

文章编号: 1000-7032(2016)01-0112-05

基于局域表面等离子体共振效应的聚合物波导传感器特性研究

刘森波, 付 浩, 李小龙, 张 丹*

(厦门大学 信息科学与技术学院, 福建 厦门 361000)

摘要: 以 SU-8 光刻胶作为波导芯层材料, 设计了基于金纳米粒子的局域表面等离子体共振(LSPR)波导传感器。根据 Mie 理论, 建立了金纳米粒子的消光模型, 理论分析了纳米粒子半径、待测物折射率等因素对局域表面等离子体共振曲线的影响。分析表明: 当待测液体折射率增大时, LSPR 共振峰的位置发生红移。随着金纳米粒子半径的逐渐增大, 传感器灵敏度增加。共振吸收峰逐渐由单峰变为双峰, 其中一个峰位于 520 nm 波长附近, 主要由表面等离子体吸收造成; 另一个峰随金纳米粒子半径的增大而逐渐红移, 主要由表面等离子体散射造成。

关 键 词: 聚合物波导传感器; 局域表面等离子体共振; 金纳米粒子

中图分类号: TB838.1 文献标识码: A DOI: 10.3788/fjxb20163701.0112

Characteristics of Polymer Waveguide Sensor Based on Local Surface Plasmon Resonance

LIU Sen-bo, FU Hao, LI Xiao-long, ZHANG Dan*

(School of Information Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361000, China)

* Corresponding Author, E-mail: zhangdan@xmu.edu.com

Abstract: A SU-8 polymer waveguide sensor based on local surface plasmon resonance(LSPR) was designed. The extinction model of Au nanoparticles was established. Influence of Au nanoparticle's radius and refractive index of analyte on LSPR curve was analyzed. The theoretical analysis results show that the resonance wavelengths of LSPR sensor move to longwave direction when the refractive index of the analyte increases. With the increasing of Au nanoparticles' radius, the sensitivity increases and the resonance absorption peak gradually changes from one peak to two peaks. One of the peaks locates near 520 nm wavelength, mainly caused by surface plasmon absorption. Another peak which is caused by surface plasmon scattering, moves to longwave direction gradually with the increasing of Au nanoparticles' radius.

Key words: polymer waveguide sensor; localized surface plasmon resonance; Au nanoparticles

1 引 言

近年来, 贵金属纳米粒子的局域表面等离子体共振效应(Localized surface plasmon sensor,

LSPR) 已成为一个快速发展的研究领域。基于该效应的光学传感器有着免标记、响应快速与精度高优点, 在生物、医学及环境等传感领域受到了人们的广泛关注^[1-2]。2015 年, 韩国的 Park 等^[3]

收稿日期: 2015-09-02; 修订日期: 2015-10-10

基金项目: 厦门大学校长基金(20720150086); 国家自然科学基金(61107023); 教育部博士点专项科研基金(20110121120020)资助项目

采用金纳米棒作为传感介质、ATP受体片段作为绑定介质对ATP分子浓度进行了检测,其检测浓度最低可达10 pmol/L;中国的Chu等^[4]采用金纳米球作为传感介质、谷胱甘肽(GSH)作为绑定介质对水中的铅离子进行了检测,可检测出浓度为47.6 nmol/L的铅离子。目前,关于贵金属纳米粒子的LSPR特性的应用研究大部分集中在纳米粒子的表面化学修饰及光谱研究方面,将其与光子器件集成的报道较少^[5-6],目前市面上尚没有成熟的商用LSPR仪器销售,其商业应用仍有待进一步的研究。

本文采用SU-8光刻胶作为波导芯层材料,设计了基于金纳米粒子的LSPR聚合物波导传感器。根据Mie理论,建立了金纳米粒子的共振消光模型,分析了表面等离子体吸收和散射作用对金纳米粒子LSPR共振曲线的影响。本文设计的LSPR聚合物波导传感器,只须通过室温旋涂和光刻工艺就可以实现,对于光子器件在生物传感领域的应用研究具有一定的参考价值。

2 传感器结构设计

当特定频率的光入射时,贵金属纳米粒子表面的电子与入射光子在纳米粒子表面的局部区域发生强烈的共振,这一现象被称为局域表面等离子体共振^[7]。本文设计了一种基于金纳米粒子的LSPR聚合物波导传感器,其结构如图1所示,制备方法为:在抛光硅衬底上氧化一层厚度为1.6 μm的SiO₂作为下包层,通过光刻、湿法腐蚀工艺制作出截面尺寸为6 μm × 6 μm的SU-8脊形波导;将波导表面进行聚电解质修饰,浸入到采用柠檬酸钠还原法制备的金纳米粒子溶液中,使纳米粒子通过自组装的方式吸附到器件表面。

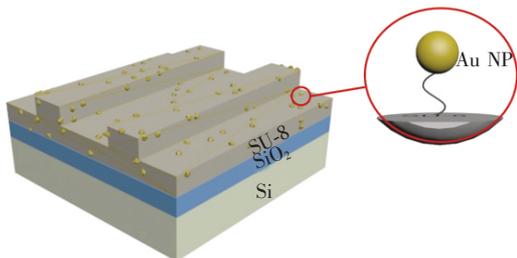


图1 基于金纳米粒子的LSPR聚合物波导传感器示意图

Fig. 1 Structure of the LSPR waveguide sensor with gold nanoparticles as sensing medium

3 理论模型

根据Mie理论^[8-9],本文建立了金纳米粒子的消光模型,对设计的LSPR型聚合物波导传感器的灵敏度等性能参数进行了理论分析。

Mie理论是麦克斯韦方程对处在均匀介质中的均匀粒子在平面单色波照射下的严格数学解。由Mie理论可知,纳米粒子的消光系数 Q_{ext} 、散射系数 Q_{sca} 与吸收系数 Q_{abs} 可分别表达如下:

$$Q_{\text{sca}} = \frac{2\pi}{|k|^2 \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) (|a_L|^2 + |b_L|^2)}, \quad (1)$$

$$Q_{\text{ext}} = \frac{2\pi}{|k|^2 \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) \text{Re} [|a_L|^2 + |b_L|^2]}, \quad (2)$$

$$Q_{\text{abs}} = Q_{\text{ext}} - Q_{\text{sca}}, \quad (3)$$

式中 a_L 与 b_L 为Mie系数,它们与贝塞尔函数和汉克尔函数有关,可分别由式(4)、(5)表示:

$$a_L = \frac{m\psi_L(mx)\psi'_L(x) - \psi'_L(mx)\psi_L(x)}{m\psi_L(mx)\chi'_L(x) - \psi'_L(mx)\chi_L(x)}, \quad (4)$$

$$b_L = \frac{\psi_L(mx)\psi'_L(x) - \psi'_L(mx)\psi_L(x)}{\psi_L(mx)\chi'_L(x) - \psi'_L(mx)\chi_L(x)}, \quad (5)$$

式中 m 是散射粒子相对于周围介质的折射率,它可由 $m = \frac{n_p}{n_m}$ 计算得出, n_p 为金属纳米粒子的折射率, n_m 为待测液体折射率。 x 为无因次直径^[10],其表达式为 $x = k_m \cdot r$, k_m 为光在环境介质中的波数, r 为金属纳米粒子的半径。 ψ_L 、 χ_L 为Ricatti-Bessel函数, ψ'_L 、 χ'_L 分别是它们的导数。 ψ_L 、 χ_L 可由下式表示:

$$\psi_L(t) = J_{n+\frac{1}{2}}(t) \left(\frac{t\pi}{2}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (6)$$

$$\chi_L(t) = H_{n+\frac{1}{2}}^{(2)}(t) \left(\frac{t\pi}{2}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (7)$$

其中 $J_{n+\frac{1}{2}}$ 与 $H_{n+\frac{1}{2}}^{(2)}$ 分别为半整数阶的第一类贝塞尔函数与第二类汉克尔函数^[11]。

由以上公式,采用MATLAB编程,可以很方便地根据纳米粒子的半径、折射率、待测物折射率等参数计算出纳米粒子LSPR共振曲线以及吸收、散射作用对该曲线的影响。

4 结果与讨论

4.1 待测物折射率对 LSPR 共振峰的影响

图 2 是对于半径为 20 nm 的金纳米粒子的 LSPR 消光峰随待测液体折射率变化的关系曲线。由图可见,当待测液体折射率从 1.31 分别增大到 1.37 和 1.41 时,LSPR 消光峰的位置由 513 nm 波长逐渐红移至 517 nm、521 nm 波长处。该变化规律与已报道的表面等离子体共振波导传感器的共振吸收峰随待测物折射率变化的规律^[12]一致。

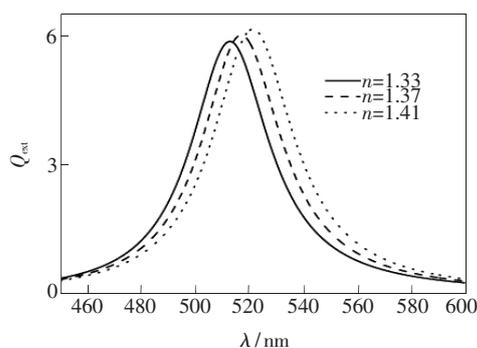


图 2 LSPR 共振峰随待测液体折射率变化的关系曲线
Fig. 2 Curve of LSPR extinction peak with the change of liquid refractive index

4.2 纳米粒子半径对 LSPR 共振曲线的影响

由图 3 可见,当待测物折射率为 1.33,金纳米粒子半径分别为 20、30、40、50、60 nm 时,LSPR 共振吸收峰逐渐红移,其位置分别为 512.6、519.3、527.3、538.5、552.6 nm,此时吸收峰为单峰;当金纳米粒子半径继续增大为 70 nm 和 80 nm 时,LSPR 消光峰出现 2 个,一个峰位于 520 nm 波长附近,另一个峰分别对应 573 nm 和 598 nm 波长。

根据 Mie 理论,金纳米粒子的消光作用由吸

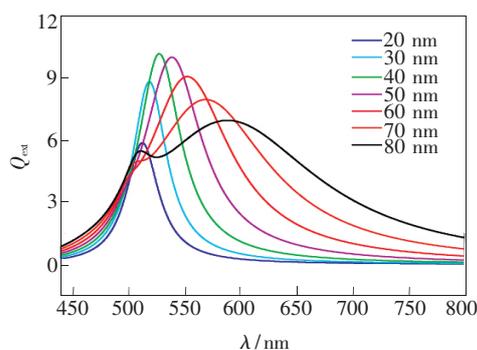


图 3 LSPR 吸收峰随金纳米粒子半径的变化曲线
Fig. 3 Curve of LSPR extinction peak with the change of the radius of gold nanoparticles

收与散射两部分组成。当入射光与纳米粒子自身的电子云震荡频率相匹配时会发生较强的共振吸收,这些被吸收的光子一部分用于激发电子向高能级跃迁储存在原子内,即表面等离子体吸收;另一部分则参与电子云的谐振,并最终作为次级波再次辐射出去,即表面等离子体散射^[13-14]。

图 4 中蓝色和红色曲线分别为半径为 20 nm 与 80 nm 的金纳米粒子的 LSPR 共振曲线。图中 Q_{ext} 、 Q_{sca} 、 Q_{abs} 分别表示纳米粒子的消光系数、散射系数与吸收系数,三者间存在如下关系:

$$Q_{\text{ext}} = Q_{\text{abs}} + Q_{\text{sca}}, \quad (8)$$

当金纳米粒子的半径较小时,它的消光作用主要表现为表面等离子体吸收。随着纳米粒子半径的逐渐增大,金纳米粒子电子云震荡频率逐渐降低,其散射峰发生红移,表面等离子体散射对其消光作用的影响趋于明显,如图 4 所示。当金纳米粒子的半径由 20 nm 增加为 80 nm 时,峰值的位置由 520 nm 变化到 600 nm。另一方面,由于纳米粒子的能级间隙变化不大,虽然纳米粒子半径增加了,但表面等离子体吸收峰的位置仍基本保持不变,图 4 中为 520 nm 左右。根据式 (8) 可知,金纳米粒子的消光作用由表面等离子体吸收和散射共同造成,因此,当纳米粒子半径逐渐增大时,其 LSPR 消光峰逐渐由单峰变为双峰。双峰中,一个是位于 520 nm 波长处的表面等离子体吸收峰,另一个为随金纳米粒子半径逐渐增大而发生红移的表面等离子体散射峰。

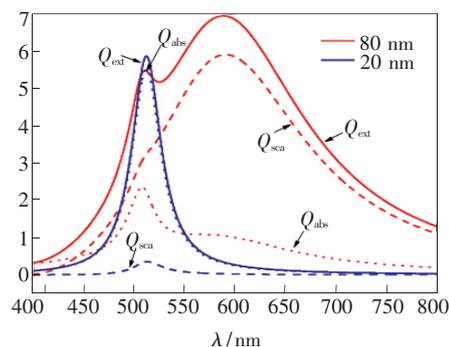


图 4 金纳米粒子消光系数与吸收系数、散射系数的关系 (半径: 20 nm 与 80 nm)。

Fig. 4 Relationship among extinction coefficient, absorption coefficient and scattering coefficient of gold nanoparticles (radius of particle: 20 nm and 80 nm).

4.3 纳米粒子半径对 LSPR 灵敏度的影响

LSPR 传感器灵敏度定义为单位待测物折射率的变化与其所引起的探测信号的变化的比值,

根据调制方式的不同,其单位一般为 nm/RIU (Refractive index unit) 或 $(^\circ)/\text{RIU}$ 。图 5 为灵敏度参数随纳米粒子半径变化的关系曲线。由图可知,当金纳米粒子的半径从 20 nm 逐渐增大到 80 nm 时,其对待测物折射率的灵敏度由 $104 \text{ nm}/\text{RIU}$ 增加至 $145 \text{ nm}/\text{RIU}$ 。虽然随着金纳米粒子半径的增大,其对待测物折射率的灵敏度也随之增大,但由于小半径的金纳米粒子的共振峰较窄,且形貌良好、均一的粒子较易获得,因此目前在化学和

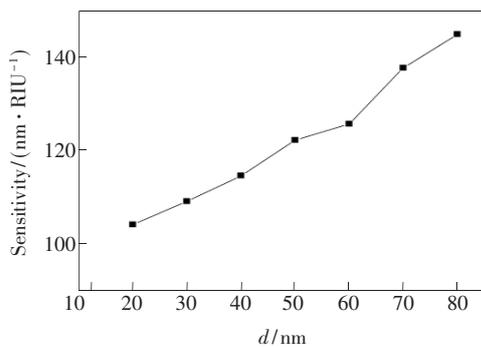


图 5 LSPR 灵敏度随金纳米粒子半径变化图

Fig. 5 Sensitivity of LSPR vs. radius of gold nanoparticles

材料领域的传感实验中多以半径为 20 nm 左右的金纳米粒子为主。但对于 LSPR 聚合物波导传感器器件研究来说,需综合考虑灵敏度、粒子半径等因素对它的影响。

5 结 论

以 SU-8 光刻胶作为波导芯层材料,设计了基于金纳米粒子的 LSPR 波导传感器,采用光刻工艺制备了聚合物光波导,并以自组装的方式将金纳米粒子吸附到波导表面。根据 Mie 理论,建立了金纳米粒子的消光模型,分析了纳米粒子的半径、待测物折射率等参数对 LSPR 共振曲线的影响。随着金纳米粒子半径的逐渐增大,传感器灵敏度增大,LSPR 共振吸收峰逐渐由单峰变为双峰,其中一个峰位于 520 nm 附近,主要由表面等离子体吸收造成;另一个峰随金纳米粒子半径的增大而逐渐红移,主要由表面等离子体散射造成。本文设计的传感器具有即时测试、免标记、易于集成与制作及成本低等优点,具有广阔的应用前景。

参 考 文 献:

- [1] HOMOLA J, YEE S S, GAUGLITZ G. Surface plasmon resonance sensors: review [J]. *Sens. Actuators B*, 1999, 54(1-2): 3-15.
- [2] ESTEVEZ M C, OTTE M A, Sepulveda B, et al.. Trends and challenges of refractometric nanoplasmonic biosensors: a review [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2014, 806: 55-73
- [3] PARK J H, BYUN J Y, SHIM W B, et al.. High-sensitivity detection of ATP using a localized surface plasmon resonance (LSPR) sensor and split aptamers [J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2015, 75: 26-31.
- [4] CHU W, ZHANG Y C, LI D, et al.. A biomimetic sensor for the detection of lead in water [J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2015, 67: 621-624.
- [5] WANG X B, MENG J, SUN X Q, et al.. Inductively coupled plasma etching to fabricate sensing window for polymer waveguide biosensor application [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2012, 259: 105-109.
- [6] 杨天夫. 基于聚合物材料的平面光波导生化传感器 [D]. 长春: 吉林大学, 2012.
YANG T F. *The Planar Optical Waveguide Biochemical Sensor Based on Polymer Material* [D]. Chanchun: Jilin University, 2010. (in Chinese)
- [7] HOA X D, KIRK A G, Tabrizian M. Towards integrated and sensitive surface plasmon resonance biosensors: a review of recent progress [J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2007, 23: 151-160.
- [8] 宋超, 郝鹏, 余幕欣, 等. 金纳米线与亚波长狭缝结合实现局域场增强研究 [J]. *光子学报*, 2014, 43(1): 0116001-1-5.
SONG C, HAO P, YU M X, et al.. Enhancing electric field with gold subwavelength slits and nanowires [J]. *Acta Photon. Sinica*, 2014, 43(1): 0116001-1-5. (in Chinese).
- [9] 徐庆君, 韦德泉, 田贵才. 基于 Mie 散射理论的钛酸锂晶粒散射特性 [J]. *发光学报*, 2009, 30(6): 869-871.
XU Q J, ZHANG S Y, WEI D Q. UV scattering characteristics of TiO_2 particle based on mie light scattering theory [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2009, 30(6): 869-871. (in Chinese)

- [10] XIANG J S , HE J H. Numerical calculation of Mie theory [J]. *J. Appl. Opt.* , 2007 , 5(28) : 363-366.
- [11] 王乃宁 , 蔡小舒 , 郑刚 等. 颗粒粒径的光学测量及应用 [M]. 北京: 原子能出版社 , 2000.
WANG N N , CAI X H , ZHENG G , *et al.* . *Optical Particle Sizing and Its Applications* [M]. Beijing: Atomic Energy Press , 2000. (in Chinese)
- [12] 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.
ZHANG Y L , WANG J B , HUANG X L , *et al.* . Characteristics of SPR sensor based on polymer waveguide [J]. *Chin. J. Lumin.* , 2013 , 34(7) : 948-951. (in Chinese)
- [13] YOO S J , PARK Q H. Enhancement of chiroptical signals by circular differential Mie scattering of nanoparticles [J]. *Sci. Rep.* , 2015 , 5: 14463-14469.
- [14] 方晖 , 杨爱萍. 用于微米球形颗粒超分辨尺度测量的背向弹性散射光谱的获取 [J]. *光学精密工程* , 2014 , 22(3) : 547-554.
FANG H , YANG A P. Acquisition of elastic backscattering spectra for microsphere sizing beyond diffraction limit [J]. *Opt. Precision Eng.* , 2014 , 22(3) : 547-554. (in Chinese) .



刘森波(1991 -) ,男 ,福建泉州人 ,
硕士研究生 ,2012 年于长春理工大学
获得学士学位 ,主要从事微纳传
感器件的研究。
E-mail: winter6588@ gmail. com



张丹(1981 -) ,女 ,河南洛阳人 ,副教
授 ,硕士生导师 ,2008 年于吉林大学
获得博士学位 ,主要从事光通信器件
与集成、微纳传感器件方面的研究。
E-mail: zhangdan@ xmu. edu. com