. 物理双月刊, 2006, **28**(2): 486~496
- 16 Molly M. Miller, Anne A. Lazarides. Sensitivity of metal nanoparticle surface plasmon resonance to the dielectric environment [J]. J. Phys. Chem. B, 2005, 109 (46): 21556~21565
- 17 U. Kreibig, M. Vollmer. Optical Properties of Metal Clusters [M]. Berlin: Springer, 1995
- 18 Jonathan C. Riboh, Amanda J. McFarland, Chanda R. Yonzon et al.. A nanoscale optical biosensor: real time immunoassay in physiological buffer enabled by improved nanoparticle adhesion [J]. J. Phys. Chem. B, 2003, 107(8): 1772~1780
- 19 Chanda Ranjit Yonzon, Eunhee Jeoung, Shengli Zou et al.. A comparative analysis of localized and propagating surface plasmon resonance sensors: the binding of concanavalin A to a monosaccharide functionalized self-assembled monolayer [J]. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126(39): 12669~12676
- 20 Jeffrey M. McMahon, Yingmin Wang, Leif J. Sherry *et al.*. Correlating the structure, optical spectra, and electrodynamics of single silver nanocubes [J]. J. Phys. Chem. C., 2009, 113(7): 2731~2735
- 21 Y. Liu, C. C. Chen, P. Wang *et al.*. Acceleration technique of FDTD model with high accuracy for nanostructure photonics [J]. *Progress In Electromagnetics Research M*, 2011, **19**: 105~120
- 22 W. Y. Ma, H. Yang *et al.*. A numerical investigation of the effect of vertex geometry on localized surface plasmon resonance of nanostructures [J]. Opt. Express, 2010, 18(2): 843~853

栏目编辑:韩 峰