

基于金银合金薄膜的近红外表面等离子体共振传感器研究*

张喆 柳倩 祁志美†

(中国科学院电子学研究所, 传感技术国家重点实验室, 北京 100190)

(2012年7月18日收到; 2012年10月26日收到修改稿)

利用淀积在玻璃衬底上的金银合金薄膜作为表面等离子体共振 (SPR) 芯片, 构建了 Kretschmann 结构的近红外波长检测型 SPR 传感器. 采用不同浓度的葡萄糖水溶液测试了金银合金薄膜 SPR 传感器的折射率灵敏度. 实验结果表明随着入射角从 7.5° 增大到 9.5° , SPR 吸收峰的半高峰宽从 292.8 nm 减小到 131.4 nm, 共振波长从 1215 nm 蓝移到 767.7 nm, 折射率灵敏度从 35648.3 nm/RIU 减小到 9363.6 nm/RIU. 在相同的初始共振波长 (λ_R) 下获得的金银合金薄膜 SPR 折射率灵敏度高于纯金膜 (纯金膜在 $\lambda_R = 1215$ nm 下的折射率灵敏度为 29793.9 nm/RIU). 利用 $1 \mu\text{mol/L}$ 的牛血清蛋白 (BSA) 水溶液测试了传感器对蛋白质吸附的响应. 结果表明, BSA 分子吸附使得金银合金薄膜 SPR 吸收峰红移了 12.1 nm 而纯金膜 SPR 吸收峰仅红移了 9.5 nm. 实验结果还表明, 在相同 λ_R 下, 金银合金薄膜 SPR 吸收峰的半高峰宽大于纯金膜的半高峰宽, 因此其光谱分辨率比纯金膜 SPR 传感器低.

关键词: 金银合金薄膜, 表面等离子体共振, 波长检测型, 高灵敏度

PACS: 07.60.-j, 41.20.Jb, 42.15.Eq

DOI: 10.7498/aps.62.060703

1 引言

表面等离子体共振 (surface plasmon resonance, SPR) 是一种广泛应用于生物和化学传感器研发领域的近场光学传感技术, 它具有抗电磁干扰能力强、灵敏度高、免标记及原位实时等优点^[1-14]. 它利用一束照射在金属薄膜/电介质界面的全反射光产生的消逝场作为光探针, 实现对生化物质的高灵敏度探测. 常用于制备 SPR 传感芯片的金属薄膜主要包括金膜和银膜. 金膜因其优良的化学稳定性而具有广阔的应用范围, 但价格昂贵. 相比金膜而言, 银膜具有更高的 SPR 灵敏度, 但化学稳定性差, 容易氧化而丧失传感功能, 使用寿命较短.

为了改善芯片的性能, 以纯金膜和纯银膜交替淀积的多层膜 SPR 芯片已经被报道^[15-17], 可是这种芯片结构复杂, 制作工艺繁琐, 不利于实际推广使用. 采用化学方法首先制备出互相包裹的金银合

金纳米颗粒, 然后通过特殊的方法生长在玻璃基底表面制成的 SPR 芯片也有报道^[18-21], 但是其化学合成过程复杂, 且无法实现批量、可重复的制备. 因此, 目前急需一种制作简单、成本低廉、性能稳定、灵敏度高的 SPR 芯片.

本文首次采用质量组分相等的金银合金靶材直接在玻璃基底上溅射金银合金薄膜作为敏感层, 基于 Kretschmann 棱镜耦合模型构建了近红外波长检测型 SPR 传感器, 利用银的高灵敏度和金的高化学稳定性, 一方面提高了传感器的灵敏度, 改善了传感芯片的抗氧化性, 增加其使用寿命, 另一方面有效地节约了金矿资源, 极大地降低了制作成本. 利用葡萄糖和牛血清蛋白水溶液作为样品, 分别研究了传感器在近红外波段的折射率灵敏度和对蛋白质分子的吸附灵敏度. 为了对比, 还在相同的条件下对纯金膜 SPR 传感器的光谱灵敏特性进行了分析, 结果表明本文提出的金银合金薄膜 SPR 传感器在性能上优于传统的纯金膜 SPR 传感器.

* 国家自然科学基金 (批准号: 60978042, 61078039) 和国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2009CB320300) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zhimei-qi@mail.ie.ac.cn

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

厚度为 1 mm 的玻璃片 (日本 Matsunami 会社); 等腰直角玻璃棱镜 (国产); LS-1 型卤钨灯、AQ6370B 型 CCD 光谱分析仪 (日本 YOKOGAWA 株式会社); 多模石英光纤 (国产); 透镜、线性偏振片 (北京大恒光电技术公司); 硅橡胶测试槽 (日本); 蠕动泵 (保定兰格恒流泵有限公司); 数字阿贝折射仪 (上海光学仪器研究所). 葡萄糖 (分析纯, 分子量 198.17 Da); 牛血清蛋白 (bovine serum albumin, 简称 BSA, 分子量 66000 Da) (美国 Sigma 公司). 溶液配制使用经 Milli-Q 纯净水机处理的去离子水.

2.2 实验装置

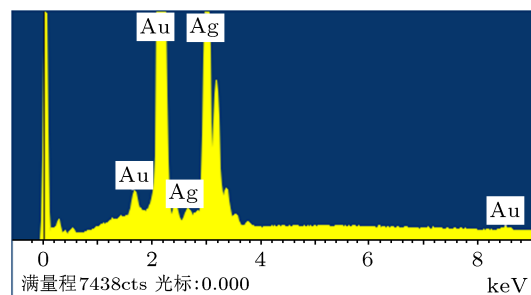
2.2.1 芯片制备及仪器搭建

在清洗好的玻璃基片上采用射频溅射技术依次溅射 3 nm 的铬膜和 50 nm 的金银合金膜后即制备出本文所需的 SPR 芯片. 图 1 给出了金银合金薄膜的 X 射线能量色散谱 (EDX), 从图中可知金银的质量百分比近似为 1:1. 图 2 所示为光谱测量型 SPR 传感器的装置图. 首先将 SPR 芯片的玻璃基底紧密地贴在棱镜底面上, 并在缝隙处通过滴加高折射率的液体驱赶玻璃基底与棱镜底面间的空气, 然后把测试槽压紧固定在芯片的表面, 并使金银合金膜暴露在测试槽内. 卤钨灯发出的多色光穿过多模石英光纤、聚焦透镜及线性偏振片后变为 p 偏振的准平行光束 (发散角小于 0.2°), 然后以图 2 所示的角度 θ 照射到玻璃棱镜上. 进入棱镜的光束在 SPR 芯片的玻璃基底/金银合金膜界面发生全反射并在金银合金膜/待测样品界面激发表面等离子体共振, 使得全反射光谱在激发波段呈现出波谷. 棱镜另一端输出的全反射光束被透镜聚焦到另一石英光纤的一端被 CCD 光谱仪记录. 本实验使用的光谱仪的波长分辨率为 0.2 nm, 光谱窗口范围为 600—1700 nm.

2.2.2 实验方法

实验采用葡萄糖水溶液用于折射率灵敏度测量, 其系列浓度为 0 wt.%, 0.5 wt.%, 1 wt.%, 1.5 wt.%, 2 wt.%, 2.5 wt.%, 3 wt.%, 3.5 wt.%, 4 wt.%, 由阿贝折射仪测得的相应折射率分别为

$n = 1.3325, 1.3332, 1.3340, 1.3347, 1.3354, 1.3360, 1.3368, 1.3375, 1.3381$, 与文献 [22] 十分接近. 采用 BSA 水溶液用于蛋白质分子吸附特性测量, 其浓度为 $1 \mu\text{mol/L}$. 所有测试均在室温 ($\sim 23^\circ\text{C}$) 条件下进行, 所用测试溶液均由去离子水配制.



元素	重量百分比	原子百分比
银 L	45.17	60.07
金 M	54.83	39.93
总量	100	—

图 1 金银合金薄膜的 EDX 谱图

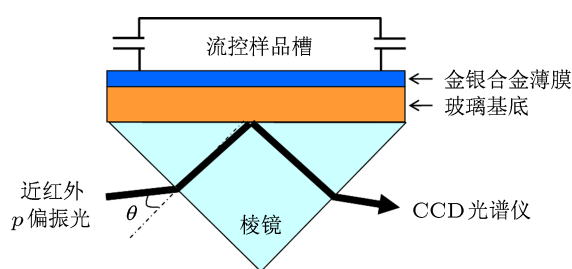


图 2 基于 Kretschmann 构造的金银合金薄膜近红外波长检测型 SPR 传感器装置示意图

实验中采用 (1) 式计算得到的吸收光谱来确定传感器的共振吸收峰的位置. 其中 I_B 为背景信号的反射光强度谱, I_R 为参比物空气的反射光强度谱, I_S 为待测样品溶液的反射光强度谱. 文献 [23] 对该方法做过详细的阐述, 在此不再赘述. 图 3 所示为在不同入射角度下测量得到的传感器的归一化共振吸收光谱, 其中样品溶液为去离子水. 图中显示随着入射角度 θ 从 9.5° 减小到 7.5° , 共振吸收峰的位置从 767.7 nm 红移至 1215 nm 处, 半高峰宽 (full wave at half maximum, FWHM) 从 131.4 nm 增大到 292.8 nm .

$$A = -\log \left(\frac{I_S - I_B}{I_R - I_B} \right), \quad (1)$$

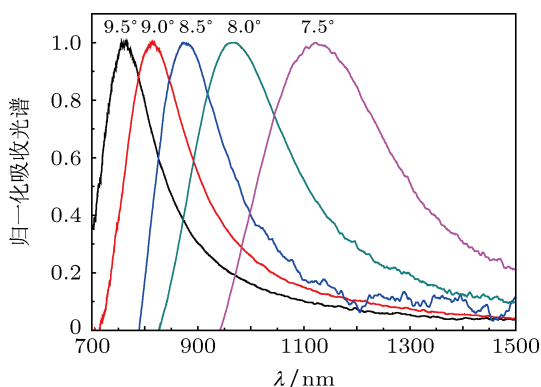


图3 去离子水覆盖的金银合金薄膜在不同入射角下的归一化 SPR 吸收光谱

3 结果与讨论

3.1 金银合金薄膜 SPR 传感器仿真分析

图 4(a) 所示为利用椭偏仪测量得到的金银合金薄膜和文献 [24] 报道的金膜的介电常数, 实线为两种材料的介电常数的实部, 虚线为介电常数的虚部. 图 4(b) 所示为理论计算得到等效折射率的色散曲线, 其中红色曲线和蓝色曲线为采用 (2) 式计算得到的表面等离子体波的有效折射率色散谱, 红色曲线是当金属薄膜为金银合金时的计算结果, 蓝色曲线是当金属薄膜为纯金时的计算结果, 黑色曲线为采用 (3) 式计算的入射光沿传播方向的等效折射率色散谱, 两条黑色曲线分别是当入射角 θ 为 9° 和 9.75° 时得到的. 图 4(b) 中当入射光沿传播方向的有效折射率与表面等离子体波的有效折射率相等 (即 $N_{\text{SPR}} = N_{\text{eff}}$) 时激发表面等离子体共振. 图 4(b) 中显示的黑色曲线与红色 (蓝色) 曲线相交时对应的波长就是共振波长, 当介质层的折射率 (n_c) 发生改变时, 共振波长随之变化. 假设介质层的折射率在 700—1000 nm 的光谱范围内均为 $n_c = 1.333$, 调节 θ 角, 使两种材料的共振波长都位于 840 nm 处, 之后将介质层的折射率增加至 $n_c = 1.335$, 此时两种材料所对应的共振波长分别位于 885 和 867 nm 处, 计算结果表明金银合金薄膜 SPR 传感器的共振波长改变量为 45 nm, 约为纯金膜 SPR 传感器的 1.67 倍, 即金银合金薄膜 SPR 传感器具有更高的灵敏度.

$$N_{\text{SPR}}(\lambda) \approx \sqrt{\frac{\epsilon_m(\lambda)n_c^2}{\epsilon_m(\lambda) + n_c^2}}, \quad (2)$$

$$N_{\text{eff}}(\lambda) = n_p(\lambda) \sin \left[45^\circ + \arcsin \left(\frac{\sin \theta}{n_p(\lambda)} \right) \right], \quad (3)$$

其中, N_{SPR} 为表面等离子体波的等效折射率, ϵ_m 为金属的介电常数的实部, n_c 为样品溶液的折射率, N_{eff} 为入射光的有效折射率, n_p 为棱镜的折射率, θ 为图 2 所示的入射角, λ 为波长.

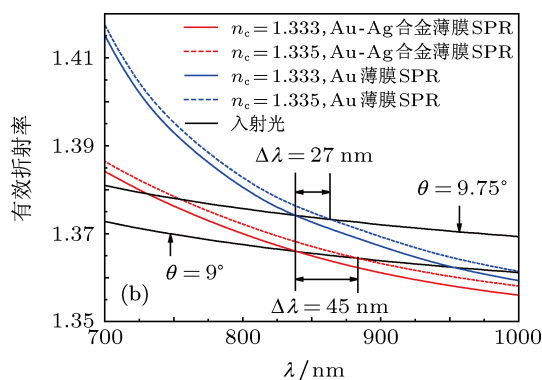
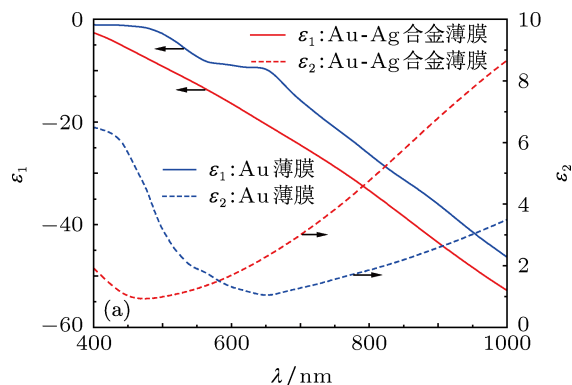


图 4 (a) 实验测得的金银合金膜复介电常数色散曲线和金膜复介电常数的文献值; (b) 在金银合金膜/水界面处和在金膜/水界面处传播的表面等离子激元 (SPP) 有效折射率色散曲线以及入射光在给定角度下的有效折射率色散曲线

3.2 金银合金薄膜 SPR 传感器对葡萄糖水溶液的折射率灵敏度测定

图 5 所示为在 $\theta = 8.5^\circ$ 条件下对不同浓度的葡萄糖水溶液进行测量得到的传感器的归一化共振吸收光谱, 实验过程中, 依据浓度由低至高的顺序进行测试. 图中显示, 当葡萄糖水溶液浓度增加时, 共振吸收峰随之规律地红移. 将图中共振峰所对应的共振波长的移动量对葡萄糖水溶液的折射率作图, 可以得到图 6 中 8.5° 所对应的红色曲线. 该拟合曲线表明, 共振波长的移动量与葡萄糖水溶液的折射率呈现良好的线性关系 ($R^2 = 0.989$).

采用相同的方法, 在 $\theta = 7.5^\circ, 8^\circ, 9^\circ, 9.5^\circ$ 条件下进行了同样的测试, 每组测试结束后均采用去离子水对样品槽反复清洗. 图 6 中分别给出了

7.5°—9.5° 条件下的拟合曲线, 结果显示共振波长改变量 ($\Delta\lambda_R$) 随葡萄糖水溶液折射率的增加而线性增加, 拟合曲线的斜率反应传感器的灵敏度, 在 θ 较小的情况下, 斜率大, 共振波长改变量大, 即灵敏度高. 实验结果表明, 随着入射角从 7.5° 增大到 9.5°, 折射率灵敏度从 35648.3 nm/RIU 减小到 9363.6 nm/RIU. 本文所采用的 CCD 光谱仪的波长分辨率为 0.2 nm, 据此可知在 $\theta = 7.5^\circ$ 的条件下, 传感器可以分辨的最小折射率变化为 5.6104×10^{-6} RIU.

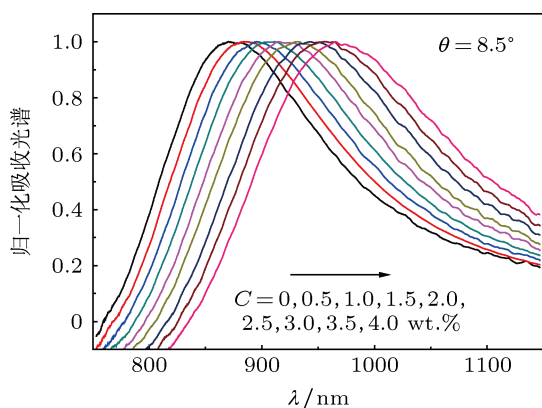


图 5 在 $\theta = 8.5^\circ$ 和不同葡萄糖水溶液浓度下测得的金银合金薄膜的归一化 SPR 吸收光谱

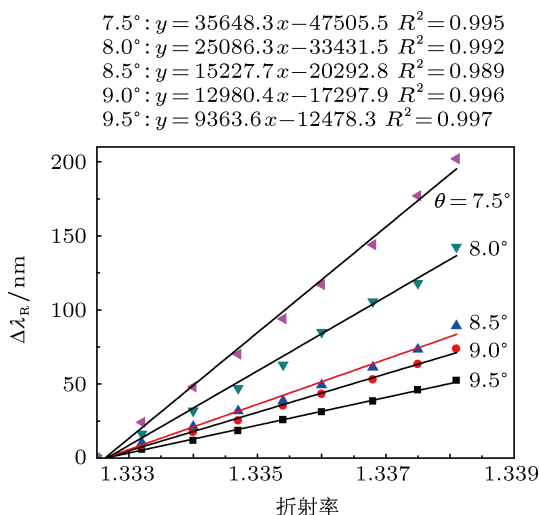


图 6 在金银合金薄膜 SPR 传感器在不同入射角下的共振波长变化量 $\Delta\lambda_R$ 与葡萄糖水溶液折射率的线性依赖关系

图 7 所示为初始共振波长 (λ_{R0})、传感器的折射率灵敏度与入射角度的关系曲线. 图中显示, 当入射角度增加时, 初始共振波长随着减小, 传感器的折射率灵敏度也随之下降. 因此想要提高传感器的灵敏度, 可以通过调节入射角度, 使初始共振波长位于较大的位置. 但同时, 初始共振波长的增大

带来的结果就是传感器的半高峰宽变宽, 不利于精确地辨认共振峰的位置 (如图 3 所示). 在实验中, 需要综合考虑初始共振波长和半高峰宽, 既可以有效地提高传感器的灵敏度, 又可以保证共振峰位置被精确辨认.

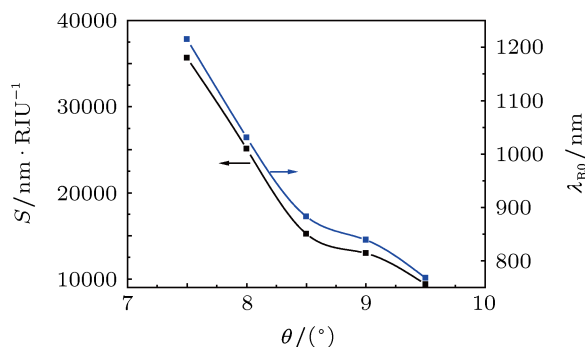


图 7 金银合金薄膜 SPR 传感器在不同入射角下的起始共振波长 λ_{R0} 和折射率灵敏度

图 8 所示为实验测得的传感器的折射率灵敏度与初始共振波长的依赖曲线. 其中曲线 a 是采用金银合金薄膜 SPR 传感器测得的, 曲线 b 是采用纯金膜 SPR 传感器测得的. 两条拟合曲线均表明, 传感器的折射率灵敏度随着初始共振波长的增加而线性增大. 比较图 8 曲线 a 和 b, 在相同的初始共振波长 $\lambda_R = 1215$ nm 下, 曲线 a 的灵敏度 $S = 35648.3$ nm/RIU 要远高于曲线 b 的灵敏度 $S = 29793.9$ nm/RIU, 说明金银合金薄膜 SPR 传感器较之传统的纯金膜 SPR 传感器具有更高的灵敏度.

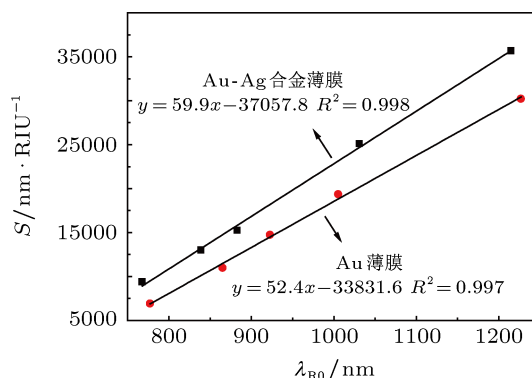


图 8 金银合金薄膜和纯金膜 SPR 传感器的折射率灵敏度与 λ_{R0} 的依赖关系

3.3 金银合金薄膜 SPR 传感器对 BSA 分子的吸附灵敏度测定

利用阿贝折射仪对 BSA 水溶液进行测定, 其折射率为 1.3325, 与去离子水相同, 确保了传感

器共振吸收光谱的移动来自于 BSA 分子在 SPR 芯片表面的吸附, 排除了因为折射率不同而对分析带来的干扰. 为保证 BSA 分子能够充分吸附在 SPR 芯片表面, 每次测量时样品溶液在样品槽中均停留 15 min. 图 9 中红色曲线为测得的浓度为 $1 \mu\text{mol/L}$ 的 BSA 水溶液吸附前后的归一化共振吸收光谱, 其共振峰从 901.4 nm 红移至 913.5 nm 处, 改变量为 12.1 nm . 为了对比, 在相同的实验条件下还研究了 BSA 分子在纯金膜 SPR 传感器表面的吸附

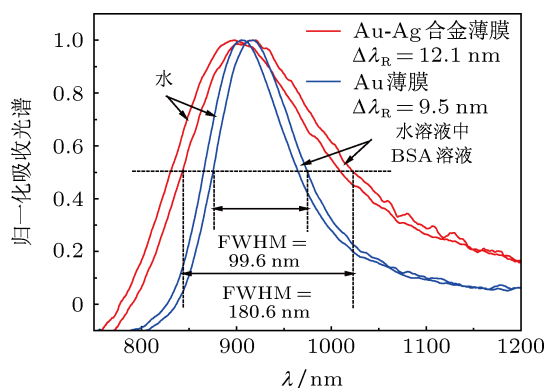


图 9 金银合金薄膜以及纯金薄膜在 BSA 分子吸附前后的 SPR 吸收谱 (BSA 水溶液浓度为 $1 \mu\text{mol/L}$)

特性, 如图 10 蓝色曲线所示. 图中显示, 采用纯金膜 SPR 传感器测量时, 共振峰从 906.8 nm 红移至 916.3 nm 处, 改变量为 9.5 nm , 由此可知金银合金薄膜覆层的 SPR 传感器对 BSA 分子的吸附灵敏度约为传统的纯金膜覆层的 SPR 传感器的 1.27 倍, 灵敏度的提高来源于银的消逝场增强效应. 图 9 还显示, 金银合金薄膜 SPR 传感器的半高峰宽约为纯金膜 SPR 传感器的半高峰宽的 1.81 倍, 而光谱的展宽不利于共振峰位置的精确辨认.

4 结论

本文首次在玻璃基底上溅射 50 nm 厚的金银合金薄膜作为 SPR 传感芯片的敏感层, 构建了 Kretschmann 结构的近红外波长检测型 SPR 传感器. 实验结果表明, 随着入射角度的减小, 初始共振波长增大, 半高峰宽增大, 传感器的灵敏度相应增大, 但传感器分辨率随之下降. 实验在相同的初始共振波长下比较了金银合金薄膜 SPR 传感器与传统的纯金膜 SPR 传感器的灵敏度, 折射率灵敏度实验和 BSA 分子吸附实验均表明, 该新型的金银合金薄膜覆层的 SPR 传感器具有高的灵敏度.

- [1] Homola J, Yee S S, Gauglitz G 1999 *Sens. Actuators B* **54** 3
- [2] Boussaad S, Pean J, Tao N J 2000 *Anal. Chem.* **72** 222
- [3] Qi Z M, Xia S H, Wei M D, Matsuda H, Zhou H S 2007 *Appl. Opt.* **46** 7963
- [4] Mazumdar S D, Hartmann M, Kämpfer P, Keusgen M 2007 *Biosens. Bioelectron.* **22** 2040
- [5] Shankaran D R, Gobi K V, Miura N 2007 *Sens. Actuators B* **121** 158
- [6] Frischeisen J, Mayr C, Reinke N A, Nowy S, Brütting W 2008 *Opt. Express* **16** 18426
- [7] Tanaka H, Hanasaki M, Isojima T, Takeuchi H, Shiroya T, Kawaguchi H, Shiroya T, Kawaguchi H 2009 *J. Colloid Interface Sci.* **70** 259
- [8] Hodnik V, Anderluh G 2009 *Sensors* **9** 1339
- [9] Chen X, Pan M, Jiang K 2010 *Microelectron. Eng.* **87** 790
- [10] Huang Q, Wang J, Cao L R, Sun J, Zhang X D, Geng W D, Xiong S Z, Zhao Y 2010 *Chin. Phys. Soc.* **59** 6532
- [11] Wu Y H, Hao P, Zhang P 2009 *Chin. Phys. Soc.* **58** 1980
- [12] Zhong M L, Li S, Xiong Z H, Zhang Z Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 027803 (in Chinese) [钟明亮, 李山, 熊祖洪, 张中月 2012 物理学报 **61** 027803]
- [13] Wu Y H, Hao P, Zhang P 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6532 (in Chinese) [吴一辉, 郝鹏, 张平 2010 物理学报 **59** 6532]
- [14] Hong X, Du D D, Qiu Z R, Zhang G X 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 7219 (in Chinese) [洪昕, 杜丹丹, 裘祖荣, 张国雄 2007 物理学报 **56** 7219]
- [15] Ong B H, Yuan X, Tjin S C 2007 *Fiber and Integrated Optics* **26** 229
- [16] Zhai P, Guo J, Xiang J, Zhou F 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 981
- [17] Zhu G, Li H, Clavero C, Yang K, Lukaszew R A, Podolskiy V A, Noginov M A 2009 *Proceeding of the International Quantum Electronics Conference* Baltimore, Maryland, May 31, 2009 pIFC4
- [18] Zhu J 2009 *Nanoscale Res. Lett.* **4** 977
- [19] Lee K S, El-Sayed M A 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 19220
- [20] Hutter E, Fendler J H, Roy D 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 11159
- [21] Zhou L, Yu X F, Fu X F, Hao Z H, Li K Y 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 1776
- [22] <http://www.reichertai.com/files/applications/1039637372.PDF>[2012.7.18]
- [23] Zhang Z, Qi Z M 2010 *Chin. J. Anal. Chem.* **38** 1538
- [24] Palik E D 1998 *Handbook of Optical Constants of Solids* (Vol.1) (San Diego: Academic)

Study of Au-Ag alloy film based infrared surface plasmon resonance sensors*

Zhang Zhe Liu Qian Qi Zhi-Mei[†]

1) (State Key Laboratory of Transducer Technology, Institute of Electronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 18 July 2012; revised manuscript received 26 October 2012)

Abstract

Au-Ag alloy films deposited on the glass substrates are used, for the first time, as a wavelength-interrogated near infrared surface plasmon resonance (SPR) sensor. The values of resonance wavelength (λ_R) of the sensor at different angles of incidence are determined by absorptiometry and its refractive-index (RI) sensitivity is investigated using aqueous glucose solutions as the standard RI samples. As the incident angle increases from 7.5° to 9.5° , the SPR absorption peak shifts from $\lambda_R = 1215$ nm to 767.7 nm, the full width at half magnitude (FWHM) of the peak reduces from 292.8 nm to 131.4 nm, and the RI sensitivity decreases from 35648.3 nm/RIU down to 9363.6 nm/RIU. At the same initial λ_R , the SPR sensor with the Au-Ag alloy film shows a higher sensitivity than that with the pure Au film ($S = 29793.9$ nm/RIU at $\lambda_R = 1215$ nm with a pure Au film). Adsorption of bovine serum album molecules from the aqueous solution of 1 $\mu\text{mol/L}$ protein results in a redshift of $\Delta\lambda_R = 12.1$ nm with the Au-Ag alloy film and $\Delta\lambda_R = 9.5$ nm with the pure Au film. The experimental data also indicate that the FWHM of the SPR absorption peak with the Au-Ag alloy film is larger than that at the same λ_R with the pure Au film, leading to a lower spectral resolution than that of the latter.

Keywords: Au-Ag alloy film, SPR, wavelength interrogation, high sensitivity

PACS: 07.60.-j, 41.20.Jb, 42.15.Eq

DOI: 10.7498/aps.62.060703

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60978042, 61078039) and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2009CB320300).

[†] Corresponding author. E-mail: zhimei-qi@mail.ie.ac.cn