

引用格式: LI Yong-ping, LIU Jun-xian, YUAN Yu-feng. Aluminum-graphene Structure Based on Phase Modulation Employed for Biosensing[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2020, 49(7):0724002

李勇萍, 刘军贤, 袁玉峰. 用于生物传感的相位调制的铝膜-石墨烯结构[J]. 光子学报, 2020, 49(7):0724002

用于生物传感的相位调制的铝膜-石墨烯结构

李勇萍¹, 刘军贤¹, 袁玉峰²

(1 广西师范大学 物理科学与技术学院, 广西 桂林 541004)

(2 深圳大学 物理与光电工程学院, 广东 深圳 518061)

摘 要: 为了提高铝基等离子体传感器的灵敏度和稳定性, 提出了一种基于相位调制增敏的表面等离子体共振传感结构: 铝膜-石墨烯复合结构. 采用 Kretschmann 传感结构, 将铝膜和多层石墨烯依次沉积在高折射率棱镜上. 基于传输矩阵原理, 模拟计算激发光波长为 632.8 nm 时, 几何结构参数对传感性能的变化规律. 研究表明, 相比于传统的角度调制模式, 该传感结构采用相位调制模式, 可以实现 2 个数量级的灵敏度增强. 同时, 石墨烯薄层的引入不仅能够有效阻止等离子体铝膜被氧化, 而且能够产生近 83 倍的探测灵敏度增强因子. 对于界面折射率变化为 1.333~1.334 2 RIU, 该复合结构的最大差分相位为 94.663°, 能够产生超高的相位探测灵敏度 $7.888\ 5 \times 10^4$ °/RIU. 该传感结构可为开发低成本、超灵敏的铝基等离子体传感器件提供参考.

关键词: 表面等离子体; 铝-石墨烯复合结构; 传输矩阵; 超灵敏生物传感; 相位调制

中图分类号: O433.4

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20204907.0724002

Aluminum-graphene Structure Based on Phase Modulation Employed for Biosensing

LI Yong-ping¹, LIU Jun-xian¹, YUAN Yu-feng²

(1 College of Physical Science and Technology, Guangxi Normal University, Guilin, Guangxi 541004, China)

(2 College of Physics and Optoelectronic Engineering, Shenzhen University, Shenzhen, Guangdong 518061, China)

Abstract: In order to further improve the sensitivity and stability of aluminum-based plasmonic sensor, a plasmonic configuration named aluminum-graphene hybrid structure, was proposed based on phase modulation. Employing a high refractive index prism, the plasmonic configuration excited by the Kretschmann mode, was designed by depositing graphene layers onto aluminum film. With the help of the transmission matrix theory, the variation of geometry parameters on sensing performance was studied when the excitation wavelength was set to 632.8 nm. The calculated results show that, the proposed aluminum-graphene hybrid structure designed by phase modulation have provided 2 orders of magnitude higher sensitivity compared with conventional surface plasmon resonance sensors designed by angular modulation. Moreover, the introduction of graphene can not only efficiently hinder the oxidation of plasmonic aluminum film, but also enhance the detection sensitivity as high as 83 times. For a tiny refractive index variation of 1.333~1.334 2 in sensing interface, the proposed configuration can provide a higher phase change of 94.663° and a phase detection sensitivity as high as $7.888\ 5 \times 10^4$ °/RIU. The proposed surface plasmon resonance configuration can provide a

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 61605121), 广东省基础与应用基础研究基金 (No. 2020A1515010377).

第一作者: 李勇萍 (1994-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为表面等离子体共振传感. Email: 1134388963@qq.com.

导师: 刘军贤 (1961-), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为纳米生物光子学. Email: jxliu@mailbox.gxnu.edu.cn.

通讯作者: 袁玉峰 (1984-), 男, 副研究员, 博士, 主要研究方向为表面等离子体共振传感. Email: yfyuan@szu.edu.cn.

收稿日期: 2020-03-10; 录用日期: 2020-04-11

<http://www.photon.ac.cn>

reference for designing low-cost and ultrasensitive plasmonic sensors.

Key words: Surface plasmon polariton; Aluminum-graphene hybrid structure; Transfer matrix; Ultrasensitive biosensing; Phase modulation

OCIS Codes: 240.6680; 230.5480; 260.5740; 160.4236

0 引言

传统表面等离子体共振(Surface Plasmon Resonance, SPR)传感器主要通过调控和激发贵金属薄膜的表面等离子体激元来监控金属-介质传感界面的局部折射率变化,进而实现对目标分析物的无标记测定.通常情况下,SPR基底由金或银构成,其等离子体频率为 $1.37 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ 或 $1.36 \times 10^{16} \text{ s}^{-1[1-2]}$.因此,金或银薄膜能够在可见光区域实现有效的SPR增强.然而,除了高制作成本之外,金、银作为SPR传感基底也有其不可忽视的缺陷:银膜稳定性较差,易被氧化^[3];金膜容易发生凝聚,形成不规则的纳米金岛^[4].因此,开展低成本、高稳定性、高灵敏度的SPR传感基底的研究具有重要意义.铝作为一种自然界广泛存在的廉价金属,其含量远超金和银.除了优良的粘附性,铝膜的等离子体频率为 $2.4 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$,可实现在紫外-可见-近红外光区域的SPR激发,在SPR传感领域有广泛的应用前景^[5-6].CANALEJAS-TEJERO V等^[7]通过电子束光刻技术在铝纳米孔阵列表面形成一层氧化物保护膜,实现了生物素-葡聚糖-脂肪酶系统的无标记探测,灵敏度高达487 nm/RIU,RIU(Refractive index unit)为折射率变化单位.

但在实际应用中,铝膜的表面化学稳定性较差,直接接触外界传感介质会产生严重的被氧化问题.为此,RAJIAN J等^[8]提出一种铝-金传感结构,在47 nm铝-3 nm金SPR传感结构中产生100~180 nm/RIU的检测灵敏度.BIEDNOV M等^[9]在铝膜表面沉积氧化铈等附加介电层,有效提高了传感器的灵敏度.并且,在2017年,SUN Li-jun等^[10]成功制备出30 nm超薄连续性铝膜,为微型铝基等离子体传感器件的实现提供了重要的借鉴意义.上述的铝基SPR传感系统,虽在一定程度上抑制了铝膜的被氧化速率,但其灵敏度仅在~500 nm/RIU.

石墨烯由于其优异的光学和电子学特性而被广泛应用于等离子体传感器件.ZHAO Yu-da等^[11]证实了石墨烯能够有效降低银膜的腐蚀速率.单层石墨烯能够使银膜的腐蚀速率下降66.3倍,且能够保持银膜原有的光学性能.PRASAI D等^[12]研究了覆盖四层石墨烯的镍基体在 Na_2SO_4 溶液中的腐蚀情况.结果表明,4层石墨烯的引入使其腐蚀速率下降了4倍.除了优异的抗腐蚀能力,石墨烯也是一种性能优异的等离子体非金属材料,它可以与传统等离子体金属薄膜进行有效整合,进而产生不可思议的灵敏度增强.XU Hai-lin等^[13]提出一种10层石墨烯-17 nm铝-10层石墨烯的夹层结构用于超灵敏生物传感.引入20层石墨烯显著提升了传感器件的检测阈值(0.01 RIU),灵敏度高达942 °/RIU.

为了进一步提高铝基SPR传感器的稳定性和灵敏度,本文提出一种基于相位调制的铝膜-石墨烯复合结构SPR传感器件.凭借复杂的光学配制,相位调制的SPR传感器具有更高的灵敏度和检测极限,为后续开发高稳定性、超灵敏的铝基等离子体传感器件提供借鉴.

1 理论方法

构建的新型等离子体传感器件主要由LASF9光学棱镜、铝膜以及石墨烯纳米薄层组成,平面结构如图1所示.其中,石墨烯薄层能够通过Pi-Pi堆积力选择性吸附芳香族分析物,进一步提高分析物的吸附效率.石墨烯薄层可以采用化学气相沉积法制备并转移到铝纳米薄层上^[14-15].平面结构最上层为样品层,含样品目标分析物的流体可从左侧通道流入密封的流动室,与石墨烯层接触后从右侧通道流出.在632.8 nm p-偏振光激励下,采用经典的Kretschmann模式激发铝-石墨烯复合结构的SPR效应.通过计算微分相位方法检测传感界面微小折射率的变化,进而实现标记生化分析物的含量水平.

1.1 折射率

等离子体器件的传感性能与光学棱镜、等离子金属薄膜以及二维材料的折射率密切相关.对于提出的传感器件.从下往上,第一层LASF9光学棱镜的折射率的计算公式为^[16]

$$n_{\text{LASF9}} = \sqrt{\frac{2.00029547\lambda^2}{\lambda^2 - 0.0121426017} + \frac{0.298926886\lambda^2}{\lambda^2 - 0.0538736236} + \frac{1.80691843\lambda^2}{\lambda^2 - 156.530829} + 1} \quad (1)$$

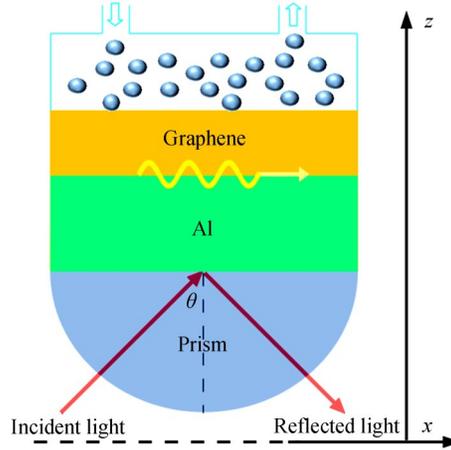


图1 铝-石墨烯结构表面等离子共振传感器示意图
Fig. 1 Schematic diagram of Al-Graphene SPR sensor

式中,入射波长 λ 的单位为 μm , λ 的有效范围是 $0.365\sim 2.5\ \mu\text{m}$.

第二层等离子体金属薄膜的介电常数(ϵ_m)可以通过Drude-Lorentz模型计算^[17],即

$$\epsilon_m = -\epsilon_{mr} + i\epsilon_{mi} = 1 - \frac{\lambda^2 \lambda_c}{\lambda_p^2 (\lambda_c + i\lambda)} \quad (2)$$

式中, ϵ_{mr} 和 ϵ_{mi} 分别表示金属介电常数的实部和虚部.铝膜等离子体波长为 $\lambda_p = 1.0657 \times 10^{-7}\ \text{m}$,碰撞波长为 $\lambda_c = 2.4511 \times 10^{-5}\ \text{m}$;金膜等离子体波长为 $\lambda_p = 1.6826 \times 10^{-7}\ \text{m}$,碰撞波长为 $\lambda_c = 8.9342 \times 10^{-6}\ \text{m}$;银膜等离子体波长为 $\lambda_p = 1.4541 \times 10^{-7}\ \text{m}$,碰撞波长为 $\lambda_c = 1.7614 \times 10^{-5}\ \text{m}$.

第三层是石墨烯层,石墨烯在可见光区域内的折射率(n_G)可表示为^[18-19]

$$n_G = 3.0 + i \frac{C_1}{3} \lambda \quad (3)$$

式中, λ 的单位为 μm ,常数 $C_1 \approx 5.446\ \mu\text{m}^{-1}$ ^[20].单层石墨烯厚度为 $0.34\ \text{nm}$,多层石墨烯厚度表示为 $d_G = L \times 0.34$, L 表示石墨烯的层数.

最后一层传感介质层,采用去离子水作为溶剂,其光学折射率为 1.333 .当目标分析物被吸附到传感界面时,会在传感界面引起一个微小的折射率变化(Δn_{bio} 定义为目标分子吸附到界面处产生的折射率变化).传感介质层的光学折射率定义为 $n = 1.333 + \Delta n_{\text{bio}}$.

1.2 传输矩阵法和灵敏度

在理论计算之前,设定模型材料均为光学各向同性和非磁性,采用 2×2 传输矩阵法和 N 层模型分析入射偏振光的反射率^[21].在该系统中,所有层沿着 z 轴正方向堆叠,且厚度为 d_k ,折射率为 n_k ,介电常数为 ϵ_k , k 表示 N 层模型的第 k 层.第一层边界 $Z_1=0$ 和最后一层边界 Z_{N-1} 之间的切向场关系为^[22-23]

$$\begin{bmatrix} U_1 \\ V_1 \end{bmatrix} = \mathbf{M} \begin{bmatrix} U_{N-1} \\ V_{N-1} \end{bmatrix} \quad (4)$$

式中, U_1 和 U_{N-1} 分别表示第一层和第 N 层边界处电场的切向分量, V_1 和 V_{N-1} 分别表示第一层和第 N 层边界处磁场的切向分量. N 层模型的特征矩阵 \mathbf{M} 可以定义为

$$\mathbf{M} = \prod_{k=2}^{N-1} \mathbf{M}_k = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} \quad (5)$$

式中, \mathbf{M}_k 为

$$\mathbf{M}_k = \begin{bmatrix} \cos\beta_k & -i\sin\beta_k/q_k \\ -iq_k \sin\beta_k & \cos\beta_k \end{bmatrix} \quad (6)$$

参数 q_k 和 β_k 表示为

$$\begin{cases} q_k = \frac{(\epsilon_k - n_1^2 \sin^2 \theta_1)^{1/2}}{\epsilon_k} \\ \beta_k = \frac{2\pi d_k}{\lambda} (\epsilon_k - n_1^2 \sin^2 \theta_1)^{1/2} \end{cases} \quad (7)$$

式中, θ_1 和 λ 分别表示入射角和入射光波长. N 层模型 TM 偏振光的复反射系数由特征矩阵 M 给出, 即

$$r_p = \frac{(M_{11} + M_{12}q_N) - (M_{21} + M_{22}q_N)}{(M_{11} + M_{12}q_N) + (M_{21} + M_{22}q_N)} \quad (8)$$

则 N 层模型的反射率表示为

$$R_p = |r_p|^2 \quad (9)$$

不同于传统的角度调制的模式, 本文采用相位调制模式研究该传感器件的性能. 即将一束入射光分为 s -偏振光和 p -偏振光. 其中, p -偏振光用于激发传感器件的 SPR 效应, s -偏振光作为参考信号, 可以有效消除环境噪声. 铝膜-石墨烯复合结构的模相位差信号变化可以通过计算 p -偏振光相位 φ_p 和 s -偏振光相位 φ_s 来获得, 即

$$\varphi_d = |\varphi_p - \varphi_s| \quad (10)$$

p -偏振光的相位表示为

$$\varphi_p = \arg(r_p) \quad (11)$$

式中, 反射系数 r_p 由菲涅耳方程和斯涅尔定律求解.

铝膜-石墨烯复合结构的相位灵敏度 S 定义为

$$S_p = \frac{\Delta\varphi_d}{\Delta n_{\text{bio}}} \quad (12)$$

式中, $\Delta\varphi_d$ 表示相位差.

同理, 角度灵敏度定义为共振角变化 $\Delta\theta_{\text{SPR}}$ 与分析物折射率变化 Δn_{bio} 之间的比率, 即

$$S_\theta = \frac{\Delta\theta_{\text{SPR}}}{\Delta n_{\text{bio}}} \quad (13)$$

式中, 相位灵敏度和角度灵敏度的单位为 $^\circ/\text{RIU}$.

铝膜-石墨烯灵敏度 S_{pAG} 相对于纯铝金属薄膜灵敏度 S_{pA} 的增强因子 E_p 表示为

$$E_p = \frac{S_{\text{pAG}}}{S_{\text{pA}}} = \frac{\Delta\varphi_{\text{dAG}}/\Delta n_{\text{bio}}}{\Delta\varphi_{\text{dA}}/\Delta n_{\text{bio}}} = \frac{\Delta\varphi_{\text{dAG}}}{\Delta\varphi_{\text{dA}}} \quad (14)$$

式中, $\Delta\varphi_{\text{dAG}}$ 和 $\Delta\varphi_{\text{dA}}$ 分别表示铝膜-石墨烯传感结构的相位差和铝膜传感结构的相位差.

2 结果与讨论

为了比较基于 LASF9 棱镜的金基、银基和铝基等离子体传感器件的检测精度, 系统研究计算了 LASF9 prism/Al/water、LASF9 prism/Au/water 和 LASF9 prism/Ag/water 三种结构的反射曲线. 其中, 检测精度定义为反射曲线半波全宽 (Full Width at Half Maximum, FWHM) 的倒数^[24]. 图 2(a) 为最优金属薄膜厚度的反射光谱, 图 2(b) 反映了不同金属薄膜厚度的检测精度. 理论计算结果表明: 基于 LASF9 prism/Al/water 等离子体传感结构具有极高的探测精度, 且在 39 nm 铝厚度处产生极低的反射率 1.718×10^{-4} .

首先, 考虑石墨烯层数对反射光谱和相位的影响. 在 LASF9 prism/Al/water 传感结构的 39 nm 铝金属薄膜上沉积 0~7 层石墨烯. 图 3(a)、(b) 表明石墨烯层的引入增大了传感结构的能量损耗, 使反射曲线向高入射角度红移; 曲线的半波全宽和反射率变大, 相位跳变逐渐变得不再敏锐. 产生该现象的原因可能是由于石墨烯的虚部介电常数变大, 使得铝-石墨烯结构的电场能量增强速率低于电子阻尼损耗能量的速率. 因此, 为了获得光子吸收和能量损耗的有效平衡传感结构, 进而激发最强的等离子体激元, 理论计算了 1~45 nm 铝膜厚度随石墨烯层数的变化情况. 当铝膜厚度为 29 nm 时, 加入 5 层石墨烯产生趋近于零的超低光学反射率 3.156×10^{-6} , 且相位出现悬崖式跳变, 如图 3(c)、(d) 所示. 这表明入射光能量几乎全部被传感结构吸收, 进而实现最强的 SPR 增强. 在 29 nm 铝/0 层石墨烯传感结构中, 反射曲线的反射率仅有 2.723×10^{-1} . 与裸铝膜相比, 5 层石墨烯的辅助增强使反射率急剧下降 8.6×10^4 倍. 这主要得益于石墨烯和铝膜之间的电荷转移

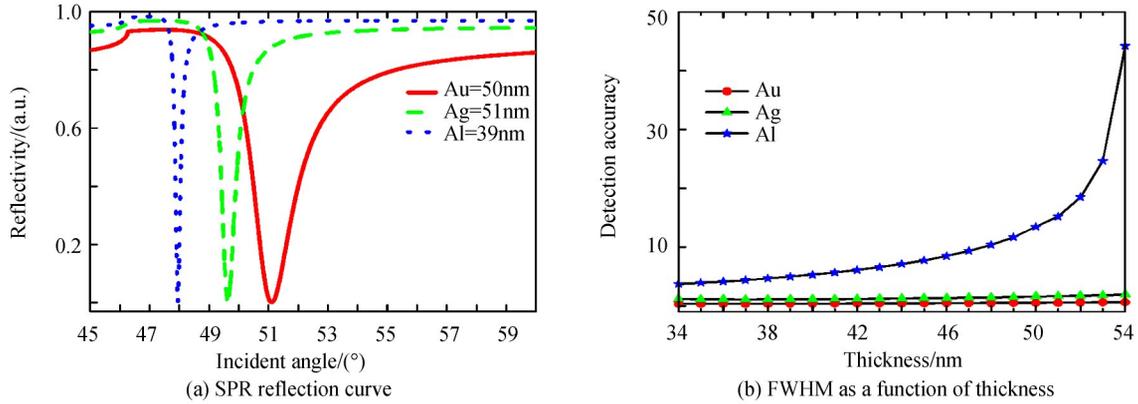


图2 不同金属膜的模拟曲线
Fig.2 The simulation curves of different metal films

机制.其中,铝膜的功函数为 ~ 4.28 eV^[25],石墨烯的功函数为 ~ 4.43 eV^[26].在SPR的激励下,为了保持功函数的连续性,半金属性质的多层石墨烯与铝膜之间发生电荷转移.此外,单层石墨烯能够吸收光子2.3%的能量,且与石墨烯层数成正比^[27].因此,5层石墨烯为增强SPR贡献了11.5%的光子能量.

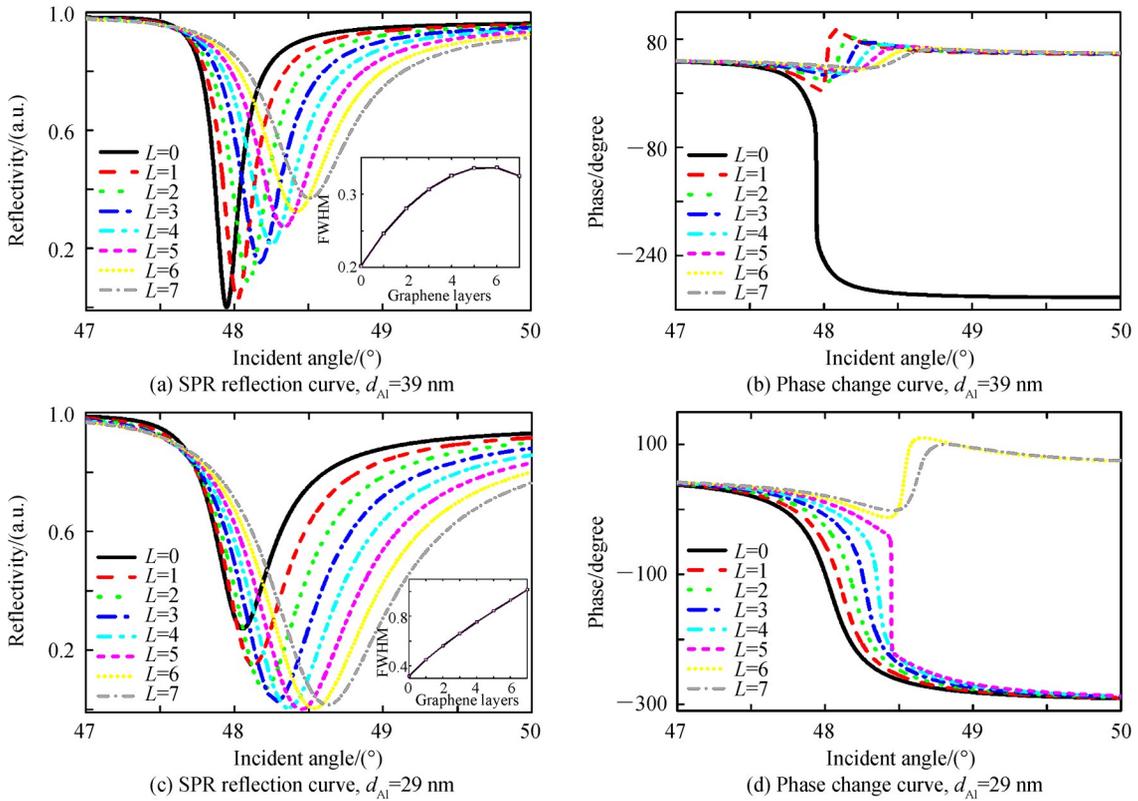


图3 不同厚度铝膜随石墨烯层数变化的模拟曲线(激发波长为632.8 nm;传感介质折射率为1.333)
Fig.3 The simulation curves of different Al film thicknesses with the number of graphene layers (The excitation wavelength is 632.8 nm and the sensing layer refractive index is 1.333)

为了进一步证实29 nm铝/5层石墨烯复合结构界面存在显著的电场增强,采用有限元法模拟研究铝膜和铝膜-石墨烯内部的电场强度分布情况.图4(a)仿真模型结构从左至右依次为700 nm LASF9棱镜、29 nm铝薄膜、1.7 nm石墨烯和700 nm去离子水.632.8 nm的p-偏振光以共振角从左侧入射,在电介质界面处产生一个显著增强的电场,其探测场强度随指数衰减.图4(b)表明5层石墨烯能够使29 nm铝基传感结构电场强度增强1.5倍.且与29 nm铝膜/0层石墨烯传感结构相比,29 nm铝膜/5层石墨烯的感测深度更短($L_p=284$ nm),具有良好的表面特异性.其中,感测深度 L_p 定义为电场强度指数衰减至其最大值的 $1/e$ 处的距离.

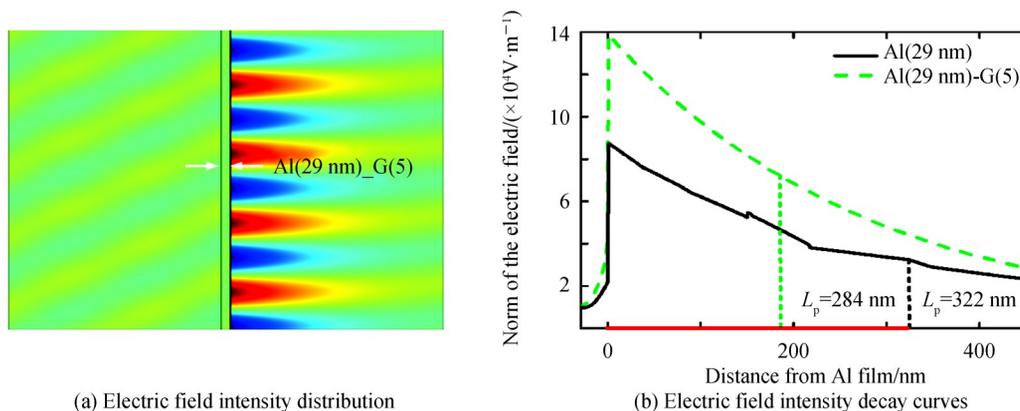


图4 29 nm 铝、29 nm 铝/5层石墨烯结构激发强SPR共振的电场强度变化情况

Fig. 4 Variation of electric field strength of 29 nm Al and 29 nm Al /5-layer graphene structure that excites strong SPR resonance

考虑相位与反射率的变化规律.图5(a)、(b)分别绘制了29 nm 铝/5层石墨烯和39 nm 铝/0层石墨烯复合结构的反射率和相位随入射角的变化情况.图5表明最尖锐的相位跳跃出现在最小反射率处.且共振深度越深,相位跳跃越尖锐和迅速.这意味着在最大的SPR电场增强处将出现最尖锐、迅速的相位跳变.与39 nm 铝/0层石墨烯复合结构相比,29 nm 铝/5层石墨烯复合结构在共振深度处出现了更加竖直的悬崖式相位跳跃.在 48.447° 共振角处获得尖锐的相位信号,相位跳变高达 $\sim 170^\circ$.

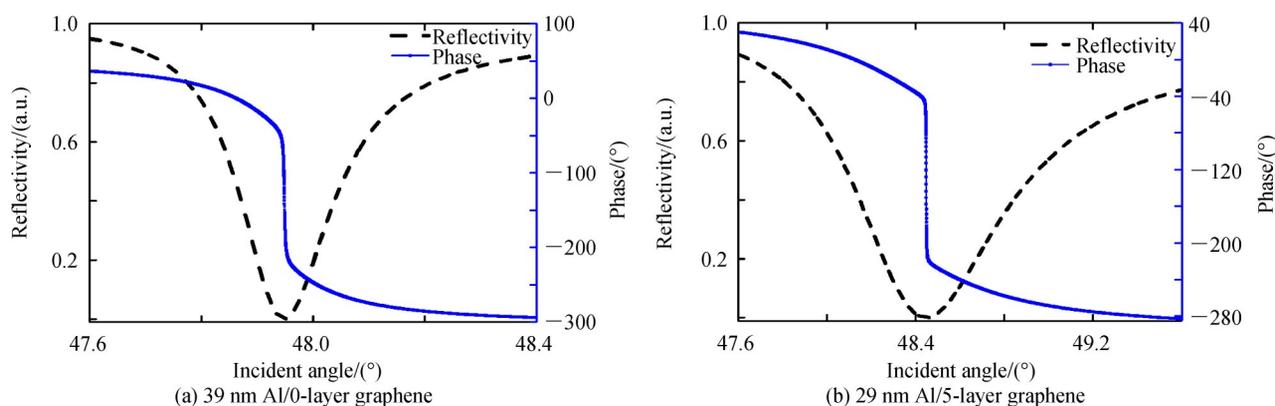


图5 传感结构相位变化和反射曲线(激发波长为632.8 nm;传感介质折射率为1.333)

Fig. 5 Phase change and reflection curves based on the optimal configuration (the excitation wavelength is 632.8 nm and the sensing layer refractive index is 1.333)

由式(12)和(13)可知,当传感界面的折射率发生微小变化时,传感结构的共振角和相位也将随之发生变化.为了系统、理论地分析铝膜-石墨烯复合膜结构的灵敏度,绘制了相位差($\Delta\varphi_d$)和共振角差($\Delta\theta_{\text{SPR}}$)随传感界面光学折射率(Δn_{bio})的变化情况,分别如图6所示.结果表明:当 $\Delta n_{\text{bio}} = 0.0001$ 时,29 nm 铝膜/5层石墨烯传感结构的相位差高达 79.2655° ;36 nm 铝/1层石墨烯传感结构的相位差高达 82.084° ;39 nm 铝/0层石墨烯传感结构的相位差高达 78.103° .然而,当 $\Delta n_{\text{bio}} = 0.0012$ RIU(0.0012的折射率变化为 10^{12} mol/L的单链DNA分子被吸附到传感界面)时,如图6(b)所示,角度调制的 $\Delta\theta_{\text{SPR}}$ 最大值仅有 0.5479° (38 nm 铝/0层石墨烯).因此,相比于传统的角度调制模式,相位调制模式可以实现2个数量级的灵敏度增强.

已有研究结果表明,单层石墨烯在制备过程中容易出现结构缺陷,如厚度不均、晶界等^[28].因此,根据关于石墨烯抗腐蚀能力的研究,相较于单层石墨烯,5层石墨烯的抗腐蚀能力更佳.故选取29 nm 铝/5层石墨烯复合结构为所提模型的最佳配置.但是,在超薄铝膜的工艺制备中理论仿真与实际制备存在一定的误差^[10].为了确保最佳传感配置在工艺误差中也能够保持超高的探测灵敏度.将铝膜厚度误差设定在 ± 2 nm范围内,并进行模拟计算.如表1所示,在可控铝膜偏差范围内,可以通过改变石墨烯层数调控最佳传感配

置的相位检测灵敏度,使其保持在 10^4 °/RIU 范围内.

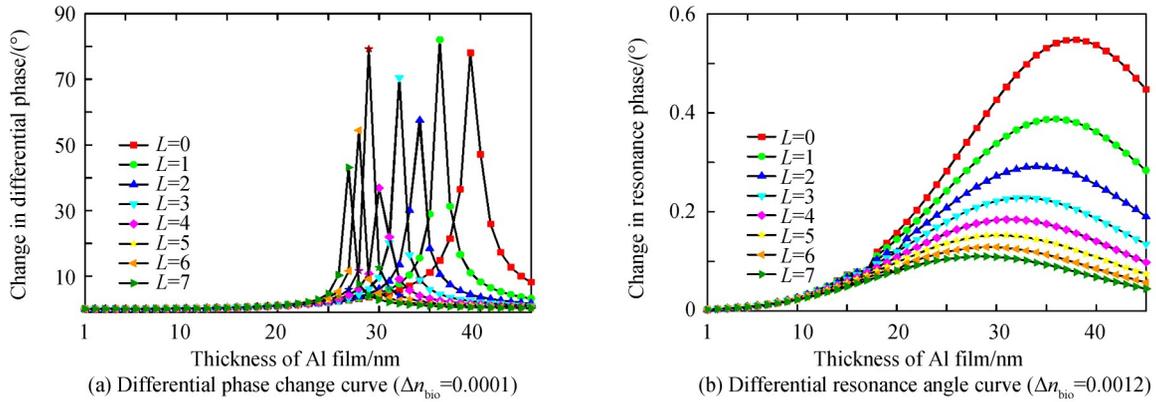


图6 相位差、共振角差随石墨烯层数和铝膜厚度变化曲线(激发波长为 632.8 nm;传感介质折射率设定为 1.333)
Fig.6 Curves of difference phase and SPR angle shift with the number of graphene layers and the thickness of the aluminum film (the excitation wavelength is 632.8 nm and the sensing layer refractive index 1.333)

表1 不同传感结构配置的相位差($\Delta\varphi_d$)和相位灵敏度
Table 1 Differential phase($\Delta\varphi_d$) and phase sensitivity of different sensing configuration

Al thickness	Number of graphene layers	$\Delta\varphi_d$ ($\Delta n_{bio} = 0.0012$)	S_p
27 nm	7	78.486°	6.540 4×10 ⁴ °/RIU
28 nm	6	79.457°	6.621 4×10 ⁴ °/RIU
29 nm	5	94.663°	7.888 5×10 ⁴ °/RIU
30 nm	4	93.739°	7.811 5×10 ⁴ °/RIU
31 nm	4	67.939°	5.661 5×10 ⁴ °/RIU

最后,系统研究了最佳配置模型的传感性能.如图7(a)所示,在共振角为 48.447 8°处,最佳配置显示出从 $\Delta n_{bio} = 1.333 \sim 1.3342$ RIU 的陡峭相位变化.其最大相位变化高达 94.663° ($\Delta n_{bio} = 0.0012$),能产生 7.8885×10^4 °/RIU 的相位检测灵敏度.同时,对于一个超低界面折射率变化 (10^{-6} RIU),29 nm 铝/5层石墨烯复合结构仍然具有明显的信号响应,如图7(b)所示.相比于 29 nm 和 39 nm 的铝膜,29 nm 铝/5层石墨烯复合结构分别提供了 83倍和 1.5倍的灵敏度增强因子,能够检测分子量小于 8 kDalton 或者浓度低至 10^{-12} mol/L 的生物分子^[29].与已报道的铝基 SPR 传感器相比,所提出的铝基 SPR 传感结构性能更加灵敏,如表 2 所示.

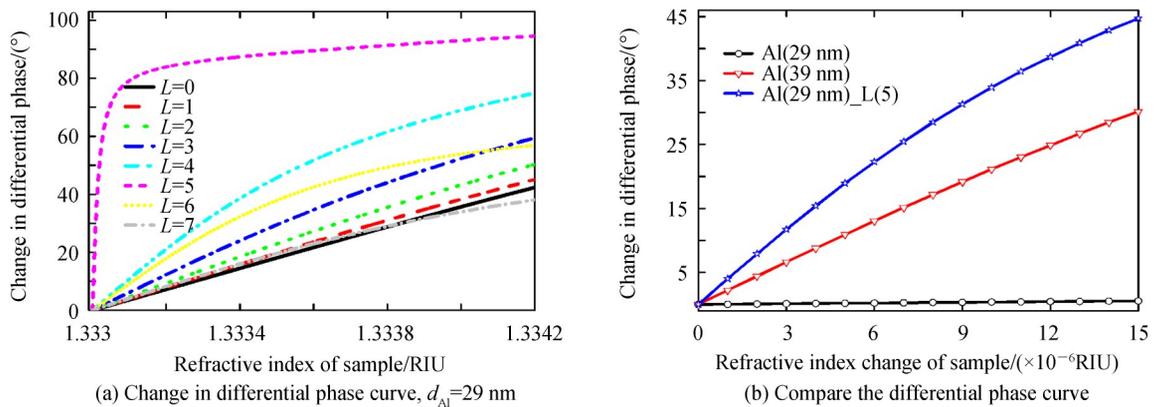


图7 差分相位随样品折射率的变化情况(激发波长为 632.8 nm)
Fig.7 Variation of differential phase with respect to sensing layer refractive index (the excitation wavelength is 632.8 nm)

表2 不同调制方式的铝金属 SPR 传感器灵敏度
Table 2 Sensitivity of Al metal SPR sensor with different modulation modes

Ref.	Detection medium	Sensitivity	Wavelength/nm
[5]	Angle	190 °/ RIU	633
[8]	Wavelength	180 nm/RIU	1 400
[13]	Intensity	942 °/ RIU	638.2
This study	Phase	78 885 °/RIU	632.8

3 结论

本文提出了一种低成本的新型等离子体传感器件结构:铝膜-石墨烯复合结构.相比于其他调制模式,提出的传感结构采用相位调制模式,其探测灵敏度可以增强2个数量级.当激发光波长为632.8 nm时,29 nm铝膜/5层石墨烯能够产生接近于零的光学反射率(3.156×10^{-6})和最大差分相位(94.663°).对于传感界面微环境的变化,该复合结构可以产生一个超高的相位探测灵敏度(7.8885×10^4 /RIU).石墨烯薄层的引入不仅能够有效阻止等离子体铝膜被氧化,而且能够产生近83倍的探测灵敏度增强因子.因此,提出的等离子体结构能够为设计开发低成本、高稳定性、超灵敏的铝基等离子体传感器件提供参考.

参考文献

- [1] TANABE I, TANAKA Y Y, WATARI K, *et al.* Aluminum film thickness dependence of surface plasmon resonance in the far- and deep-ultraviolet regions[J]. *Chemistry Letters*, 2017, **46**(10): 1560-1563.
- [2] TANABE I, TANAKA Y Y, WATARI K, *et al.* Direct optical measurements of far- and deep-ultraviolet surface plasmon resonance with different refractive indices[J]. *Optics Express*, 2016, **24**(19): 21886-21896.
- [3] MAEDA K, AN D, KUMARA RANASINGHE C S, *et al.* Characterization of silver species on graphitic carbon nitride nanosheets as promoters for photocatalytic carbon dioxide reduction under visible light with a mononuclear ruthenium (II) complex[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6**(20): 9708-9715.
- [4] VERMA R K, GUPTA B D. Surface plasmon resonance based fiber optic sensor for the IR region using a conducting metal oxide film[J]. *Journal of the Optical Society of America A: Optics, Image Science and Vision*, 2010, **27**(4): 846-851.
- [5] WU Lei-ming, JIA Yue, JIANG Le-yong, *et al.* Sensitivity improved SPR biosensor based on the MoS₂/graphene-aluminum hybrid structure[J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2017, **35**(1): 82-87.
- [6] TANABE I, TANAKA Y Y, WATARI K, *et al.* Far- and deep-ultraviolet surface plasmon resonance sensors working in aqueous solutions using aluminum thin films[J]. *Scientific Reports*, 2017, **7**(1): 5934.
- [7] CANALEJAS-TEJERO V, HERRANZ S, BELLINGHAME A, *et al.* Passivated aluminum nanohole arrays for label-free biosensing applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6**(2): 1005-1010.
- [8] RAJAN J, SHARMA A K. High-performance sensor based on surface plasmon resonance with chalcogenide prism and aluminum for detection in infrared[J]. *Optics Letters*, 2009, **34**(6): 749-751.
- [9] BIEDNOV M, LEBEDEVA T, SHPILOVUY P. Gold and aluminum based surface plasmon resonance biosensors: sensitivity enhancement[J]. *Optical Sensors*, 2015, **9506**: 95061P.
- [10] SUN Li-jun, DAI Fei, ZHANG Ji-cheng, *et al.* The electrical resistivity of nanostructured aluminium films at low temperatures[J]. *Journal of Physics D Applied Physics*, 2017, **50**(41): 415302.
- [11] ZHAO Yu-da, XIE Yi-zhu, HUI Yeung-yu, *et al.* Highly impermeable and transparent graphene as an ultra-thin protection barrier for Ag thin films[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, **1**(32): 4956-4961.
- [12] PRASAI D, TUBERQUI J C, HARL R R, *et al.* Graphene: corrosion-inhibiting coating[J]. *ACS Nano*, 2012, **6**(2): 1102-1108.
- [13] XU Hai-lin, WU Lei-ming, DAI Xiao-yu, *et al.* An ultra-high sensitivity surface plasmon resonance sensor based on graphene-aluminum-graphene sandwich-like structure[J]. *Journal of Applied Physics*, 2016, **120**(5): 091102-091229.
- [14] LI Xue-song, CAI Wei-wei, AN J, *et al.* Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils[J]. *Science*, 2009, **324**(5932): 1312-1314.
- [15] CAI Hao-yuan, CUI Da-fu, ZHANG Lu-lu. Surface plasmon resonance characteristic study of graphene-on-gold structure [C]. 2012 12th IEEE International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO), 2012: 1-3.
- [16] GHOSH S, RAY M. Surface plasmon resonance structures in spectral interrogation using high refractive index prism materials for sensing of different amino acids[J]. *Optical Engineering*, 2014, **53**(11): 117108.
- [17] MAHARANA P K, JHA R, PADHY P. On the electric field enhancement and performance of SPR gas sensor based on graphene for visible and near infrared[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, **207**(207): 117-122.
- [18] BRUNA M, BORINI S. Optical constants of graphene layers in the visible range[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, **94**

- (3): 24-26.
- [19] STAUBER T, PERES N M R, GEIM A K. Optical conductivity of graphene in the visible region of the spectrum[J]. *Physical Review B*, 2008, **78**(8): 085432.
- [20] ZHENG Gai-ge, ZOU Xin-juan, CHEN Yun-yun, *et al.* Fano resonance in graphne-MoS₂ heterostructure-based surface plasmon resonance biosensor and its potential applications[J]. *Optical Materials*, 2017, **66**: 171-178.
- [21] ZHANG Jiang-tao, GU Zheng, DENG Chuan-lu. Traditional approximate theory and thin optical theory in SPR[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39**(7): 1216-1223.
张江涛,顾铮,邓传鲁.表面等离子共振效应中传统近似理论与薄膜光学理论[J].光子学报,2010,**39**(7):1216-1223.
- [22] RUAN Ban-xian, YOU Qi, ZHU Jia-qi, *et al.* Fano resonance in double waveguides with graphene for ultrasensitive biosensor[J]. *Optics Express*, 2018, **26**(13): 16884.
- [23] HUANG Tian-ye, ZENG Shu-wen, ZHAO Xiang, *et al.* Fano resonance enhanced surface plasmon resonance sensors operating in near-infrared[J]. *Photonics*, 2018, **5**(3): 23.
- [24] WU Ying-cai, GU Zheng-tian. Research on calculating full width of half maxium of surface plasmon resonance spectrum [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39**(1): 53-56.
吴英才,顾铮.表面等离子共振谱半波全宽的算法探讨[J].光子学报,2010,**39**(1):53-56.
- [25] EASTMENT R M, MEE C H B. Work function measurements on (100), (110) and (111) surfaces of aluminium[J]. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 1973, **3**(9): 1738-1745.
- [26] LEENAERTS O, PARTOENS B, PEETERS F M, *et al.* The work function of few-layer graphene[J]. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2017, **29**(3): 035003.
- [27] NAIR R R, BLAKE P, GRIGORENKO A N, *et al.* Fine structure constant defines visual transparency of graphene[J]. *Science*, 2008, **320**(5881): 1308-1308.
- [28] CUI Gan, BI Zhen-xiao, ZHANG Rui-yu, *et al.* A comprehensive review on graphene-based anti-corrosive coatings[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **373**: 104-121.
- [29] LI Zhi-quan, MENG Xiao-yun, PU Rui-qi, *et al.* Humidity detection based on surface plasmon resonance[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2015, **44**(6):0624001.
李志全,孟晓云,朴瑞琦,等.用表面等离子体共振原理检测湿度环境[J].光子学报,2015,**44**(6):0624001.