

文章编号: 1000-5013(2013)01-0046-03

角度调制型 SPR 传感器复合金属膜结构的设计

陈惠滨¹, 魏文才², 林少芬², 江小霞²

(1. 集美大学 信息工程学院, 福建 厦门 361021;

2. 集美大学 轮机工程学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 采用 MATLAB 数值模拟, 分析 Au, Ag 两种材料对于角度调制型表面等离子共振 (SPR) 传感器性能的影响; 同时, 根据 Au 和 Ag 的各自特性, 提出一种 Ag/Au 复合膜结构的设计, 并对该复合膜结构的 SPR 传感器性能进行数值分析. 研究表明: 角度调制型 SPR 传感器的最低反射率受金属膜厚度的影响较大, 在 Au, Ag 膜厚度分别为 52, 38 nm 时, 其共振强度最强, 最小反射率值达到最小值; 选择 Ag/Au 复合膜总厚度为 50 nm (其中 Ag 膜厚度为 20 nm), 可以大大改善传感器的性能, 且由于 Au 膜处于复合膜的外层, 可以保持传感器较好的稳定性.

关键词: 表面等离子共振传感器; Au; Ag; 复合金属膜; 角度调制型; 数值分析

中图分类号: TP 212

文献标志码: A

表面等离子共振 (surface plasmon resonance, SPR) 传感技术是从 20 世纪 90 年代发展起来的一种新型生化检测技术. 它具有检测灵敏度高、无需标记、无需分离纯化、抗电磁干扰性能好等特点, 可用于测量溶液浓度、确定反应物种类和在线实时监测生物分子相互作用, 并被广泛应用于制药、化学、生物、医疗、环境、食品等领域^[1]. 金属膜在 SPR 传感器中是用于激发 SPR 现象的前提条件, 其种类及设计参数不同, 对 SPR 共振峰及传感器的检测结果会产生较大影响^[2-3]. 当选择反射率较高的金属材料作为金属膜, 会使待测物折射率与敏感膜折射率的差别较大, 导致 SPR 共振越明显, 从而改善检测的灵敏度^[4]. 在所有金属元素中, Al, Ag, Cu 和 Au 等 4 种金属在可见光波长范围内具有较高反射率, 且反射率的色散特性较好. 研究表明, Ag 膜的反射率最高, 容易构建较高灵敏度的 SPR 传感器, Au 膜的反射率比 Ag 膜差, 但稳定性最好. 在商业化的仪器及 SPR 传感器研究中, 尤其 Ag 膜不能使用的体系情况下, 通常采用 Au 作为传感器的金属膜^[2-3, 5]. 本文主要提出一种新的复合金属膜的设计方法, 以提升角度调制型表面等离子共振 (SPR) 传感器的性能.

1 表面等离子共振原理

表面等离子共振是一种物理光学现象^[5]. 其物理模型是当一束单色入射光以全反射形式从光密介质入射到光疏媒质与金属面的交界处时, 在某一入射角部分入射光的能量穿透金属表面, 形成的能量沿着垂直于界面的方向按指数衰减的倏逝波, 引起金属中的自由电子共振, 使得反射光能量的急剧下降. 该入射角称为 SPR 共振角, 它会随着金属面交界处的光疏介质折射率的变化而变化, 且该折射率的变化和金属表面附着的生物分子的质量的变化成正比. 因此, 通常可以通过测量 SPR 共振角的变化, 获得生物分子之间相互作用的特异性信息.

不同性质的金属膜, 由于其介电常数、厚度不同, 对传感器的输出结果会产生不同的影响. 假设入射光波长为 λ , 入射角为 θ , 自上而下各层的膜厚为 d_j ($j=1, \dots, K-2$), 各层的介电常数为 ϵ_j ($j=0, \dots$,

收稿日期: 2012-06-15

通信作者: 林少芬 (1962-), 女, 教授, 主要从事机电一体化的可靠性与仿真研究、液压传动和精益造船技术的研究.
E-mail: shaofenlin@163.com.

基金项目: 福建省科技重大专项 (2008HZ0002-1); 集美大学博士科研启动项目 (4411-C612005)

K), 入射光在各层中的波矢为 $k_j = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\epsilon_j - \epsilon_0 \sin^2 \theta}$ ($j=0, \dots, K-1$), 则第 j 层相对第 $K-1$ 层的反射系数 $r_{j,K-1} = \frac{r_{j,j+1} + r_{j+1,K-1} \exp(2ik_{j+1}b_{j+1})}{1 + r_{j,j+1} + r_{j+1,K-1} \exp(2ik_{j+1}b_{j+1})}$ ($j=K-3, \dots, 0$), 而相邻两层界面上光的反射系数为 $r_{j,j+1} = \frac{f_{j+1} - f_j}{f_{j+1} + f_j}$ ($j=0, \dots, K-2$), 其中 $f_j = \frac{\epsilon_j}{k_j}$ ($j=0, \dots, K-1$). 通过菲涅尔方程及多层薄膜介质光波反射率公式, 可以推导出 Kretschmann 多层耦合模型 SPR 传感器的反射率(R)^[6]为

$$R = |r_{0,K-1}|^2.$$

2 Au 和 Ag 膜 SPR 传感器的数值模拟^[6]

选定 Kretschmann 型 SPR 传感器各层材料及参数如下: 棱镜为 BK7 玻璃材料, 入射光波长为 630 nm, 入射角范围为 $50^\circ \sim 85^\circ$, 样品为纯净水(折射率为 1.33). 通过仿真分析, 获得不同 Au, Ag 膜厚度的角度调制型 SPR 曲线变化, 如图 1 所示.

从图 1 可知: 角度调制型 SPR 传感器的最低反射率受金属膜厚度的影响较大; 在所选定模型参数下, Au 膜厚度为 52 nm, Ag 膜厚度为 38 nm 时的共振强度最强, 最小反射率值达到最小值; 相对于共振强度的最强位置, 金属膜厚度变大或者变小, 都会使得最小反射率值增大. 这是由于随着金属膜厚度增加, 倏逝波传播到金属膜与样品的界面上的分量越来越少, 从而导致共振减弱; 而当金属膜厚度偏小时, 金属膜对光波的能量吸收也相应减弱, 从而导致反射光能量增加. 当共振强度最强时, Ag 膜 SPR 曲线半峰宽比 Au 膜窄, 且当金属膜厚度变化一样时, Ag 膜 SPR 传感器共振强度减弱比 Au 膜明显. 因此, 选用 Ag 膜制作 SPR 传感器具有更高的灵敏度, 其测量范围也比 Au 膜 SPR 传感器宽. 该现象与文献[2-4, 7]的研究基本一致.

3 Au/Ag 复合膜 SPR 传感器的数值模拟^[6]

综合 Au, Ag 两种金属材料的优点, 构造具有复合金属膜结构 SPR 传感器. 首先在棱镜反射表面镀上一层 Ag 膜, 然后在 Ag 膜上镀一层 Au 膜. 这种结构复合金属膜不仅可以保持原 Au 膜的稳定性, 而且由于引入 Ag 膜而改善了传感器的性能. 此时, 对应的反射率公式应采用 4 层膜结构进行分析.

选定 Kretschmann 型 SPR 传感器各层材料及参数如下: 棱镜为 BK7 玻璃材料, 入射光波长为 630 nm, 入射角范围为 $50^\circ \sim 85^\circ$, 样品为纯净水(折射率为 1.33). 通过仿真分析, 获得不同 Au/Ag 复合膜总厚度(H)下角度调制型 SPR 曲线变化, 如图 2 所示.

从图 2 可知: 角度调制型 SPR 传感器的最低反射率受金属复合膜厚度的影响较大, 在所选定模型参数下, 金属复合膜总厚度(H)在 40~50 nm 之间反射率值达到最小; 当复合膜总厚度为 40 nm (Ag 膜厚度为 36 nm) 或者 50 nm (Ag 膜厚度为 15 nm) 时, 其共振强度最强. 在相同复合膜总厚度下, 随着 Ag 膜比例的增加, 半峰宽变窄, 共振角变小, 共振得到增强. 因此, 在 Au 膜 SPR 传感器结构引入 Ag 膜, 可以使得 SPR 传感器的共振得到增强, 有助于改善传感器的性能.

选择 40 nm 厚度的复合膜, Au 膜厚度较薄仅为 5 nm, 会导致制作困难, 因此应选择 50 nm 的复合膜总厚度进行制作. 对复合膜总厚度为 50 nm 的传感器灵敏度进行仿真, 结果如图 3 所示. 由图 3 可知: 同样复合膜厚度下, 随着 Ag 膜比例的增加, 测量范围变宽, 而灵敏度(斜率)并未发生明显的变化. 因

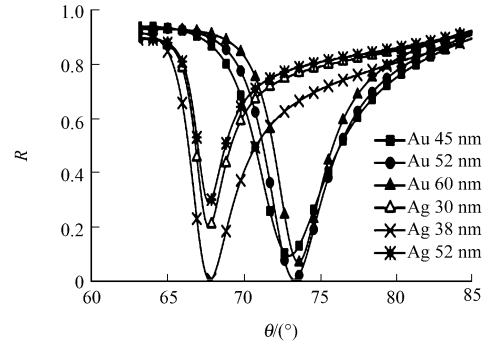


图 1 不同 Au 和 Ag 膜厚度的 SPR 曲线

Fig. 1 SPR curve with different thickness of Au, Ag film

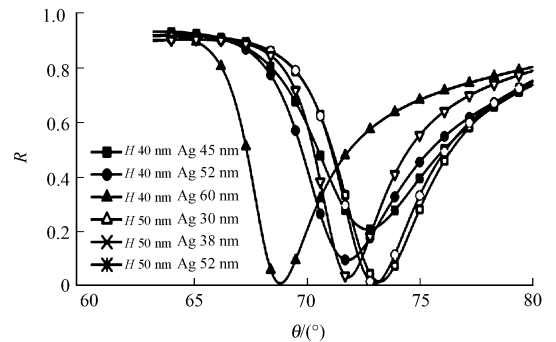


图 2 不同 Au/Ag 复合膜厚度的 SPR 曲线

Fig. 2 SPR curve with different thickness of Ag/Au composite film

此,综合最低反射率值、半峰宽、测量目标溶液可变范围及灵敏度等因素,对于角度调制型的 SPR 传感器选择复合金属膜总厚度为 50 nm,其中 Ag 膜厚度 20 nm,可以大大改善传感器的性能.同时,由于 Au 膜处于复合膜的外层,可以保持传感器保持较好的稳定性,表面不易被氧化,保证原来适用于强酸强碱测量场合的特性.

4 结 束 语

比对分析了 Au,Ag 两种材料对于角度调制型 SPR 传感器性能影响,提出了一种兼容 Ag,Au 两种金属膜优点的复合膜结构的 SPR 传感器金属膜的设计.通过对该复合膜结构 SPR 传感器性能的数值模拟,给出 Au/Ag 复合膜结构的最佳设计参数,为下一步传感器制作提供理论指导.

参 考 文 献:

[1] CHEN Yong,MING Hai. Review of surface plasmon resonance and localized surface plasmon resonance sensor[J]. Photonic Sensors,2012,2(1):37-49.

[2] 吴英才,顾铮. 激励表面等离子共振的金属薄膜最佳厚度分析[J]. 物理学报,2008,57(4):2295-2299.

[3] EKGASIT S,THAMMACHAROEN C,YU F,et al. Influence of the metal film thickness on the sensitivity of surface plasmon resonance biosensors[J]. Applied Spectroscopy,2005,59(5):661-667.

[4] 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: Physical,2006,125(2):206-303.

[5] KRETSCHMANN E,RAETHER H. Radiative decay of non radiative surface plasmons excited by light (Surface plasma waves excitation by light and decay into photons applied to nonradiative modes) [J]. Zeitschrift Fuer Naturforschung, Teil A,1968,23:2135.

[6] 陈惠滨. 小型 SPR 分析系统设计及其在环境污染检测中的应用研究[D]. 杭州:浙江大学,2011:22-47.

[7] 曹振新,吴乐南,梁大开. 金膜与银膜光纤 SPR 传感器[J]. 光子学报,2004,33(10):1169-1171.

Composite Metal Film’s Structure Design for Angle-Modulated SPR Sensor

CHEN Hui-bin¹, WEI Wen-cai²,
LIN Shao-fen², JIANG Xiao-xia²

(1. College of Information Science and Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China;
2. College of Marine and Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China)

Abstract: According to the MATLAB numerical simulation, the performance of surface plasmon resonance (SPR) sensor using Au and Ag film was analyzed. In view of the features of Au and Ag film, Ag+Au composite film was proposed, and its performance in SPR sensor was numerically simulated. It could be concluded that the performance of the angle-modulated SPR sensor varied distinctly with the thickness of metal film. The sensor strongest resonated and the reflectivity was lowest with the optimal thickness of 52 nm Au film and 38 nm Ag film respectively. 50 nm Ag/Au composite film (Ag film 20 nm) improved the performance of SPR sensor. Due to the outside Au film of composite film, the sensor could keep good stability.

Keywords: surface plasmon resonance sensor; Au; Ag; composite metal film; angle-modulated; numerical simulation

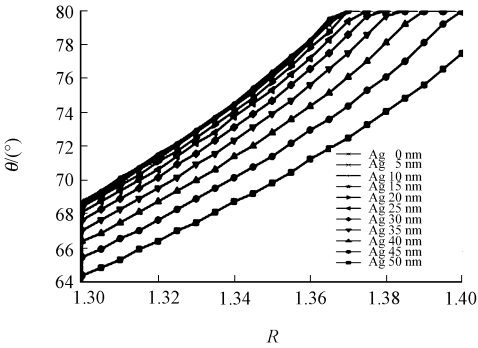


图 3 复合金属膜的共振角随 Ag 膜厚度的变化
Fig.3 Resonance angle variation against Ag film thickness at composite film