

激励表面等离子共振的金属薄膜最佳厚度分析^{*}

吴英才¹⁾²⁾ 顾铮²⁾

1) 广东海洋大学信息学院, 湛江 524088)

2) 上海理工大学理学院, 上海 200093)

(2007 年 7 月 9 日收到, 2007 年 9 月 30 日收到修改稿)

根据电磁场在金属薄膜中的能量分布规律和金属薄膜具有复介电常数的特点, 对激励表面等离子共振的金属薄膜的最佳厚度进行了探讨. 指出金属薄膜的最佳厚度与激励光波长和金属薄膜的折射率有关, 建立了描述它们之间关系的数学表达式, 并用实验方法进行验证. 将理论结果与他人的测量结果进行对比后发现, 两者符合较好. 研究表明: 在角度调制下的表面等离子共振传感器, 为了获得更高的灵敏度, 可根据激励光波长和金属薄膜折射率的虚部确定所要制备金属薄膜的最佳厚度. 在波长调制下, 则由中心波长和折射率的虚部确定金属薄膜的最适宜使用厚度.

关键词: 折射率, 金属薄膜, 全内反射, 表面等离子共振

PACC: 4285F

1. 引 言

作为光学薄膜传感器之一的表面等离子共振 (surface plasmon resonance, 简记为 SPR) 传感器, 近年来引起了人们的广泛关注^[1-4]. SPR 是电磁波所激励的、在金属薄膜和介质交界面上形成的、影响电磁波传播的一种光电共振现象. SPR 对与金属薄膜相接触的介质折射率的微小变化极其敏感, 如果使样品媒介与介质相接触或直接与金属薄膜相接触, 由于存在着吸附或者化学反应金属薄膜外侧的折射率将发生变化. 根据这一原理, 人们在应用上做了广泛的探讨^[5,6]. 这类传感器的一个突出优点是测量精度高, 此外它还具有响应快、体积小、机械强度大、抗电磁干扰能力强等特点, 通过与光纤相连可实现数据的远程采集和连续在线监控^[7].

目前, 为了提高 SPR 传感器的灵敏度, 对金属薄膜的厚度进行优化已成为研究 SPR 问题的一个热点^[8]. 当发生 SPR 时, 传感器的输出光谱是一条带有一个“倒峰”的曲线, 如果激励 SPR 的效果越佳, 峰点越尖锐. 这有利于准确地确定共振角或共振波长, 从而提高传感器的灵敏度. 人们在定性分析时认为, 如果金属薄膜过薄, 光场在薄膜中集中的能

量过弱, 不利于激励 SPR. 反之, 如果金属薄膜过厚, 由于所激励的表面等离子波 (surface plasmon wave, 简记为 SPW) 位于“金属薄膜-介质”界面, 远离光的隐失场, 同样也将影响 SPR 的激励效果. 在定量分析方面, 有人建议采用 Goeth-Hänchen 位移定理. 然而, Goeth-Hänchen 位移定理的应用前提是光在光密介质内发生全反射. 在 SPR 问题中, 光波以棱镜为衬底, 在棱镜内进行全内反射, 而棱镜的折射率比与它相接触的金属薄膜的折射率还要小, 而且金属薄膜的折射率为复数. 但是, 当形成 SPR 时衬底中仍出现衰减全内反射现象. 在“衬底-金属薄膜-介质”结构中, 基于金属薄膜的性质可使用严密的波动光学理论对此现象进行解释.

近年来, 人们倾向于接受基于 Fresnel 定理和采用转移矩阵法得出的结果^[9,10], 其中 Ong 等^[10]的研究成果最具有代表性. 首先, Ong 等^[10]把 SPR 传感器简化为“棱镜-金属薄膜-分析物”三层结构, 使 p 偏振光在这三层结构中进行多次反射和折射, 继之使用转移矩阵法和 Fresnel 定理, 计算出光在棱镜内的归一化反射光强为

$$I_{R123} = \left| \frac{r_{12}^p + r_{23}^p \exp(i2k_{z2}d_2)}{1 + r_{12}^p r_{23}^p \exp(i2k_{z2}d_2)} \right|^2, \quad (1)$$

式中 r_{ij} 为第 i j 层的反射系数, k_{z2} 为光在金属薄膜

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 6077035) 和上海市教育委员会科研计划 (批准号: 07ZZ87) 资助的课题.

[†] E-mail: yingcaiw@163.com

中沿界面方向的波矢量 k_x 为金属薄膜的厚度. 文献 [10] 指出, 若反射光强 I_{R123} 具有最小值时, SPW 从光波中获得的能量最大, 即 SPR 的激励效果最佳, 这时金属薄膜的厚度也就是人们所期望的最佳厚度. 根据这一理论, 若光源波长采用 633 nm, 棱镜和分析物折射率分别为 1.51509 和 1.3501 时, 他们计算出 Au 和 Ag 膜的最佳厚度分别为 44 和 52 nm.

然而, 文献 [10] 的方法明显存在不足之处. 一是计算繁杂; 二是如果传感器的检测方式为波长调制, 检测光波长是变化的, 显然金属薄膜最佳厚度值也将随之而改变; 三是金属薄膜的光学参数是一个与光波长有关的量, 而 Ong 等 [10] 未考虑到这一问题.

本文以麦克斯韦方程和金属薄膜的复介电常数的特点为根据, 探讨电磁波在金属薄膜中的能量分布规律, 分析 SPR 的激励效果与金属薄膜厚度之间的关系, 得出了与光波长及薄膜光学参数有关的金属薄膜最佳厚度的数学公式, 并通过实验和他人的测量结果对其中的理论进行了验证. 文中的方法克服了转移矩阵法的缺陷.

2. 理论分析

目前, SPR 传感器在结构上已发展为三大类: 棱镜耦合式 [11]、光纤耦合式 [12, 13] 和集成光波导耦合式 [14]. 在棱镜耦合式中, SPR 传感器以一只直角棱镜为衬底, 在其中的一边制备金属薄膜. 在光纤耦合式中, 以光纤为载体, 先把光纤去除包层后再在纤芯上淀积一层金属薄膜. 在集成光波导耦合式中, 则在波导面上制备金属薄膜. 待检测对象若是生物分子, 则在传感器的金属薄膜表面制备一层对生物分子具有亲和力的敏感材料. 在化学 SPR 传感器中, 可让样品直接与金属薄膜接触.

在上述三种结构中, 均可用“衬底-金属薄膜-介质”模型表示, 如图 1 所示. 从图 1 可以看到, 光波在衬底中入射, 在“衬底-金属薄膜”界面产生折射和反射. 为了讨论问题方便, 假定有一电磁波由衬底向金属薄膜垂直入射, 且是一单色波, 如图 2 所示. 根据场方程和物质方程可得

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \epsilon \mu \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} + \sigma \mu \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}, \quad (2)$$

式中 ϵ , μ 和 σ 分别为金属薄膜的介电常数、磁导率和电导率. 由于 \mathbf{E} 随时间的变化规律为

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp(i\omega t),$$

又根据

$$\frac{\partial}{\partial t} \equiv i\omega,$$

于是 (2) 式还可表示为

$$\nabla^2 \mathbf{E} = -\omega^2 \mu \left(\epsilon - i \frac{\sigma}{\omega} \right) \mathbf{E} \quad (3)$$

或

$$\nabla^2 \mathbf{E} + \hat{k}^2 \mathbf{E} = 0. \quad (4)$$

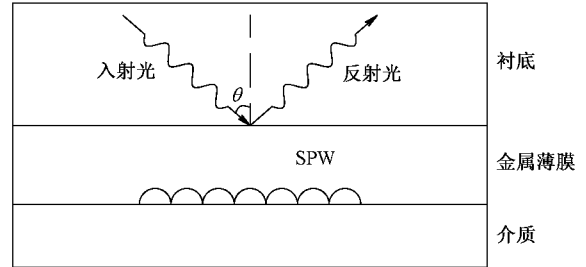


图 1 SPR 传感器的结构模型示意图

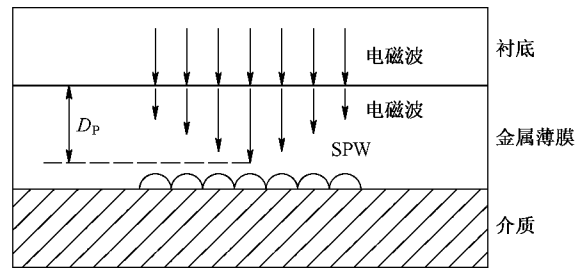


图 2 电磁波在金属薄膜中传播示意图

由于 \mathbf{E} 是一束单色平面波, 它的解具有如下形式:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp\{i[\omega t - \hat{k}(\mathbf{r} \cdot \mathbf{l}_k)]\}. \quad (5)$$

这里 \hat{k} 为平面波的复波数,

$$\hat{k} = \frac{\omega}{c} \hat{n} = \frac{\omega}{c} (n - i\chi),$$

其中 n 和 χ 分别为金属薄膜复折射率的实部和虚部, 数值由下式给出:

$$n^2 = \frac{c^2}{2} \left[\sqrt{\mu^2 \epsilon^2 + \frac{\mu^2 \sigma^2}{\omega^2}} + \mu \epsilon \right],$$

$$\chi^2 = \frac{c^2}{2} \left[\sqrt{\mu^2 \epsilon^2 + \frac{\mu^2 \sigma^2}{\omega^2}} - \mu \epsilon \right].$$

(5) 式还可表示为

$$\begin{aligned} \mathbf{E} = & \mathbf{E}_0 \exp\left[-\frac{\omega}{c} \chi(\mathbf{r} \cdot \mathbf{l}_k)\right] \\ & \times \exp\left\{i\omega \left[t - \frac{n}{c}(\mathbf{r} \cdot \mathbf{l}_k)\right]\right\}, \quad (6) \end{aligned}$$

式中 r 和 l_k 分别为平面波的传播距离和传播方向的单位矢量。(6)式表明这是一束衰减的平面波,其振幅按

$$I = \exp\left[-\frac{\omega}{c}\chi(\mathbf{r} \cdot \mathbf{l}_k)\right]$$

的规律衰减,能量密度按

$$w = w_0 \exp\left[-\frac{4\pi}{\lambda_0}\chi(\mathbf{r} \cdot \mathbf{l}_k)\right]$$

的规律衰减。在(6)式中, λ_0 为光在真空中的波长。若能量密度下降为初始值的 e^{-4} (约 1.8%) 时,认为电场已经衰减为零,这时的传播距离用 D_p 表示,可得

$$\frac{w}{w_0} = \exp\left[-\frac{4\pi}{\lambda_0}\chi D_p\right] = e^{-4},$$

则

$$D_p = \frac{\lambda_0}{\pi\chi}. \quad (7)$$

在(7)式中, D_p 与波长 λ_0 成正比,这是由于波长 λ_0 越大,穿透能力越强;而复折射率的虚部 χ 与电磁波在金属薄膜中的损耗有关,因此 D_p 与 χ 反比。显然,如果金属薄膜的厚度取值小于 D_p ,将有一部分能量穿过金属薄膜,这不利于充分激励 SPW。反之,若薄膜厚度过大,由于所激励的 SPW 位于“金属薄膜-介质”界面附近,SPW 所处位置的隐失场能量不充足,同样也会影响激励效果。因此,金属薄膜厚度取为 D_p 将是最适宜的数值。

对于制备的 Ag 膜,若激励光的波长 λ_0 为 632.8 nm,它的介电常数^[10] ϵ_m 为 $-17.81 + i0.676$ 。根据折射率和介电常数的关系

$$\epsilon_m = n_m^2$$

以及复折射率的性质

$$n_m = n - i\chi,$$

可求出 $\chi = 4.21$,再根据(7)式计算出 D_p 的数值为 47.9 nm。对具有复折射率为^[15] $0.185 + i3.56$ 的 Au 膜,它的 $\chi = 3.56$,则 $D_p = 56.6$ nm。然而,在波长调制下的 SPR 传感器,使用的光波长是可变的,因此金属薄膜的最佳厚度 D_p 的值将是不一样的。此外,金属薄膜的复折射率的虚部 χ 也是一个与光波长有关的量。如果不考虑光波长对 χ 的影响,比如传感器的波长调制范围为 600—700 nm,按中心波长 650 nm 计算,金属薄膜 Ag 和 Au 的最佳厚度分别为 49.2 和 58.1 nm。

3. 实验结果

为了使入射光在棱镜内具有较大的波矢量,便于通过调整角度与 SPW 的波矢量匹配,通常选用折射率较大的棱镜。本文使用了折射率为 1.51637 的 K9 玻璃制作的直角棱镜为衬底,经过超声清洗后在直角边制备一层金属薄膜。制备金属薄膜的方法有多种,在这里选择了射频磁控溅射法。较之热溅射等方法,虽然磁控溅射法在制膜时的工作真空度不是很高,但工作温度低,金属薄膜(特别是 Ag 膜)不易被氧化,且在磁控溅射法中可使用膜厚监控仪实现在制膜过程中对薄膜厚度的监控。此外,采用的 KTM-V 型膜厚监控仪的厚度分辨率为 0.1 nm,制膜速率设定为 60 nm/min。

在角度调制下的测量系统如图 3 所示。以 He-Ne 激光器为光源,波长为 632.8 nm 的单色光经透镜组聚焦为一束平行光,调整偏振片可获得所需的入射光(TM)。入射光进入棱镜后,适当的角度下在金属薄膜中激励 SPW,形成衰减全内反射(total internal reflection, 简记为 TIR)。通过旋转平台,可获得发生 SPR 时的共振角。出射光经聚焦后,光强由激光功率计读取。当出现 SPR 时,在棱镜内的反射光光强最小,因此传感器的输出光谱——归一化光强与入射角的关系是一条带有一个倒峰的曲线。在谷底处,归一化光强具有极小值。然而,金属薄膜厚度不同,极小值的大小也不一样。当金属薄膜的厚度具有最佳激励效果时,共振点的极小值变得最小。这有利于精确确定共振角或共振波长,从而优化传感器的结构。

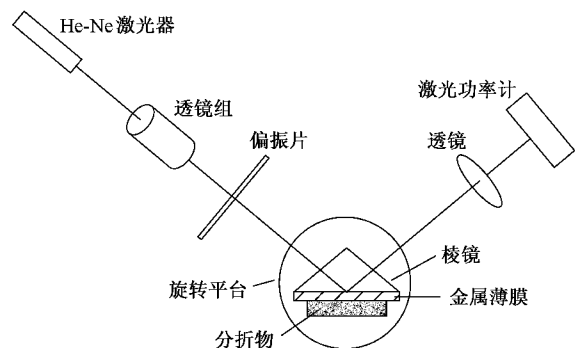


图 3 测量系统原理示意图

在实验中,制作了具有多种厚度的金属薄膜传感器。在角度调制下,测量了不同厚度的金属薄膜

传感器的归一化光强与入射角的关系. 根据这些关系曲线, 得出发生 SPR 时的归一化光强与 Ag 膜厚度的关系, 如图 4 所示. 结果表明: 在 6 种不同厚度的金属薄膜中, 当厚度为 50 nm 时, 归一化光强具有最小的极小值, 说明 TIR 反射率的数值最小, 激励 SPW 效果最佳. 根据 (7) 式, 金属薄膜厚度的理论值为 54 nm. 理论和实验结果基本相符.

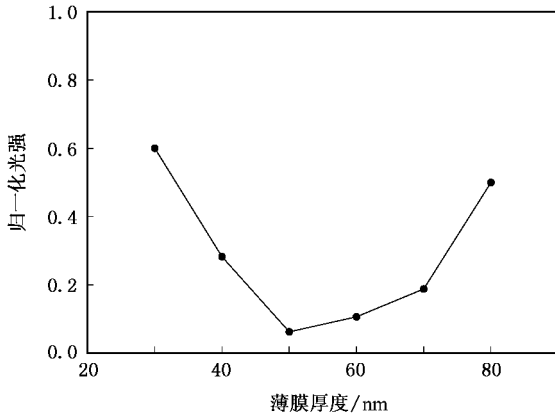


图 4 归一化光强与 Ag 膜厚度的关系

在波长调制下的 SPR 传感器中, 制备了 5 种不同厚度的 Au 膜. 图 5 为归一化光强与 Au 膜厚度的关系. 从图 5 可以看出, 当薄膜厚度为 55 nm 时, 归一化光强具有最小值. 这与理论值 (56.6 nm) 也十分接近.

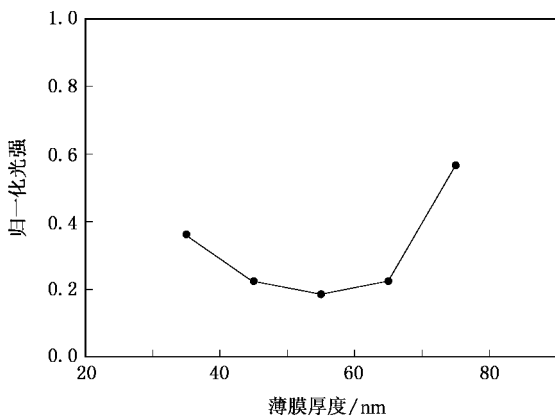


图 5 归一化光强与 Au 膜厚度的关系

Neff 等^[9]也探讨了此类问题. 他们的实验结果表明, 在 Au 膜中激励 SPR 的最佳厚度为 57.5 nm. 根据文献 9 提供的光源波长 (670 nm) 和 $\chi = 3.787$ 等数据, 由 (7) 式可知, Au 膜最佳厚度的理论值为 56.3 nm. 这说明本文的理论与 Neff 等^[9]的实验符合较好.

Ong 等^[10]则分别利用 Ag 膜和 Au 膜制作了 SPR 传感器, 研究在金属薄膜中激励 SPR 的最佳厚度. 他们的测量结果在表 1 中列出.

表 1 D_p 的实验值与理论值的比较

金属薄膜	复介电常数	实验值/nm	理论值/nm
Ag 膜	-17.81 + i0.676	46.0	47.7
Au 膜	-10.98 + i1.464	53.0	60.7

表 1 中的理论值是根据复介电常数计算出 χ 后, 根据 (7) 式得出的. 对于 Ag 膜, 实验值和理论值是一致的, 而 Au 膜的理论值显得偏大些, 这可能与它的复介电常数的数据准确性有关. 在波长为 633 nm 时, Au 膜的复折射率为^[15] $0.185 + i3.56$, 它的复介电常数为 $-12.64 + i1.317$. 按照这些数据, Au 膜的理论值为 56.0 nm, 与实验值基本相符.

4. 结 论

在 SPR 传感器中, 所制备的金属薄膜的厚度是一个影响传感器特性的重要因素. 当形成 SPR 时, 传感器的输出光谱是一条带有一个倒峰的曲线. 激励效果越高, 峰点越尖锐, 这有利于准确地确定传感器的输出量——共振角或共振波长. 然而, SPR 的激励效果与所制备的金属薄膜的厚度有关. 本文根据电磁波在金属薄膜中的能量分布规律和金属薄膜具有复介电常数的特点, 导出了在金属薄膜中激励 SPR 的最佳厚度为 $\lambda_0(\pi\chi)$, 且用实验方法进行了验证. 当探讨 SPR 问题时, 在角度调制下, 可根据激励光波长和所制备的金属薄膜折射率的虚部确定金属薄膜的最佳厚度; 在波长调制下, 则由中心波长和折射率的虚部确定金属薄膜的最宜使用厚度.

[1] Yang X Y, Liu D M, Xie W C, Li C F 2007 *Chin. Phys. Lett.* **24** 458

[2] Wu Y C, Gu Z T, Yuan Y F 2006 *Chin. Opt. Lett.* **4** 91

[3] Manera M G, Cozzoli P D, Curri M L, Leo G, Rella R, Agostiano A, Vasanelli L 2005 *Synth. Met.* **148** 25

[4] Piliarik M, Vaisocherová H, Homola J 2005 *Biosens. Bioelectron.*

- 20 2104
- [5] Lam W W , Chu L H , Wong C L , Zhang Y T 2005 *Sens . Actuators B* **105** 138
- [6] Grath T M , Baxter A , Ferguson J , Haughey S , Bjurling P 2005 *Anal . Chim . Acta* **529** 123
- [7] Slavík R , Homola J , Čtyroký J , Brynda E 2001 *Sens . Actuators B* **74** 106
- [8] Gupta B D , Sharma A K 2005 *Sens . Actuators B* **107** 40
- [9] Neff H , Zong W , Lima A M N , Borre M , Holzhter G 2006 *Thin Solid Films* **496** 688
- [10] Ong B H , Yuan X , Tjin S C , Zhang J , Ng H M 2006 *Sens . Actuators B* **114** 1028
- [11] Ho H P , Wu S Y , Yang M , Cheung A C 2001 *Sens . Actuators B* **80** 89
- [12] Lin W B , Jaffrezic-Renault N , Chovelon J M , Lacroix M 2001 *Sens . Actuators B* **74** 207
- [13] Lin W B , Lacroix M , Chovelon J M , Jaffrezic-Renault N , Gagnaire H 2001 *Sens . Actuators B* **75** 203
- [14] Dostálek J , Čtyroky J , Homola J , Brynda E , Skalský M , Nekvindová P , Špirková J , Škvor J , Schröfel J 2001 *Sens . Actuators B* **76** 8
- [15] Naraoka R , Kajikawa 2005 *Sens . Actuators B* **107** 952

Research on the optimum thickness of metallic thin film utilized to excite surface plasmon resonance *

Wu Ying-Cai^{1,2)†} Gu Zheng-Tian²⁾

¹ College of Information , Guangdong Ocean University , Zhanjiang 524088 , China)

² College of Science , University of Shanghai for Science and Technology , Shanghai 200093 , China)

(Received 9 July 2007 ; revised manuscript received 30 September 2007)

Abstract

The optimum thickness of metallic thin film utilized to support the surface plasmon resonance (SPR) has been investigated , based on the characteristics of electromagnetic field energy distributing in the film and its compound permittivity . It was shown that the optimum film thickness is related to the wavelength of exciting light and the refractive index (RI) of the metallic thin film . In this paper , a mathematical expression has been established to describe their relationship , and verified in the experiment . Our theoretical analysis is also consistent with previous experimental results . When the SPR sensor is employed in angular interrogation , in order to obtain highest sensitivity , the optimum thickness of metallic thin film can be deduced from the wavelength of the exciting light and the imaginary part of the film RI , or be obtained with the center wavelength of the exciting light and imaginary part of RI when the sensor is utilized in wavelength interrogation .

Keywords : refractive index , metallic thin film , total internal reflection , surface plasmon resonance

PACC : 4285F

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 6077035) and the Scientific Research Program of the Education Committee of Shanghai , China (Grant No. 07ZZ87) .

† E-mail : yingcaiw@163.com