

文章编号:1004-4213(2010)01-0053-4

表面等离子共振谱半波全宽的算法探讨*

吴英才¹, 顾铮尧²

(1 广东海洋大学 信息学院, 广东 湛江 524088)

(2 上海理工大学 理学院, 上海 200093)

摘要:根据金属薄膜复介电常量的性质和衬底对表面等离子波波矢的微扰,对在波长调制下的表面等离子共振传感器输出光谱的半波全宽计算方法进行了探讨.建立了输出光谱的半波全宽与传感器各参量之间关系的数学表达式.将理论研究与实验结果进行对比后发现,两者吻合较好.文中的研究结果可为优化传感器的特性提供理论依据.

关键词:光学传感器;表面等离子共振;金属薄膜;光谱;半波全宽

中图分类号:TP212.14

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20103901.0053

0 引言

自 20 世纪 80 年代,表面等离子共振(Surface Plasmon Resonance, SPR)原理在化学和生物领域的传感应用研究极为热门^[1-3].SPR 是电磁波所激励的、在金属薄膜和介质界面上形成的、影响着电磁波传播的一种光电共振现象.基于 SPR 原理制作的传感器输出光谱为一条带有一个“倒峰”的曲线.SPUR 传感器的输出方式有波长调制式和角度调制式.在“倒峰”点所对应的波长或角度,通常称为共振波长或共振角.借助共振波长或共振角,可对化学量或生物量进行检测^[4-5].事实上,SPR 传感器的共振波长或共振角对介质折射率的微小变化十分敏感.如果让样品媒介与介质相接触或直接与金属薄膜相接触,由于在它们之间存在着吸附或化学反应,金属薄膜外侧的介质折射率将发生变化.基于这一原理,人们在应用上对 SPR 传感器做了广泛的探讨^[1-5].最近,SPR 谱的半波全宽(Full Width of Half Maximum, FWHM)对传感器特性的影响,引起了许多学者的关注^[6-8],成为研究 SPR 传感器中的一个热点.FWHM 是指谱线中归一化光强为 0.5 所对应的两个波长点的间距.国外有人指出^[7],传感器的检测准确度亦与 SPR 谱的 FWHM 数值有关,SPR 谱曲线越尖锐,传感器的检测准确度越高.在光纤 SPR 传感器中,Suzuki 等^[6]探讨了 SPR 谱的激励效果与 FWHM 数值的关系,指出 FWHM 数值的大小与金属薄膜厚度有关.Sharma 等^[7]研究了金属

薄膜复介电常量对 FWHM 数值的影响,分析采用 Ag 膜时 FWHM 具有较小值的原因.在理论上,在文献[9]中 Sharma 等对 FWHM 问题的研究比较深入,他们建立了传输谱归一化光强的数学表达式.在国内,作者还未发现针对这一领域进行探讨的相关报道.

然而,在文献[9]中的理论研究明显存在不足之处.一是没有直接给出计算 FWHM 的数学表达式,因此 FWHM 与传感器各参量之间的关系不明确;二是模型的严密性不强.在理论推导过程中,Sharma 等仅考虑在光纤纤芯中经过子午线的光线的反射和折射.显然,Sharma 模型不够完善.三是 Sharma 模型仅针对光纤耦合式 SPR 传感器,具有局限性.

本文以表面等离子波(Surface Plasmon Wave, SPW)复波矢的特点以及衬底与金属薄膜间存在的微扰为根据,探讨 p 偏振光在“衬底-金属薄膜”界面的全内反射规律,建立了一条在波长调制下描述 SPR 谱 FWHM 的数学表达式,并根据实验对文中的研究结果进行验证.文中的方法和理论克服了前人的缺陷.

1 理论分析

目前,SPR 传感器在结构上已发展为三类:棱镜耦合式^[10]、光纤耦合式^[5]和集成光波导耦合式^[11].在棱镜耦合式中,SPR 传感器以一只直角棱镜为衬底,在其中的一边制备金属薄膜;在光纤耦合式中,以去除包层后的光纤纤芯为载体,在纤芯上淀积一层金属薄膜;在集成光波导耦合式中,则在波导面上制备金属薄膜.待检测对象若是生物分子,要求在金属薄膜表面再制备一层对生物分子具有亲和力

* 国家自然科学基金(6077035)资助

Tel:0759-2382345

Email:yingcaiw@163.com

收稿日期:2009-02-26

修回日期:2009-06-22

的薄膜材料. 在化学 SPR 传感器中, 可让样品直接与金属薄膜相接触.

由于 SPW 的特性取决于金属薄膜的性质以及界面的特点, 在上述三种结构中, 均可用“衬底-金属薄膜-介质”模型表示, 如图 1. 在图 1 中, 标记为 0、1、2 分别表示介质、金属薄膜和衬底, 它们的介电常量分别用 ϵ_0 、 ϵ_1 和 ϵ_2 表示. 波长为 λ 的 p 偏振光进入衬底后, 在衬底中以入射角 θ (θ 大于临界角) 在衬底-金属薄膜界面入射. 当满足下面条件时, 在反射谱中出现 SPR 现象.

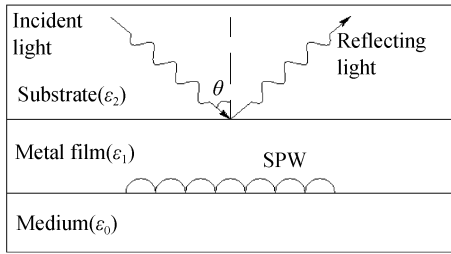


图 1 SPR 传感器的结构模型
Fig. 1 Model of SPR sensors

$$k_x = \text{Re}k_{\text{spr}} \quad (1)$$

式中 $k_x = \sqrt{\epsilon_2} k_0 \sin \theta$, $k_{\text{spr}} = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \left(\frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_1}{\epsilon_1 + \epsilon_1} \right)^{\frac{1}{2}}$, k_x 为入射光在棱镜内沿界面方向的波矢分量, k_{spr} 为 SPW 的波矢, 这时的共振角为

$$\theta_{\text{spr}} = \arcsin \left(\text{Re} \sqrt{\epsilon_0 \epsilon_1 / (\epsilon_0 + \epsilon_1)} / \sqrt{\epsilon_2} \right) \quad (2)$$

出现共振时, 反射光光强最小. 根据菲涅尔公式, 这三层结构的光反射率表示为

$$R = \left| \frac{\gamma_{21} + \gamma_{10} \exp(i2k_{z1}d)}{1 + \gamma_{21}\gamma_{10} \exp(i2k_{z1}d)} \right|^2 \quad (3)$$

式中

$$\gamma_{ij} = \frac{\epsilon_j k_{zi} - \epsilon_i k_{zj}}{\epsilon_j k_{zi} + \epsilon_i k_{zj}}, \quad k_{zi} = \left(\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_i - k_x^2 \right)^{1/2} \quad (i=0, 1, 2)$$

k_{zi} 为在媒介 i 中垂直于界面的波矢分量, d 为金属薄膜的厚度.

由于金属薄膜的介电常量为复数, 可表示为 $\epsilon_1 = \epsilon_{1r} + i\epsilon_{1i}$. 当入射角 θ 接近共振角 θ_{spr} 时, 考虑到衬底对系统的微扰, 反射率近似为^[12]

$$R(\theta) = 1 - \frac{4\text{Im}(k^0)\text{Im}(\Delta k^L)}{[K_x - \text{Re}(k^L)]^2 + \text{Im}(k^L)^2} \quad (4)$$

式中 $k^L = k^0 + \Delta k^L$, k^0 表示不考虑衬底对系统影响时自由 SPW 的波矢, k^L 表示衬底存在时 SPW 的波矢, Δk^L 则表示衬底与金属薄膜耦合时因泄漏产生的对 k^0 的微扰^[13].

式中

$$k^0 = \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_1}{\epsilon_0 + \epsilon_1} \right)^{1/2} \frac{\omega}{c} = \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_{1r}}{\epsilon_0 + \epsilon_{1r}} \right)^{1/2} \frac{\omega}{c} +$$

$$i \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_{1i}}{\epsilon_0 + \epsilon_{1r}} \right)^{1/2} \frac{\epsilon_0 \epsilon_{1i}}{2\epsilon_{1r}(\epsilon_0 + \epsilon_{1r})} \frac{\omega}{c} \quad (5)$$

$$\Delta k^L = k^0 \left(\frac{2}{\epsilon_1 - \epsilon_0} \right) \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_1}{\epsilon_0 + \epsilon_1} \right)^{3/2} \cdot \exp \left[i \frac{4\pi d}{\lambda} \frac{\epsilon_1}{(\epsilon_0 + \epsilon_1)^{1/2}} \right] \quad (6)$$

在角度调制下, 根据 FWHM 的定义, SPR 谱的 FWHM 数值具有如下的表示式^[12]

$$W_{\text{FWHM}}(\theta) = 2\Delta\theta = \frac{2c}{\omega \cos \theta_{\text{spr}} \sqrt{\epsilon_2}} \text{Im}(k^L) \quad (7)$$

在波长调制下, 当满足 SPR 条件时, 入射光在衬底内沿“衬底-金属薄膜”界面方向的波矢分量为 $k_x = \sqrt{\epsilon_2} k_0 \sin \theta_{\text{spr}}$, 当 θ_{spr} 发生微小变化, 可得

$$\Delta k_x = \sqrt{\epsilon_2} k_0 \cos \theta_{\text{spr}} \Delta\theta \quad (8)$$

又根据 SPW 的波矢量

$$k_{\text{spr}} = \frac{2\pi}{\lambda} \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_1}{\epsilon_0 + \epsilon_1} \right)^{\frac{1}{2}},$$

同理可得

$$\Delta k_{\text{spr}} = -\frac{2\pi}{\lambda^2} \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_1}{\epsilon_0 + \epsilon_1} \right)^{\frac{1}{2}} \Delta\lambda \quad (9)$$

联立式(8)和(9), 可得

$$\Delta\lambda = -\lambda \sqrt{\epsilon_2} \left(\frac{\epsilon_0 + \epsilon_1}{\epsilon_0 \epsilon_1} \right)^{\frac{1}{2}} \cos \theta_{\text{spr}} \Delta\theta \quad (10)$$

因此根据式(5)~(7)和(10), 在波长调制下, SPR 谱的 FWHM 的数学表达式为

$$W_{\text{FWHM}}(\lambda) = 2|\Delta\lambda| = 4\lambda \left[\frac{\epsilon_{1i}}{2\sqrt{\epsilon_1}} \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_0 + \epsilon_1} \right)^{\frac{3}{2}} + \frac{2}{(\epsilon_0 + \epsilon_1)} \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_1}{\epsilon_0 + \epsilon_1} \right)^{\frac{3}{2}} \sin \frac{4\pi d}{\lambda} \frac{\epsilon_1}{(\epsilon_0 + \epsilon_1)^{\frac{1}{2}}} \right] \quad (11)$$

对给定的 SPR 传感器, 共振波长 λ 由介质的介电常量确定, 因此式(11)表明在波长调制下的 SPR 谱的 FWHM 数值与金属薄膜、衬底和介质的介电常量及薄膜厚度等参量有关.

2 结果与分析

人们在制作 SPR 传感器时, 通常选择制备 Au 或 Ag 薄膜, 这取决于金属薄膜的光电性质. 在波长 632.8 nm 下, Au、Ag、Cu 和 Al 薄膜的介电常量在表 1 中给出^[13], 其中 ϵ_r 和 ϵ_i 分别表示介电常量的实部和虚部. SPR 谱线共振峰的尖锐程度与金属薄膜的 ϵ_r 和 ϵ_i 有关, 前者影响着光在薄膜中的反射率, 后者决定着薄膜对光的吸收能力. 根据表 1 给出的参量及金属薄膜厚度取值为 50 nm 时, 若与金属薄膜相接触的介质的介电常量 ϵ_0 为 1(空气), 根据式(11), 采用 Au、Ag、Cu 和 Al 等四种薄膜激励的 SPR 谱的 FWHM 数值在图 2 中给出. 结果表明:

Ag 膜的 $|\epsilon_r/\epsilon_i|$ 比率最大 ($|\epsilon_r/\epsilon_i| = 38.0$), 它的 FWHM 数值最小, 即 SPR 谱的“倒峰”点最尖锐, 因此最适宜采用 Ag 薄膜制作 SPR 传感器. Au 薄膜的 FWHM 数值虽然较大, 但由于 Au 薄膜化学稳定性较好, 也常被人们采用.

表 1 金属薄膜的介电常量

Table 1 Permittivity of metal film

Metal films	Permittivity	$ \epsilon_r/\epsilon_i $
Au	$-10.92 + i1.49$	7.33
Ag	$-18.22 + i0.48$	38.0
Cu	$-14.67 + i0.72$	20.4
Al	$-42.00 + i16.40$	2.56

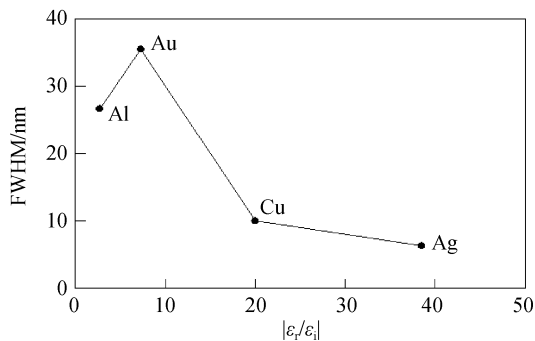


图 2 半波全宽与复介电常量的关系

Fig. 2 Relation between FWHM and compound permittivity of metal film

在不同条件下, 在实验中测量到的 FWHM 的数值如图 3, 其中的理论值是根据式(11)计算出的结果. 在实验 1 中^[14], 制作的是光纤 SPR 传感器, 采用光纤的数值孔径为 0.13, 纤芯与包层的折射率差 $\Delta n = 5 \times 10^{-4}$, 制备的 Au 膜厚度为 55 nm, 在样品介质的折射率为 1.33 时, 共振波长为 765 nm, 这时 FWHM 数值为 43 nm, 与理论值 39.7 nm 非常接近. 在实验 2 中, Dostálek 等^[11] 首先以折射率为 1.516 50 的 BK-7 玻璃为衬底, 用离子交换技术制备光波导. 然后在波导上面淀积厚度为 60 nm 的 Au 膜, 制作集成光波导式 SPR 传感器. 当与金属薄膜相接触样品折射率为 1.33 时, 获得了 760 nm 的共振波长和数值为 37 nm 的半波全宽 (Full Width at Half Maximum, FWHM). 这时 FWHM 的理论值为 32 nm. FWHM 的理论值与实验值也比较接近, 两者间的差异, 是由于在计算理论值时, 对波导的折射率采用了衬底折射率的缘故. 事实上, 波导折射率比衬底折射率要大一些, 但文献中没有给出波导的折射率. 在实验 3 中, Yuk 等^[15] 以折射率为 1.516 50 的 BK-7 玻璃棱镜为衬底, 在直角边上制备金属薄膜 (Au), 制作棱镜式 SPR 传感器, 其中 Au 膜厚度为 45 nm. 与金属薄膜相接触的介质折射率为 1.001 4, 在 575 nm 的共振波长下, FWHM 的

数值为 48 nm. 根据文献中给出的参量及根据式(11), 得出理论值为 45 nm. 理论值与实验值非常接近. Sharma 等^[7] 在理论上也探讨 FWHM 问题, 据报道, 采用数值孔径不同的多模光纤制作 SPR 传感器, 它们的 FWHM 数值与光纤数值孔径的大小有关, 当数值孔径为 0.18 和 0.28 时所对应的 FWHM 数值分别为 52 nm 和 86 nm, 平均值为 69 nm. 这与根据给出的光纤参量及由式(11)得出的理论值 68.2 nm 几乎是相等的.

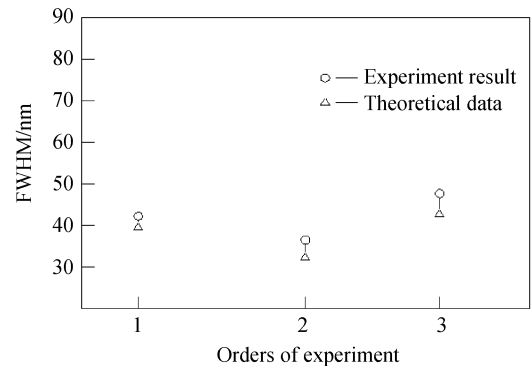


图 3 SPR 光谱 FWHM 的实验值与理论值比较

Fig. 3 Experiment result and theoretical data of FWHM

3 结论

在 SPR 传感器中, SPR 谱的 FWHM 是一个与传感器检测准确度有关的量. FWHM 数值越小、SPR 谱曲线越尖锐, 这有利于准确地确定传感器的输出量——共振角或共振波长. 本文基于金属薄膜复介电常量的特点及衬底对 SPW 波矢的微扰, 导出了一条在波长调制下反映 FWHM 的数学表达式, FWHM 数值与金属薄膜的光学参量等参量有关. 实验结果较好地验证了文中的理论. 这一研究结果可为优化 SPR 传感器结构时提供理论依据.

参考文献

- [1] WANG J L, WANG F A, CHEN H J, *et al.* Electrochemical surface plasmon resonance detection of enzymatic reaction in bilayer lipid membranes[J]. *Talanta*, 2008, **75**:666-670.
- [2] GUPTA G, SUGIMOTO M, MATSUI Y, *et al.* Use of low refractive index prism in surface plasmon resonance biosensing [J]. *Sensors and Actuators B*, 2008, **130**:689-695.
- [3] MALJAARS C E P, SOUZA A C, HALKES K M, *et al.* The application of neoglycopeptides in the development of sensitive surface plasmon resonance-based biosensors[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2008, **24**:60-65.
- [4] GENTLEMAN D J, OBANDO L A, MASSON J F, *et al.* Calibration of fiber optic based surface plasmon resonance sensors in aqueous systems[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, **515**:291-320.
- [5] LIN W B, JAFFREZIC-RENAULT N, CHOVELON J, *et al.* Optical fiber as a whole surface probe for chemical and biological applications[J]. *Sensors and Actuators B*, 2001, **74**:

- 207-211.
- [6] 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*, 2008, **132**:26-33.
- [7] SHARMA A K, GUPTA B D. Theoretical model of a fiber optic remote sensor based on surface plasmon resonance for temperature detection[J]. *Optical Fiber Technology*, 2006, **12**: 87-100.
- [8] LIN C W, CHEN K P, HSIO C N, *et al.* Design and fabrication of an alternating dielectric multi-layer device for surface plasmon resonance sensor[J]. *Sensors and Actuators B*, 2006, **113**:169-176.
- [9] SHARMA A K K, GUPTA B D. On the sensitivity and signal to noise ratio of a step-index fiber optic surface plasmon resonance sensor with bimetallic layers [J]. *Optics Communication*, 2005, **245**:159-169.
- [10] WU C M, JIAN Z C, JOE S F, *et al.* High-sensitivity sensor based on surface plasmon resonance and heterodyne interferometry[J]. *Sensors and Actuators B*, 2003, **92**: 133-136.
- [11] DOSTÁLEK J, ČTYROKÝ J, HOMOLA J, *et al.* Surface plasmon resonance biosensor based on integrated optical waveguide[J]. *Sensors and Actuators B*, 2001, **76**:8-12.
- [12] CAO Zhuang-qi. Waveguide optics [M]. Beijing: Science Press, 2007, 136-138.
曹庄琪. 导波光学[M]. 北京: 科学出版社, 2007, 136-138.
- [13] 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*, 2006, **125**:296-303.
- [14] PILIARIK M, HOMOLA J, MANÍKOVÁ Z, *et al.* Surface plasmon resonance sensor based on a single-mode polarization-maintaining optical fiber [J]. *Sensors and Actuators B*, 2003, **90**:236-242.
- [15] YUK J S, YI S J, LEE H G, *et al.* Characterization of surface plasmon resonance wavelength by changes of protein concentration on protein chips[J]. *Sensors and Actuators B*, 2003, **94**:161-164.

Research on Calculating Full Width of Half Maximum of Surface Plasmon Resonance Spectrum

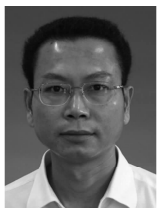
WU Ying-cai¹, GU Zheng-tian²

(1 College of Information, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China)

(2 College of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Based on the characteristics of compound permittivity of metal film and the perturbation to wave-vector of surface plasmon wave, the full wave half maximum of optical spectrum has been investigated under the surface plasmon resonance sensors in wavelength interrogation. A mathematical expression has been established to describe the relation between the FWHM and parameters of the SPR sensors. The optical research is consistent with previous experimental results and it could be employed to be theoretical guidance in optimizing properties of SPR sensors.

Key words: Optical sensor; Surface plasmon resonance; Metal film; Optical spectrum; Full width of half maximum



WU Ying-cai was born in 1964. Now, he is an associate professor of Optical and Electronic Information Engineer. His research interest focuses on optic sensing technology.