

doi: 10.3788/gzxb20164512.1228002

基于 Au/ITO 纳米复合材料的自参照 SPR 传感器

李志全¹, 何家欢¹, 王亚娟¹, 冯丹丹¹, 顾而丹¹, 李文超²

(1 燕山大学 电气工程学院, 河北 秦皇岛 066004)

(2 东北大学秦皇岛分校 控制工程学院, 河北, 秦皇岛 066004)

摘 要: 利用 Au/ITO 纳米复合材料设计了一种自参照表面等离子体共振传感器. 该传感器产生的光谱有两个共振峰, 即共振峰 1 和共振峰 2. 共振峰 1 随着待测介质折射率和入射角的变化产生漂移, 而共振峰 2 仅随入射角的变化产生漂移, 两个共振峰相互参照, 降低了入射角偏移对测量结果的影响, 提高了测量的准确性. 在纳米复合材料的 4 种不同体积分数下, 仿真分析了入射角、待测介质折射率和薄膜厚度变化对两个共振波长的影响. 在入射角 θ 为 80° , 且金的体积分数 f 为 0.65, 薄膜厚度 d 为 40 nm 和 45 nm, 或金的体积分数 f 为 0.85, 薄膜厚度 d 为 45 nm 和 50 nm 时, 共振峰 2 不随待测介质折射率的变化而变化, 只有共振峰 1 随待测介质折射率的变化而变化, 达到自参照传感器的理想状态.

关键词: 光学传感器; 表面等离子体共振; 纳米复合材料; 自参照; Krstschmann 型

中图分类号: TN253

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2016)12-1228002-7

Self-referenced SPR Sensor Based on Au/ITO Nanocomposite

LI Zhi-quan¹, HE Jia-huan¹, WANG Ya-juan¹, FENG Dan-dan¹, GU Er-dan¹, LI Wen-chao²

(1 Institute of Electrical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao, Hebei 066004, China)

(2 School of Control Engineering, Northeastern University at Qinhuangdao, Qinhuangdao, Hebei 066004, China)

Abstract: A self-referenced dual mode surface plasmon resonance sensor based on Au/ITO nanocomposite material was designed. The proposed sensor can generate two resonance peaks namely resonance peak 1 and resonance peak 2. The results reveal that the resonance peak 1 has larger drifts with the changing of the refractive index of measured medium and the incident angle, but the resonance peak 2 drifts only with the change of incident angle. Two peaks are cross-referenced, and the influence of the incident angle shift on the measurement results is reduced, which improves the accuracy of the measurement results. We investigate the effect of the incident angle, refractive index of sensing medium and thickness of the thin film on two peak of wavelength with different volume fraction of nanocomposite materials. When the incident angle θ is 80° , the volume fraction of Au f is 0.65, film thickness d is 40nm and d is 45nm, and the volume fraction of Au f is 0.85, film thickness d is 45 nm and 50 nm, the resonance peak 2 does not vary with the change of the refractive index, only the resonance peak 1 varies with the change of the refractive index to achieve the desired state of self-referenced sensor.

Key words: Optical sensors; Surface plasmon resonance; Nanocomposite material; Self-referenced; Krstschmann

OCIS Codes: 280.4788; 280.5395; 240.6680; 260.5740

0 引言

近年来, 表面等离子体共振传感器因其具有高灵敏度、无需标记和对待测物无损伤的特点受到了广泛关注^[1]. 表面等离子体共振 (Surface Plasmon

Resonance, SPR) 是利用入射光在介质与金属两种具有不同介电属性的介质分界面发生全反射时产生的倏逝波激发金属表面的自由电子, 在金属与介质的分界面产生表面等离子体波 (Surface Plasmon Wave, SPW), 当满足 SPW 波矢与入射光在水平方向的波矢

基金项目: 河北省百人计划 (No. 4570018) 和河北省自然科学基金 (No. F2014501150) 资助

第一作者: 李志全 (1954-), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为非线性光电检测及微纳结构光学性能. Email: lzq54@ysu.edu.cn

收稿日期: 2016-06-07; 录用日期: 2016-08-03

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

相等时,全反射光中相应的波矢光强显著下降出现凹谷,发生 SPR 效应^[2-4].表面等离子体共振依赖金属与介质的折射率,当金属或介质的介电常量发生变化时,表面等离子体共振波长也会发生变化.传统的 SPR 传感器的金属层一般采用贵金属,如金、银,有研究发现氧化铟锡(ITO)能代替贵金属产生表面等离子体,因而如何利用氧化铟锡激发表面等离子体共振受到研究者关注^[5-7].

自参照传感器比传统的传感器可靠,可同时以多种方式检测相同的物质,提供更准确的预测.2015年,Sachin Kumar Srivastava 和 Ibrahim Abdulhali 提出基于金属阵列的超光传输自参照传感器,并利用该传感器分析了乙醇溶液的含量^[8];自参考 SPR 传感器的理想状态是多种 SPR 模式中有一种模式不随待测介质折射率变化而变化,2016年,Sachin K. Srivastava, Roli Verma 等提出了基于氧化铟锡薄膜的自参照双模式 SPR 传感器结构,并进行了理论分析,在某一入射角下,传感器的短程表面等离子体共振(Short-Range Surface Plasmon Resonance, SRSPR)模式不随待测介质折射率变化而漂移,而长程表面等离子体共振(Long-Range Surface Plasmon Resonance, LRSPR)模式随之产生漂移^[9].由于氧化铟锡的掺杂,金-氧化铟锡纳米复合材料层激发出的 SPR 共振曲线有两个共振峰,本文采用金和氧化铟锡的纳米复合材料代替传统的金属材料,通过调控金与氧化铟锡的体积比,控制纳米复合材料的介电常量,改善传统 SPR 传感器的特性,设计了自参照 SPR 传感器.并在四种体积分数下,分析了入射角、待测介质折射率、金的体积分数和纳米复合材料薄膜厚度对传感器特性的影响.

1 理论模型

本文提出的自参照 SPR 传感器结构如图 1.在棱镜上涂覆金与 ITO 的纳米复合材料薄膜,厚度记为 d ,介电常量为 ϵ_{eff} ,忽略各层表面粗糙度的影响.待测介质折射率 n_s 变化范围为 1.30~1.35.

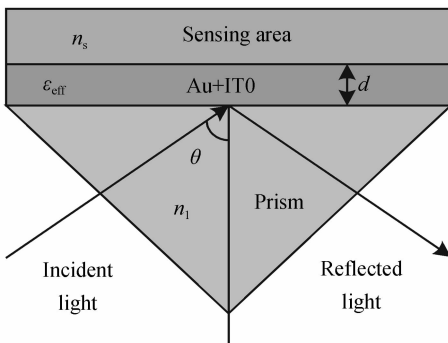


图 1 基于 Krstschmann 型的 SPR 传感器原理图
Fig. 1 Schematic diagram of SPR sensor based on Krstschmann

棱镜材料为石英玻璃,其折射率随波长变化而变化.折射率表达式为

$$n_i(\lambda) = \sqrt{1 + \frac{a_1 \lambda^2}{\lambda^2 - b_1^2} + \frac{a_2 \lambda^2}{\lambda^2 - b_2^2} + \frac{a_3 \lambda^2}{\lambda^2 - b_3^2}} \quad (1)$$

式中, λ 的单位是 μm , a_1, a_2, a_3, b_1, b_2 和 b_3 均为 Sellmeier 系数, $a_1 = 0.6961663, a_2 = 0.4079426, a_3 = 0.8974794, b_1 = 0.0684043 \mu\text{m}, b_2 = 0.1162414 \mu\text{m}, b_3 = 9.89616 \mu\text{m}$ ^[10]. 纳米复合材料由两种介质组成,一种介质分散在另一种连续的主要介质中,如果离子的尺寸远小于入射辐射的波长并且不违反瑞利散射理论,由 Maxwell-Garnett 模型来确定复合材料的介电常量^[11].两种材料成分 1(纳米颗粒的金属/金属氧化物)和成分 2(介质基质材料)的介电常量分别为 ϵ_1 和 ϵ_2 ,复合材料的有效介电常量为

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_2 \frac{\epsilon_1 + 2\epsilon_2 + 2f(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2 - f(\epsilon_1 - \epsilon_2)} \quad (2)$$

式中, f 为成分 1 的体积分数,忽略粒子大小对介电常量的影响,在本文中,金为成分 1,ITO 为成分 2;金和 ITO 的介电常量为

$$\epsilon_m(\lambda) = \epsilon_{\text{mr}} + i\epsilon_{\text{mi}} = \epsilon_{\infty} - \frac{\lambda^2 \lambda_c}{\lambda_p^2 (\lambda_c + i\lambda)} \quad (3)$$

式中, λ 单位为 m , λ_p 为金属的等离子体波长; λ_c 为金属的共振波长.金属 Au: $\epsilon_{\infty} = 1, \lambda_p = 1.6826 \times 10^{-7} \text{ m}, \lambda_c = 8.9342 \times 10^{-6} \text{ m}$; ITO: $\epsilon_{\infty} = 3.8, \lambda_p = 5.6497 \times 10^{-7} \text{ m}, \lambda_c = 11.2107 \times 10^{-6} \text{ m}$ ^[12].

本文传感器结构类似三层棱镜结构,选用传输矩阵法^[13]分析.每层介质的厚度为 d_k ,介电常量为 ϵ_k ,磁导率为 μ_k ,折射率为 n_k .切向场的第一个边界条件 $Z = Z_1 = 0$,最后一个的边界条件 $Z = Z_{N-1}$ 与式(4)相关

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

式中, U_1 和 V_1 分别为第一层的电场和磁场边界分量, U_{N-1} 和 V_{N-1} 为第 N 层的分量, \mathbf{M} 是式(4)的特征向量,即

$$\mathbf{M} = \prod_{k=2}^{N-1} \mathbf{M}_k,$$

$$\mathbf{M}_k = \begin{pmatrix} \cos \beta_k & -\sin \beta_k / q_k \\ -iq_k \sin \beta_k & \cos \beta_k \end{pmatrix},$$

$$q_k = (\epsilon_k - n^2 \sin^2 \theta)^{1/2},$$

$\beta_k = d_k (2\pi/\lambda) (\epsilon_k - n^2 \sin^2 \theta)^{1/2}$, θ 为入射角, p 光的振幅反射系数为

$$r_p = \frac{(\mathbf{M}_{11} + \mathbf{M}_{12} q_N) q_1 - (\mathbf{M}_{21} + \mathbf{M}_{22} q_N)}{(\mathbf{M}_{11} + \mathbf{M}_{12} q_N) q_1 + (\mathbf{M}_{21} + \mathbf{M}_{22} q_N)} \quad (5)$$

P 光 N 层结构的反射系数为

$$R = |r_p|^2 \quad (6)$$

灵敏度和检测准确度是传感器两个重要特征.在波长调制型表面等离子体共振传感器中,反射系数 R 是入射波长的函数.当反射系数最小时对应的入射波长

就是产生 SPR 的共振波长 λ_{SPR} ,共振波长随着待测介质折射率的变化而变化. 如果待测介质折射率变化 Δn_s ,共振波长变化 $\Delta\lambda_{SPR}$,他们的比值被定义为 SPR 传感器的灵敏度^[14]. 当 Δn_s 变化一定时, $\Delta\lambda_{SPR}$ 越大,灵敏度越高.

2 结果与讨论

当检测介质的折射率与棱镜折射率过于接近时,共振峰的半峰全宽会大大增加,并且高度也会下降,不利于检测^[15]. 所以要求有一定折射率差,棱镜的折射率约为 1.45 左右,本文的测量范围为 1.30~1.35. 当

待测介质折射率为 1.35 时,传感器的共振光谱形状没有折射率为 1.30 时的好,所以本文以待测介质折射率 1.35 分析入射角.

研究入射角对传感器反射曲线的影响,图 2 为金的体积分数 $f=0.55、0.65、0.75、0.85$ 时,传感器在不同入射角下的出射光谱. 当体积分数 f 一定时,随着入射角增大,传感器的反射光谱的两个等离子体共振峰均发生蓝移,共振峰 1 蓝移较大,共振峰 2 蓝移较小,同时共振深度均先下降后增加,半峰宽也变窄. 随着 f 的增大,共振峰 1 和共振峰 2 均发生红移.

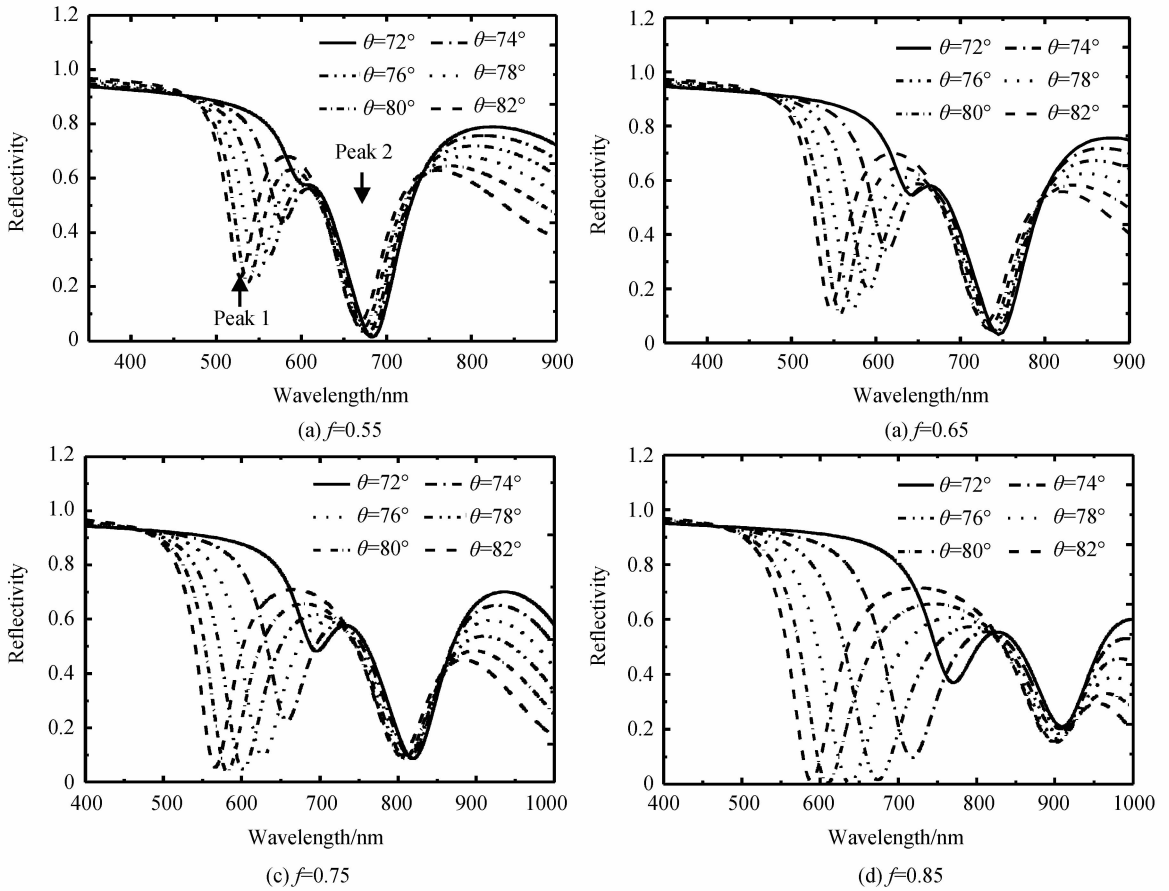


图 2 不同入射角对传感器反射光谱的影响,其中纳米复合材料层厚度 $d=40$ nm,待测介质折射率 $n_s=1.35$

Fig. 2 Influence of different incident angles on the reflective spectrum of the sensor. Nanocomposite material layer thickness $d=40$ nm, the refractive index of sensing medium $n_s=1.35$

图 3 为四种 f 下入射角从 72° 增加到 82° 时反射光谱的第二个共振峰对应的波长,当 $f=0.55$ 时,共振峰 2 蓝移了 15 nm; 当 $f=0.65$ 时,共振峰 2 蓝移了 16 nm; 当 $f=0.75$ 时,共振峰 2 蓝移了 15 nm; 当 $f=0.85$ 时,共振峰 2 蓝移了 10 nm. 综合共振深度、半峰宽两方面的影响,在研究待测介质折射率和厚度对传感特性的影响过程中,本文将入射角固定为 80° .

图 4 为金-氧化铜锡纳米复合材料传感器的反射光谱随待测介质折射率的变化,待测介质的折射率范围为 1.30~1.35. 随着待测介质折射率增大,当 $f=$

0.55 时,共振峰 1 从 483 nm 变化到 537 nm,共振峰 2 自 671 nm 变化到 672 nm; 当 $f=0.65$ 时,共振峰 1 从 488 nm 变化到 557 nm,共振峰 2 在 733 nm 处保持不变; 当 $f=0.75$ 时,共振峰 1 从 494 nm 变化到 580 nm,共振峰 2 自 807 nm 变化到 808 nm; 当 $f=0.85$ 时,共振峰 1 从 500 nm 变化到 608 nm,共振峰 2 自 902 nm 变化到 901 nm. 可见,四种 f 取值下 SPR 曲线共振峰 2 的共振波长随折射率变化最大为 1 nm,变化量很小. 另外, f 越大,共振峰 1 的共振波长随待测介质折射率的变化越来越大,传感器的灵敏度也随之增加.

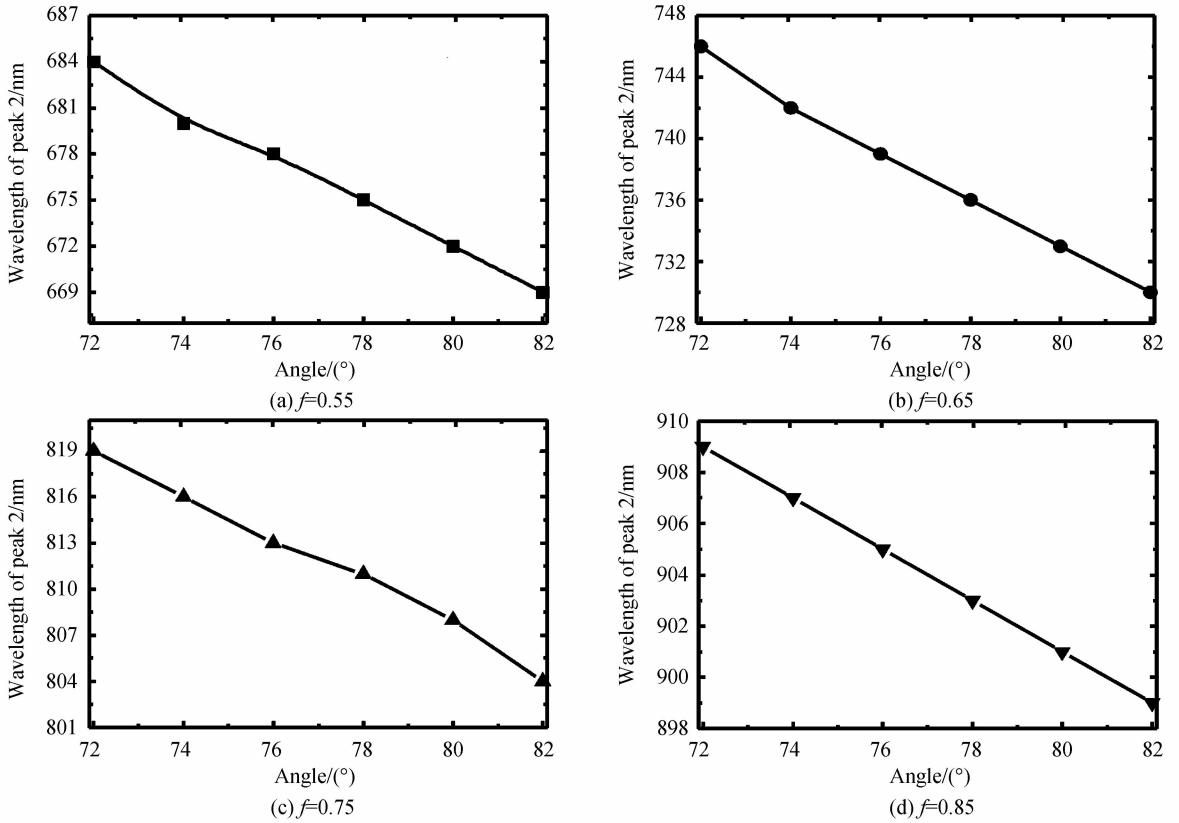


图 3 共振峰 2 的共振波长随入射角的变化

Fig. 3 Resonance wavelength of the peak 2 of sensor varying with incident angle

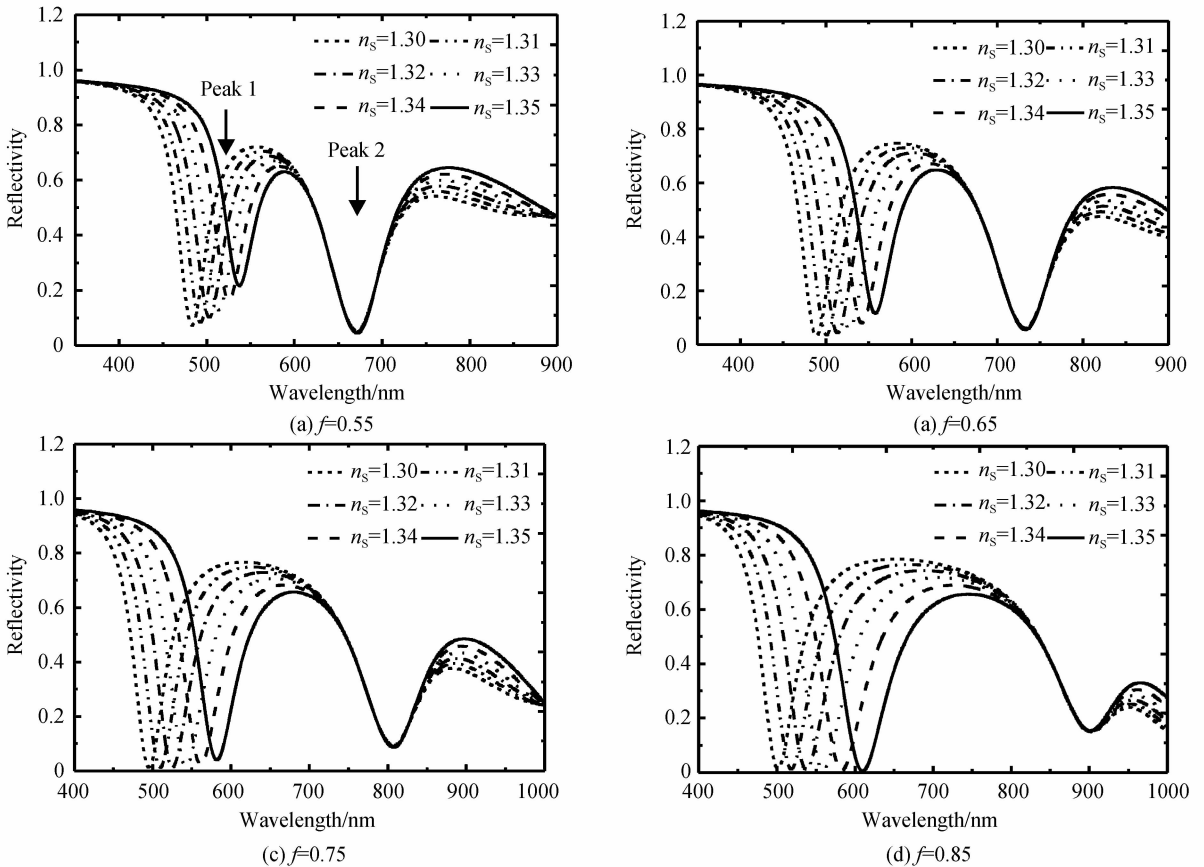


图 4 不同待测介质折射率的反射光谱. 纳米复合材料层厚度 $d=40$ nm

Fig. 4 The reflective spectrum varying with analyte refractive index. Nano composite material layer thickness $d=40$ nm

综合图 2~4 可知,共振峰 2 随入射角增大发生蓝移,但不随待测介质折射率的增加而漂移。波长调制的 SPR 传感器要求入射角固定不变,但在实际应用中,入射角易受干扰发生微小变化,影响测量结果的准确性。本文提出的传感器共振峰 1 用于测量,共振峰 2 用于参照,通过检测共振峰 2 是否漂移判断入射角是否漂移,若漂移则重新调整入射角,使共振峰 2 恢复到原来的位置,再进行测量。

图 5 为纳米材料层厚度对传感器的影响。水平方

向上,随着待测介质折射率的增加,两个共振峰的共振波长均发生红移;垂直方向上,随着厚度的增加,共振峰 1 的偏移量受厚度的影响越来越小,对共振峰 1 而言,随厚度增加产生的红移很小,对传感器的灵敏度影响很小,所以纳米复合材料层厚度对自参照传感器灵敏度的影响不大。入射角为 80° 时,随着待测介质折射率的增加,当 $f=0.65, d=40\text{ nm}$ 和 45 nm 时, $\Delta\lambda_{\text{peak}2}=0$; 当 $f=0.85, d=45\text{ nm}$ 和 50 nm 时, $\Delta\lambda_{\text{peak}2}=0$; 其余情况下 $\Delta\lambda_{\text{peak}2}$ 都变化了 1 nm 到 2 nm 。

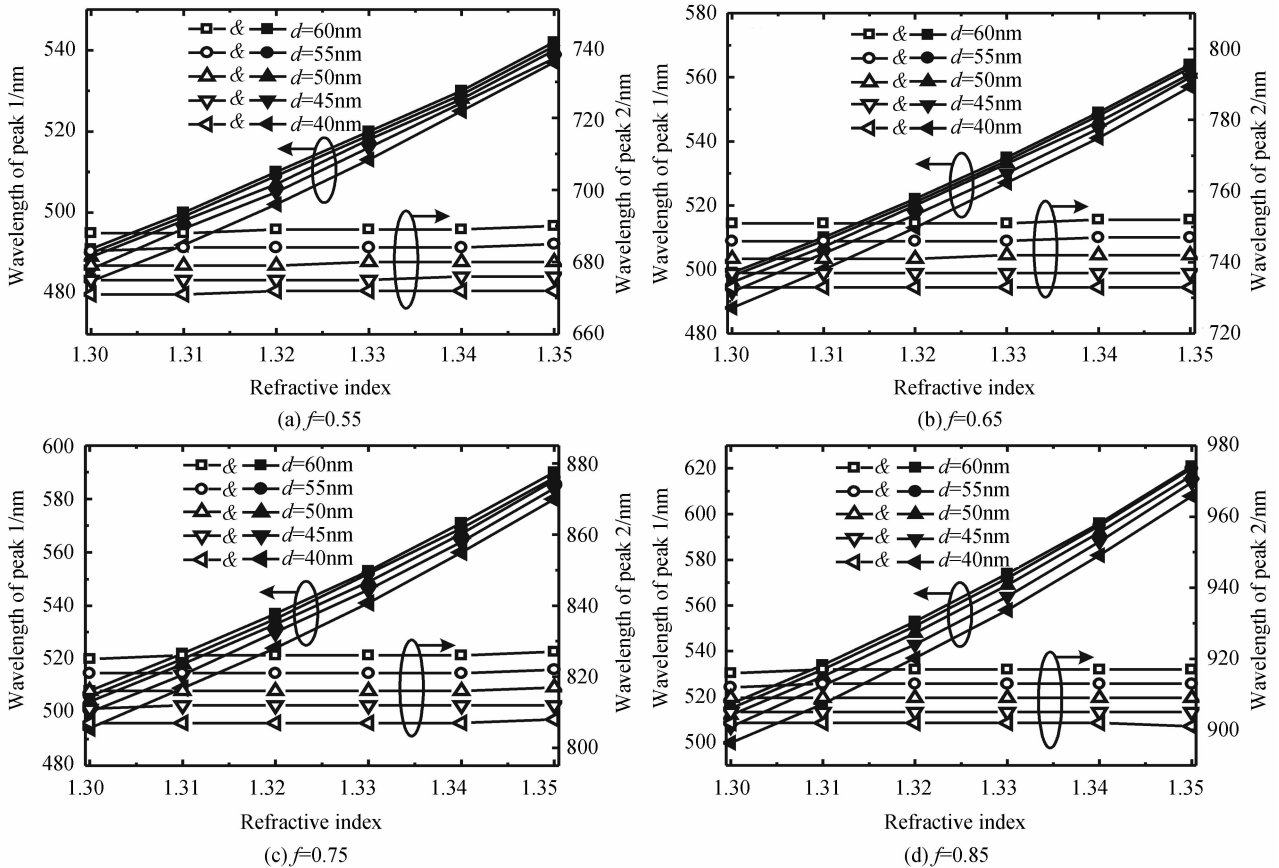


图 5 纳米材料层厚度对传感器的影响

Fig. 5 Influence of the nano composite layer on the sensor

图 6 为共振峰 2 的共振波长不随待测介质变化的纳米复合材料层厚度下,共振峰 2 的共振波长随入射角的变化情况。当 $f=0.65, d=40\text{ nm}$ 和 $d=45\text{ nm}$ 时, $\Delta\lambda_{\text{peak}2}=16\text{ nm}$ 和 $\Delta\lambda_{\text{peak}2}=20\text{ nm}$; 当 $f=0.85, d=45\text{ nm}$ 和 $d=50\text{ nm}$ 时, $\Delta\lambda_{\text{peak}2}=16\text{ nm}$ 和 $\Delta\lambda_{\text{peak}2}=19\text{ nm}$ 。 $\Delta\lambda_{\text{peak}2}$ 越大,传感器对入射角变化越灵敏,所以在设计传感器时,从 $f=0.65, d=45\text{ nm}$ 和 $f=0.85, d=50\text{ nm}$ 中选择,传感器能达到自参照传感器的最理想的状态,同时对入射角的漂移比较灵敏。

最后,当 $f=0.65, d=45\text{ nm}, n_s=1.30$ 时,采用 Comsol 软件进行仿真分析,图 7 为波长等于 493 nm 和 737 nm 下的磁场 Hz 的分布,可以看出当波长等于 493 nm 时,在金属-介质界面发生了等离子体共振,反

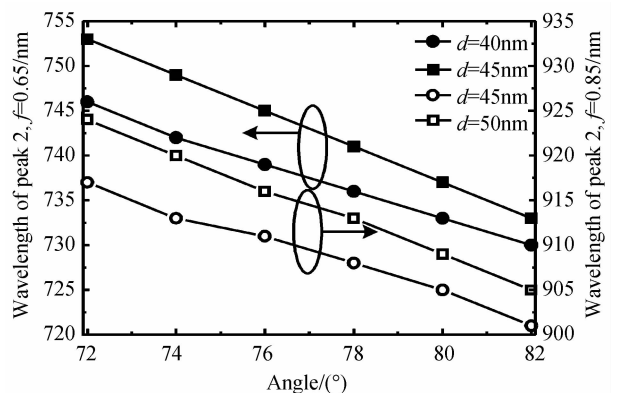


图 6 共振峰 2 的共振波长随入射角的变化
Fig. 6 Variation of the resonance wavelength of the peak 2 of sensor varying with different incident angle

射率下降,产生第一个共振峰,此峰会随着待测介质折射率的变化而变化;当波长等于 737 nm 时,光透射到金属层内,但是并未透过金属层,反射率下降,产生第

二个共振峰,此峰与待测介质折射率无关,故不随待测介质折射率变化而变化。

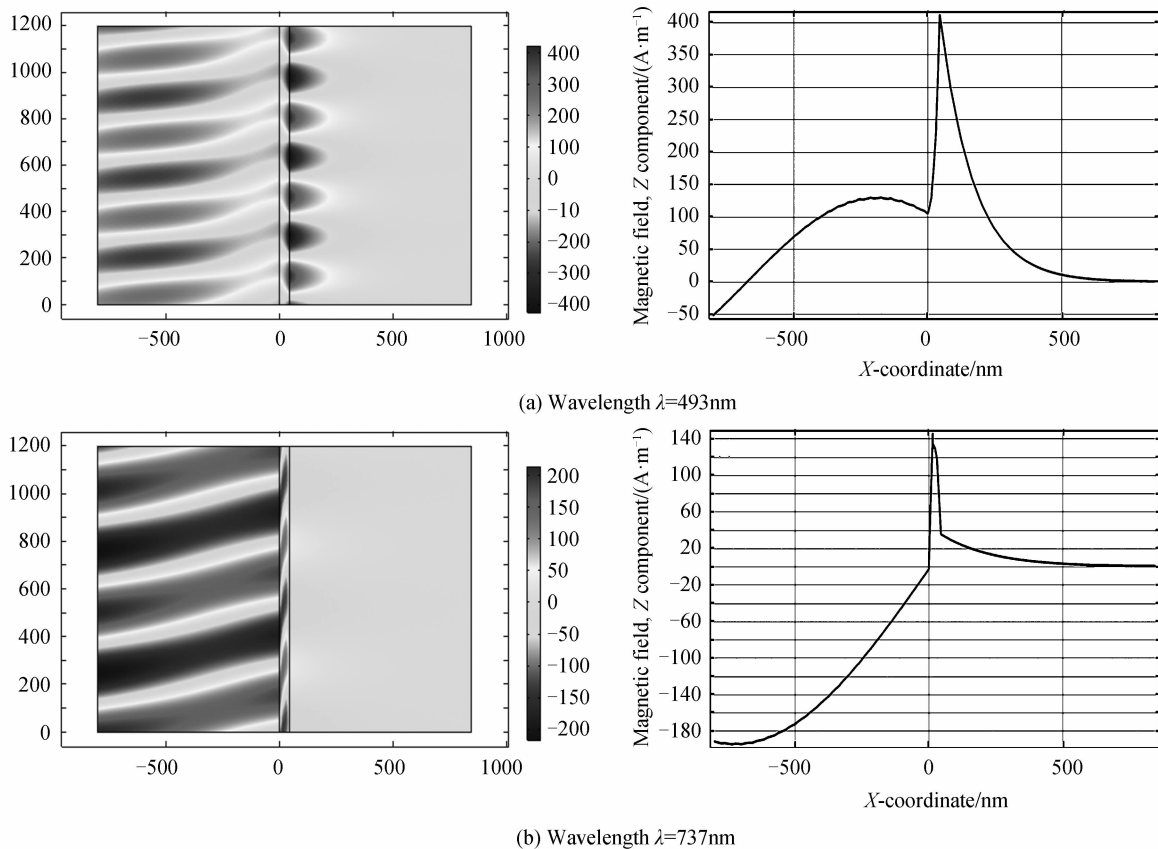


图 7 磁场 Hz 的分布图及线图

Fig. 7 The distribution of magnetic field Hz and diagram

3 结论

金-氧化铜锡纳米复合材料体积填充比一定时,共振峰 1 对待测介质折射率变化比较灵敏,而共振峰 2 对待测介质折射率变化表现迟钝,依据该性质设计了自参照 SPR 传感器. 4 种体积填充比下,待测介质折射率不变时,入射角增加,传感器反射光谱的两个峰的共振波长均发生蓝移;当入射角不变,待测介质折射率增加时,共振峰 1 发生红移,其中待测介质折射率越大偏移量越大,共振峰 2 基本不变;随着 f 增加,传感器的灵敏度也增加;并且薄膜厚度对传感器的灵敏度影响不大;当入射角为 80° , $f=0.65$, $d=40\text{ nm}$ 和 45 nm , $f=0.85$, $d=45\text{ nm}$ 和 50 nm 时,共振峰 2 不随折射率变化,只有共振峰 1 随待测介质折射率变化而变化;分析了以上 4 种情况下共振峰 2 随入射角变化的偏移量,偏移量越大,传感器对入射角的变化越灵敏. 最后利用 Comsol 仿真得到磁场 Hz 的分布图.

本文设计的自参照传感器,共振峰 2 只随入射角变化漂移,不随待测介质折射率变化而漂移,若传感器的反射光谱的共振峰 2 漂移则说明入射角受到干扰发

生了变化,需要重新调整入射角后,再进行测量,这样才能使测量结果更加准确. 该结构减小了入射角误差对传感器测量结果的影响,为表面等离子体传感器的研究提供了理论基础.

参考文献

- [1] ZHANG Yi-liang, WANG Jian-bin, HUANG Xiao-liang, *et al.* Characteristics of SPR sensor based on polymer wavelength [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2013, **34**(7): 948-951.
张以亮, 汪建斌, 黄晓亮, 等. 聚合物波导型表面等离子体共振传感器的特性研究[J]. *发光学报*, 2013, **34**(7): 948-951.
- [2] LI Zhi-quan, AN Dong-yang, SHA Xiao-peng, *et al.* Transmission property of metal-multi-insulator-metal waveguide[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2014, **35**(9): 1131-1137.
李志全, 安东阳, 沙晓鹏, 等. 新型金属-多层绝缘介质-金属表面等离子体波导结构的传输特性[J]. *发光学报*, 2014, **35**(9): 1131-1137.
- [3] ZENG Jie, LIANG Da-kai, ZENG Zhen-wu, *et al.* Study on measurement of liquid refractive index by analyzing SPR spectrum character[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, **26**(4): 723-727.
曾捷, 梁大开, 曾振武, 等. 基于 SPR 光谱分析的液体折射率测量研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, **26**(4): 723-727.
- [4] GUPTA B D, VERMA R K. Surface plasmon resonance-based

- fiber optic sensors: principle, probe designs, and some applications[J]. *Journal of Sensors*, 2009, **2009**(2): 1-12.
- [5] BREWER S H, FRANZEN S. Calculation of the electronic and optical properties of indium tin oxide by density functional theory[J]. *Chemical Physics*, 2004, **300**(1-3): 285-293.
- [6] RHODES C, FRANZEN S, MARIA J P, *et al.* Surface plasmon resonance in conducting metal oxides[J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, **100**(5): 054905.
- [7] DEL VILLAR I, ZAMARRENO C R, HERNAEZ M, *et al.* Lossy mode resonance generation with indium-tin-oxide-coated optical fibers for sensing applications [J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2009, **28**(1): 111-117.
- [8] SRIVASTAVA S K, ABDULHALIM I. Self-referenced sensor utilizing extra-ordinary optical transmission from metal nanoslits array[J]. *Optics Letters*, 2015, **40**(10): 2425-2428.
- [9] SRIVASTAVA S K, VERMA R, GUPTA B D. Theoretical modeling of a self-referenced dual mode SPR sensor utilizing indium tin oxide film[J]. *Optics Communications*, 2016, **369**: 131-137.
- [10] SHUKLA S, SHARMA N K, SAJAL V. Sensitivity enhancement of a surface plasmon resonance based fiber optic sensor using ZnO thin film; a theoretical study[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2015, **206**: 463-470.
- [11] NIKLASSON G A, GRANQVIST C G, HUNDERI O. Effective medium models for the optical properties of inhomogeneous materials[J]. *Applied Optics*, 1981, **20**(1): 26-30.
- [12] SINGH S, GUPTA B D. Simulation of a surface plasmon resonance-based fiber-optic sensor for gas sensing in visible range using films of nanocomposites[J]. *Measurement Science & Technology*, 2010, **21**(11): 115202.
- [13] MAHARANA P K, JHA R. Chalcogenide prism and graphene multilayer based surface plasmon resonance affinity biosensor for high performance[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2012, **169**(13): 161-166.
- [14] MAHARANA P K, JHA R, PALEI S. Sensitivity enhancement by air mediated graphene multilayer based surface plasmon resonance biosensor for near infrared[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2014, **190**(1): 494-501.
- [15] ZHAO Hua-xin, JIANG Yong-xiang, LUO Tian-qiong, *et al.* Hollow optical fiber sensor based on surface plasmon resonance[J]. *Journal of Optics*, 2012(6): 232-237.
赵华新, 蒋永翔, 罗天穹, 等. 基于表面等离子体共振原理的空芯光纤传感器[J]. *光学学报*, 2012(6): 232-237.