

介质保护膜在表面等离子体波探测器中的应用研究*

赵延瑞 王永昌**

(西安交通大学理学院现代物理研究所, 西安 710049)

摘要 基于表面等离子体波共振技术的探测器中金属膜通常与被探测物直接接触, 在金属膜和被探测物之间增加一层介质膜, 可以对金属膜进行保护. 为了优化探测器的设计, 通过对四层共振结构中表面等离子体波共振吸收峰随保护层厚度及其介电常数变化的计算, 得到了对保护层参量的选择条件.

关键词 表面等离子体波; 保护层; 多层介质膜

中图分类号 O435.1 **文献标识码** A

0 引言

表面等离子体波(Surface Plasmon Wave, SPW)是金属表面处的自由电子受外界电磁场作用所形成的电磁波. 1909 年, Sommerfeld 根据 Maxwell 电磁理论预言了 SPW 的存在. 由于 SPW 在偏离界面的方向上振幅迅速减小, 所以实验上很难观察到 SPW. Otto^[1] 在 1968 年和 Kretschmann^[2] 在 1971 年分别利用衰减全反射法 (Attenuated Total Reflection, ATR), 将 p 偏振入射光波的能量利用全反射时产生的消逝场耦合到 SPW 中, 这将导致反射光强减弱, 根据所观察到的反射光强度的变化证明了 SPW 的存在. 由于衰减全反射法装置结构简单, 所得数据变化明显而且信息丰富, 所以应用该原理制成的生物、物理、化学传感器被广泛应用于物质检测^[3]、光调制^[4,5]、金属膜厚度及介电常数测量^[6]、表面等离子体分光计^[7]、生物化学分子反应动力学^[8,9]等方面的研究.

目前所讨论的装置大多为三层结构^[1-3,5,7], 或者是在 Kretschmann 结构中金属膜的入射表面增加介质膜^[10,11], 这些结构中金属膜与被探测物直接接触, 如果被测物对金属膜有腐蚀等不良影响, 就会导致探测器老化甚至失效. 本文对 SPW 共振吸收在三层 Kretschmann 结构装置中金属膜下表面增加一层介质保护膜后的变化进行了计算及分析, 得到了对新增保护层参量的选择条件.

1 理论分析

在金属-介质界面沿 x 轴传播的 SPW 波函数可用下式描述^[1]

$$E = \begin{cases} E_0 \exp [i(kx - \omega t)] \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ ik/\sqrt{k^2 - \eta \frac{\omega^2}{c^2}} \end{pmatrix} \cdot \exp \left[-\sqrt{k^2 - \eta \frac{\omega^2}{c^2}} \cdot z \right] & (z > 0) \\ E_0 \exp [i(kx - \omega t)] \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -ik/\sqrt{k^2 - \varepsilon \frac{\omega^2}{c^2}} \end{pmatrix} \cdot \exp \left[\sqrt{k^2 - \varepsilon \frac{\omega^2}{c^2}} \cdot z \right] & (z < 0) \end{cases} \quad (1)$$

式中 k 为 SPW 波矢, ω 为入射光频率, c 为真空光速, η 为介质或真空的介电常数, ε 为金属介电常数. 由式(1)及边界条件得到 SPW 共振波矢^[12]为

$$k = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\eta \varepsilon}{\eta + \varepsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

在可见光波段, 有 $\text{Re}(\varepsilon) < 0$, $|\text{Re}(\varepsilon)| \gg \text{Im}(\varepsilon) > 0$ ^[12], 所以得到

$$k \approx \frac{\omega}{c} \left[\left(\frac{\eta \varepsilon_r}{\eta + \varepsilon_r} \right)^{\frac{1}{2}} + i \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_r} \left(\frac{\eta \varepsilon_r}{\eta + \varepsilon_r} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \quad (3)$$

ε_r 为金属介电常数的实部, ε_i 为金属介电常数的虚部.

入射光由介质直接照射在金属膜上表面时, 由于波矢失配而无法与金属膜上表面的 SPW 共振, 但是可以利用所激发的消逝场与金属膜下表面处的 SPW 发生共振. 一般情况下在金属-介质界面发生反射时, 光强反射率接近于 1, 然而当等离子体共振出现时光强反射率急剧下降. 光强反射率的计算方法可以由 Fresnel 反射率公式和 Stokes 倒逆关系得到.

三层结构中计算反射率的计算式为

*国家自然科学基金资助项目(项目编号 60277003)

**Tel: 029-82669320 Email: ycwang@mail.xjtu.edu.cn

收稿日期: 2003-05-13

$$\begin{aligned}
 R_{123} &= |r_{123}|^2 \\
 r_{123} &= \frac{r_{12} + r_{23} e^{ik_2 d_2}}{1 + r_{12} r_{23} e^{ik_2 d_2}} \\
 r_{ij} &= \frac{\epsilon_j k_{iz} - \epsilon_i k_{jz}}{\epsilon_j k_{iz} + \epsilon_i k_{jz}} \\
 \left\{ \begin{aligned} k_{iz} &= \sqrt{k_i^2 - k_1^2 \sin^2 \theta} \\ &= \omega/c \sqrt{\epsilon_i - \epsilon_1 \sin^2 \theta} \\ l &= 1, 2 \quad j = l + 1 \\ \theta &\in \left[0, \frac{\pi}{2} \right] \end{aligned} \right. \quad (4)
 \end{aligned}$$

r_{ij} 是第 i 层和第 j 层物质之间的振幅反射率, k_{iz} 是第 i 层物质中电磁波矢的 z 方向分量, θ 为入射角, r_{123} 是振幅总反射率, R_{123} 是光强总反射率.

因为入射角以及入射光波矢始终为实数, 所以波矢匹配条件为

$$k_1 \sin \theta = \text{Re}(k) \quad (5)$$

由式(4)可以看到 R_{123} 的最小值对 θ 变化关系的解析表达式比较复杂, 所以先对金属与介质界面处分析得出定性关系, 然后通过数值计算的方法分析三层及多层结构中的情况.

金属-介质界面处的 SPW 波矢与入射角的关系由式(3)给出. 当介质介电常数有微小变化 $\Delta\eta$ 时, 由式(3)和式(5)得到

$$k_1 \sin(\theta + \Delta\theta) = \frac{\omega}{c} \left[\left(\frac{\eta\epsilon_r}{\eta + \epsilon_r} \right)^{\frac{1}{2}} + \Delta\eta \frac{1}{\eta^2} \left(\frac{\eta\epsilon_r}{\eta + \epsilon_r} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \quad (6)$$

即共振角度也会相对于原来的共振角度发生变化, 将 $k_1 = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_1}$ 代入式(4), 可以得到 $\Delta\theta$ 与 $\Delta\eta$ 的线性关系

$$\Delta\theta = \Delta\eta \frac{1}{\eta^2 \cos \theta \sqrt{\epsilon_1}} \left(\frac{\eta\epsilon_r}{\eta + \epsilon_r} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (7)$$

根据数值计算: 在三层及多层系统中, 当被探测物的介电常数有微小变化时也存在类似的线性关系, 线性比例系数可由数值方法给出.

四层结构如图1所示, 其中 $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_4$ 为介质1、

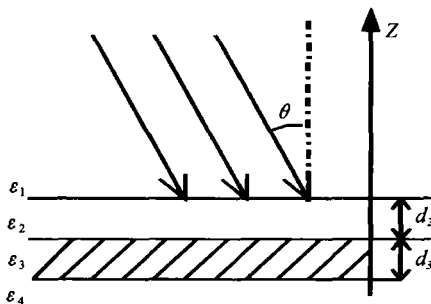


图1 四层结构简图
Fig. 1 The diagram of 4 layers configuration

金属和被探测物的介电常数, ϵ_3 为新增的作为保护层介质膜的介电常数, d_3 为其厚度, θ 为光波入射角度, d_2 为金属膜厚度.

光强总反射率可以在三层结构的计算式基础上得到

$$\left. \begin{aligned}
 R_{1234} &= |r_{1234}|^2 \quad r_{1234} = \frac{r_{12} + r_{234} e^{ik_2 d_2}}{1 + r_{12} r_{234} e^{ik_2 d_2}} \\
 r_{234} &= \frac{r_{23} + r_{34} e^{ik_3 d_3}}{1 + r_{23} r_{34} e^{ik_3 d_3}} \quad r_{ij} = \frac{\epsilon_j k_{iz} - \epsilon_i k_{jz}}{\epsilon_j k_{iz} + \epsilon_i k_{jz}} \\
 \left\{ \begin{aligned} k_{iz} &= \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_i - \epsilon_1 \sin^2 \theta} \\ l &= 1, 2, 3 \quad j = l + 1 \\ \theta &\in \left[0, \frac{\pi}{2} \right] \end{aligned} \right. \quad (8)
 \end{aligned} \right.$$

R_{1234} 为四层结构光强总反射率.

2 分析计算

计算用入射光波长为 632.8 nm, 在该入射光波长下, 银膜的介电常数为 $[-18.32 + 0.4804i]$ ^[13], 介质1为重火石玻璃 ZF6, 介电常数为 3.080.

式(2)及式(6)表明反射率是各层介质厚度和介电常数的多元函数. 但是由于金属对入射光波的吸收作用对 SPW 共振起主要影响, 所以首先确定金属膜的厚度. 金属膜存在一个最佳共振厚度, 在该厚度下, 共振吸收强, 同时吸收峰半宽小, 而且这些优点随其它参量变化非常缓慢, 该厚度可以通过数值计算得到. 设 ϵ_4 为水的介电常数 1.777. 根据已有参量计算得到金属膜最佳共振厚度为 53.6 nm.

现在考虑加入介质膜3后的变化. 希望共振角的变化对被测物介电常数的细微变化的灵敏度和线性关系尽量不受介质3的影响. 设 ϵ_3 分别为 1.5、1.7 和 2.0, 介质3厚度为 100 nm 和 200 nm, 观察共振角随 ϵ_4 的变化, 如图2和图3所示. 两幅图中设 ϵ_4 的变化范围均为 1.05 ~ 2.20, 图中虚线为没有加入介质3时的共振角变化曲线, 实线是不同 ϵ_3 的共振角变化曲线.

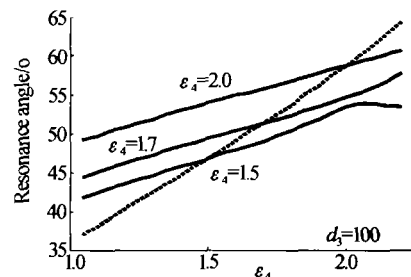


图2 加入厚度 100 nm 的介质3后共振角度随 ϵ_4 的变化
Fig. 2 Resonance angle vs. dielectric constant ϵ_4 with the 3rd layer of thickness 100 nm

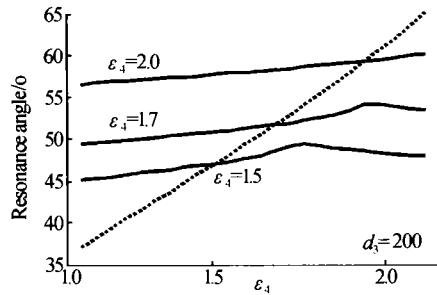


图3 加入厚度 200 nm 的介质 3 后共振角度随 ϵ_4 的变化
Fig. 3 Resonance angle vs. dielectric constant ϵ_4 with the 3rd layer of thickness 200 nm

在图 2 和图 3 中,未加入介质 3 时的共振角与介电常数线性相关系数为 0.9990,共振角对介电常数 ϵ_4 变化率为 23.3。加入作为保护层的介质 3 以后,从两幅图中可以看到:当 $\epsilon_4 < \epsilon_3$ 时,共振角和 ϵ_4 有较好的线性关系;当 $\epsilon_4 > \epsilon_3$ 时,共振角与 ϵ_4 的线性关系变差。选取 $\epsilon_4 < \epsilon_3$ 的数据点计算得到:在 $d_3 = 100$ nm 条件下, ϵ_3 分别为 2.0、1.7、1.5,共振角随 ϵ_4 变化,曲线斜率分别为 10.2、10.3、10.9,对应线性相关系数为 0.9995、0.9998、0.9997;在 $d_3 = 200$ nm 条件下,曲线的对应值分别为:2.52、3.74、4.11 和 0.9998、0.9937、0.9990。首先看到共振角对介电常数的变化率与未加入介质 3 时相比变小,即共振角对介电常数变化的分辨率降低,这是由光波在介质 3 内的多次反射引起的。同时随着介质 3 的厚度增加共振角与 ϵ_4 变化的线性相关度变差且共振角对介电常数的变化率也进一步变小。因此,如果希望观察到共振吸收峰在被测物变化时有明显的线性变化,那么作为保护层的介质 3 的介电常数应该比被测物的介电常数大,且保护层的厚度越小越好,该厚度可以根据观测仪器的角分辨率以及被测物折射率变化范围确定,具体数值可以通过预先计算得到。

3 结论

基于表面等离子体共振吸收原理的探测器中,作为探测器的金属膜可能会受到被测物的污染以及腐蚀,为了避免探测器灵敏度的降低以及老化,我们提出在金属膜与被测物之间增加一层介质以保护金属膜,所选择的保护层材料要有较强的稳定性,并且能够在所使用的金属膜表面形成有很好附着性的薄膜。本文对增加保护层后共振峰对被测物介电常数的变化进行了计算及分析,得到了对保护层参数的选择条件:即保护层的介电常数应该大于被测物的介电常数,以获得共振吸收峰对被测物的变化有更高的线性关系;且保护层的厚度应该在能够有效隔离金属膜与被测物的条件下尽量薄,以获得比较高的分辨率。

参考文献

- Otto A. Exaction of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Z Phys*, 1968, **216** (4):398 ~ 410
- Kretschmann E. The determination of the optical constants of metals by excitation of surface plasmons. *Z Phys*, 1971, **241** (4):313 ~ 324
- 黄亚建,刘德明,黄德修.一种新颖的表面等离子体共振效应广播到水质传感技术. *红外与激光工程*, 1998, **27** (6):42 ~ 47
Huang Y J, Liu D M, Huang D X. *Infrared and Laser Engineering*, 1998, **27** (6):42 ~ 47
- 唐永新,杨华,郭继华,等.表面等离子体激光 Q 开关原理研究. *光学学报*, 2001, **21** (7):866 ~ 868
Tang Y X, Yang H, Guo J H, et al. *Acta Optica Sinica*, 2001, **21** (7):866 ~ 868
- Schlidkraut Jay S. Long-range surface plasmon electrooptic modulator. *Appl Opt*, 1988, **27** (21):4587 ~ 4590
- Weisser M, Menges B, Mittler-Neher S. Refractive index and thickness determination of monolayers by multimode waveguide coupled surface plasmons. *Sensors and Actuators (B)*, 1999, **56** (3):189 ~ 197
- Fontana E, Pantell H R, Moslehi M. Characterization of dielectric-coated, metal mirrors using surface plasmon spectroscopy. *Appl Opt*, 1988, **27** (16):3334 ~ 3340
- 裴仁军,崔小强,杨秀荣,等.表面等离子体共振技术实时研究蛋白质在修饰表面的静电吸附行为. *高等学校化学学报*, 2001, **22** (7):1128 ~ 1130
Pei R J, Cui X Q, Yang X R, et al. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2001, **22** (7):1128 ~ 1130
- Marina Otamiri, Nilsson G I. Analysis of human serum antibody-carbohydrate interaction using biosensor based on surface plasmon resonance. *International Journal of Biological Macromolecules*, 1999, **26** (4):263 ~ 268
- Lee Chengmin, Liao Chinhsiung, Chang Liannbe, et al. The influence of metal film thickness on wave properties of surface plasma waves. *Jpn J Appl Phys*, 1996, **35** (10):5448 ~ 5452
- Liao Chinhsiung, Lee Chengmin, Chang Liannbe, et al. Effects of a metal film and prism dielectric on properties of surface plasmon resonance in a multilayer system. *Jpn J Appl Phys*, 1997, **36** (3A):1105 ~ 1111
- 沈元壤(著),顾世杰(译).非线性光学原理(下册).北京:科学出版社,1987.160 ~ 175
Shen Y R, translated by Gu Shijie. *The Principle of Nonlinear Optics*. Beijing: Science Press, 1987. 160 ~ 175
- Johnson P B, Christy R W. Optical constants of the noble metals. *Phys Rev (B)*, 1972, **6** (12):4370 ~ 4379

The Research on Protective Layer Used in Surface Plasmon Wave Detector

Zhao Yanrui, Wang Yongchang

Institute of Modern Physics, Science College, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049

Received date: 2003-05-13

Abstract In the detector based on surface plasmon wave resonance, the metal film contacts the detected material directly. A dielectric layer is coated on the metal film to protect it. In order to optimize the design of the surface plasmon detector, the requirements of parameters of the layer coated on the metal are gotten by analyzing the shift of resonance angle with the thickness and dielectric constant of the detected material.

Keywords Surface plasmon wave; Protective layer; Multilayer dielectric film

Zhao Yanrui was born in 1979, in Liaoning China. He received the Bachelor's degree in applied physics from Xi'an Jiaotong University in 2002. Now he is a master candidate in condensed matter physics. His research focuses on photonics and technology.

