文章编号:1000-8608(2021)02-0111-07

基于纳米颗粒阵列与法布里-珀罗干涉结构的超灵敏传感器设计

曲鳞鸿, 方蔚瑞*

(大连理工大学物理学院,辽宁大连 116024)

摘要:当前的等离激元传感主要基于表面等离极化激元和局域表面等离激元共振两种模式.然而基于表面等离极化激元的传感需要精确的入射角度及多种光学元器件的配合方能使用;而基于局域表面等离激元共振的传感由于共振线宽较宽导致其灵敏度和品质因数(figure of merit,FOM)不够高.设计了一种基于纳米颗粒/间隔层/反射层结构的具有超高灵敏度和FOM 的折射率传感器.由于表面等离激元晶格模式与局域表面等离激元共振以及法布里-珀罗干涉的相互作用,器件的反射光谱具有一个超窄反射峰.利用这个反射峰实现传感,其灵敏度达到 500 nm/RIU,FOM 达到 625.进一步分析表明,此传感器在不同结构与激发参数下都具有很好的传感灵敏度.该研究结果对高灵敏等离激元传感器设计具有重要参考意义.

关键词:表面等离激元;法布里-珀罗干涉;品质因数(FOM);超灵敏传感 **中图分类号:**O433 **文献标识码:**A **doi**:10.7511/dllgxb202102001

0 引 言

金属纳米结构中的自由电子受到光的激发产 生集体相干振荡,即表面等离激元,其隐逝场会极 大地增强纳米结构周边电磁场.由于其共振性质 对周围介质具有极高的灵敏性,从而被广泛应用 于传感[1].随着微纳加工和化学合成技术不断发 展以及人们对等离激元的深入研究,基于纳米结 构等离激元传感的研究已取得了巨大进步.目前 较成熟的应用原理主要基于表面等离极化激元 (surface plasmon polaritons, SPPs)[2] 和局域表 面等离激元共振(localized surface plasmon resonances,LSPR)对周围介质的响应.对于基于 SPPs 的传感器来说,由于激发 SPPs 对波矢量匹 配的需求,表面等离极化激元传感往往需要较复 杂的光学仪器与之匹配,这对其在一些领域的应 用产生了一定的限制. 而基于 LSPR 的传感器可 以直接被入射电磁波激发,大大减少了其在应用 领域的限制.但是由于 LSPR 共振峰的宽度很宽, 与 SPPs 传感器相比较其品质因数较低^[3].

随着纳米光子学和微纳加工制造技术的发

展,有序排布的纳米颗粒阵列引起了人们广泛关 注^[4].有序纳米颗粒阵列可以在较为简单的外界 电磁场条件下被激发产生多种耦合共振效应,例 如增强光透射^[5]、Fano 共振^[6]、等离激元布洛赫 模共振^[7]等.这些效应可进一步增强光与物质的 相互作用,降低辐射损耗,从而提高基于这些原理 的传感器性能.基于这种超表面的等离激元传感 器还具有以下优点^[8-9]:(1)尺寸、晶格常数、材料 和形状等结构参数可调,因而具有更高的自由度 和更宽的频谱响应范围;(2)克服了棱镜式表面等 离激元传感器对小分子生物监测灵敏度低的缺 点,扩大了传感应用范围;(3)与现有成像器件、微 流控芯片和光子电路兼容,具有较高集成度和小 型化程度.

基于金盘的等离激元传感器的性能可以通过 更改尺寸、晶格常数、材料和形状进行充分优 化^[10].在周期足够小的情况下,金盘自身共振与 阵列之间会产生相互作用^[11],此时会同时激发表 面等离极化激元和局域表面等离激元,二者相互作 用会使结构表面产生极高的电磁场,其共振响应对 周围环境具有很高的灵敏度^[12].2010年,Lin等利

收稿日期: 2020-05-31; 修回日期: 2021-01-22.

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(DUT19RC(3)007).

作者简介:曲鳞鸿(1995-),女,硕士生,E-mail:qlh@mail.dlut.edu.cn;方蔚瑞*(1983-),男,博士,教授,博士生导师,E-mail: yrfang@dlut.edu.cn.

用磁性纳米盘构建了一个灵敏度高达196 nm/RIU 的折射率传感器^[13].之后人们陆续研究了大量基 于金盘纳米阵列的折射率传感结构^[14-15].文献 [16-17]表明生物传感器灵敏度较高.

尽管基于周期性阵列的 LSPR 技术已经达到了 相当高的灵敏度,但如果增加其他可调参数,其品质 因数将可以进一步提高.本文利用纳米颗粒/间隔 层/反射层传感结构设计一种基于表面等离激元超 晶格与局域表面等离激元共振以及法布里-珀罗 (Fabry-Pérot,F-P)干涉的相互作用的峰宽小于 1 nm的超窄反射峰来实现高灵敏度的传感器.

在纳米盘阵列结构基础上,以建立高灵敏度 折射率传感研究为目的,对其结构周期以及几何 尺寸进行模拟分析,并进一步利用其做传感模拟, 实现一种具有超高灵敏度和品质因数的等离激元 传感共振结构.此结构在保证其较高折射率灵敏 度的同时解决其由于辐射耗散过多导致共振峰过 窄、品质因数不高的缺点.

1 结构模型

所研究的纳米颗粒/间隔层/反射层传感结构 模型在空间上由4部分组成:第1层为可以通过 调整溶质浓度改变折射率的液体;第2层为周期 性排布的半径为r、高度为h_{disk}的纳米盘阵列,沿 x、y方向的周期均为P;第3层为高度可调节的 SiO₂;第4层采取的是与第2层纳米盘同样材料 的贵金属.模拟中纳米盘和底部金属层采用的材 料为金(Au),其介电常数为软件提供的实际实验 数据.最上方液体的折射率设置为可变化参数n, 中间 SiO₂的折射率取1.5.为了减少界面散射的 干扰,在上层水域和最下层金域外各增加一层 200 nm 厚的完美匹配层(perfect matched layer, PML),如图1所示.



2 参数分析

为了筛选合适的几何尺寸,首先固定金盘的 高度和 SiO₂ 高度,对不同周期、不同半径进行扫 描,由图 2 可以发现,随着金盘的半径变大,整体 吸收峰有红移趋势.在周期为 450 nm 的情况下 可以发现在入射光 800 nm 之后基本没有吸收 峰.当周期增加到 550 nm 时,原本存在于 740~ 760 nm 的吸收峰(图 2(a)、(b))消失了,说明这 个位置的吸收共振由周期性光栅结构所致,单层 光栅结构的共振波长往往与上层介质折射率无 关,因此对其不予考虑.



不同半径不同周期金盘的吸收谱

Fig. 2 The absorption spectrum of a disk of different radius and different P while $h_{SiO_2} = 200$ nm and $h_{disk} = 50$ nm

从图 2(b)、(c)中可以发现,当半径为 60 nm 时波长 740~760 nm 都存在一个超过 50%的吸 收峰.由图可知这个峰很窄,可以发现它的宽不足 10 nm.这无疑是一个较好传感器所需的吸收谱. 为了确定这个位置的性质,对其电场分布进行分 析.

由图 3(a)可知,周期为 500 nm 处金盘与 SiO₂间隔层同底部金膜产生了 F-P 共振,在金盘 附近激发了一个局域表面等离激元共振模态.通 过图 3(b)可得:当结构周期为 550 nm 时,纳米光 栅产生的光栅模与入射光激发的局域表面等离激 元产生共振.基于前者生成的局域表面等离激元 共振的折射率传感虽简单易得,但其波矢匹配(表 面等离激元激发的必要条件)依赖于间隔层内部 精妙的光程差,在灵敏度和精确率上存在许多问 题.后者的相互作用模式被称为表面等离激元晶 格共振(surface lattice plasmon, SLR),考虑到 SLR 主要依赖于入射光的波长及纳米光栅的周 期而不是底部 F-P 共振,选择该模式继续研究. 为保证传感器适用的波长不发生巨大变化,后续 使用 550 nm 作为固定的周期进行模拟.



由图 4 可知,随着金盘高度的变化,整体的吸

收谱变化很小.可以发现高度为 50 nm 处的吸收 谱依然是最为纯净的,前后波长处没有杂乱的吸 收峰影响.由此可以将传感几何结构周期确定为 550 nm,纳米盘半径和高度分别设置为 60、 50 nm.考虑到底部 SiO₂ 的高度会影响 F-P 共 振,在金盘表面激发 LSPR 和 SPR 导致该结构的 光学属性产生变化.因此对 SiO₂ 间隔层的高度进 行扫描以得到最佳结构.



图 4 不同高度纳米盘的吸收谱(P=550 nm, r=60 nm, h_{SiO2}=200 nm)

Fig. 4 The absorption spectrum of nanocrystals with different heights (P = 550 nm, r = 60 nm, $h_{SO_0} = 200$ nm)

在 SiO₂ 高度变化的光谱图(图 5)中可以发现在 700 nm 时存在一个很窄的吸收峰,且与前后波长吸收峰之间的距离基本都很远,在 SiO₂ 高度为 160 nm 处达到顶峰,此时的吸收率达到 90%以上,且峰值宽度不足 10 nm,其优越的光学属性可应用于表面等离激元传感器.为了确定这 个位置的具体共振模式,图 6 对此参数的结构进行了更为细致(更小的波长步长扫描)的谱线模拟 以及空间电场强度分析.

如图 6 所示,纳米盘处于一个很明显的偶极 共振状态.由于 SiO₂ 介质较厚,入射电场损耗较 为明显,因此在下层金膜上由于纳米盘散射光激 发的 SPPs 较为微弱,下层金膜表面电荷密度与 纳米盘相比较会弱一些.但是可以明显看出,位于 692 nm 时纳米盘电荷密度分布与下层金膜一样, 而在 700 nm 处时则相反.通过对比,可以发现下 部电荷分布随着数据点红移有一个旋转改变极性 的现象.如图 6 所示,纳米盘与下层金膜之间



Fig. 5 The absorption spectrum of different heights SiO₂ (P = 550 nm, r = 60 nm, $h_{disk} = 50$ nm)



图 6 吸收谱以及电场电荷密度分布(P=550 nm, $h_{SiO_2} = 160$ nm, r = 60 nm, $h_{disk} = 50$ nm) Fig. 6 The absorption spectrum and the electric field charge density distribution (P = 550 nm, $h_{SiO_2} = 160$ nm, r = 60 nm, $h_{disk} = 50$ nm)

存在两种杂化模式.第1种是偶极子-偶极子反成 键态,第2种是偶极子-偶极子成键态.通过空间 电场箭头方向可以发现,700 nm 处是一个很明显 的局域表面等离激元与衍射光栅模相互作用的共 振模态.因此推测这个位置具有较好的传感特性.

3 折射率传感

在上述结构的共振峰中,位于 700 nm 处的

峰可以用于作为传感的监测峰.为了适应大多数 传感条件,改变上层液体层的折射率来监测峰位 的移动.对于一般的传感器来说,当溶液中溶质的 浓度发生变化时会导致折射率的变化.图7(a)显 示了细微改变液体层的折射率时共振峰的位置. 如图7(b)所示,可以直接计算出传感的灵敏度 $S=\Delta\lambda/\Delta n=500 \text{ nm/RIU.}$ 这里 $\Delta\lambda$ 代表共振波长 随折射率变化的波长, Δn 代表折射率的变化,通 过进一步拟合可以得到此峰的半高宽(FWHM, γ)约为0.8537 nm.由此可以直接计算出传感的 品质因数为583.15,可以确定该结构在可见光区 域与之前工作相比拥有较高灵敏度和品质因数.



the resonant peak position

4 结构参数对传感特性的影响分析

本文模型采取的是表面光滑棱角锐利的纳米 金盘,选择的材料为沉积得到的 SiO₂,在原始模 型中无论是金盘还是 SiO₂ 与上层介质交汇处, SiO₂ 与下层介质交汇处都是光滑状态.但现实加 工时误差产生在所难免,同时存在金盘四角过于 锐利导致整体系统可能存在一个极其特别的散射 状态,这种情况有可能导致一个随机共振出现.为 了保证结构的容错率以及准确性,对不同的误差 改变模型结构以及入射角度进行分析.在图 8 中 可以发现入射角偏差 6°内时整体谱线不会有过 大改变和位移,能够保证同样精度.由此可证明结 构在实验中对于光源入射角会有一定容错能力, 在实验中能够提高成功概率.考虑到微纳加工过 程中产生的误差,后续将对整体几何机构差异进 行分析.





Fig. 8 The reflection spectrum at different incident angles

首先更改金盘形状,下层介质与金膜形貌不改变.新选择的金盘形状上下边界呈圆角,圆角半径为5 nm,更贴近实际微纳加工中的状态.尺寸依然是半径 60 nm、高 50 nm.对其在上层折射率1.333 的情况计算了系统的反射光谱,并与原始结构进行对比.

由图 9(a)可知,整体峰值形状是不变的,金 盘形状改变使得吸收峰有一定蓝移效果,仅仅为 4 nm. 但是改变结构后半高宽依然不足 1 nm. 接 着计算了圆角结构针对不同上层折射率的传感. 如图 9(b)所示,可以发现改变结构后整体传感灵 敏度没有改变,还可以达到 500 nm/RIU,这里吸 收峰半高宽降低到 0.8 nm,计算得品质因数为 625.

考虑到在加工不同层材料时存在的误差,沉 积金膜和 SiO₂ 过程中不可能完全光滑,如图 10 所示,本工作在间隔层表面采取了随机分布的参 数化曲面方法,得到了上下高度差控制在1 nm以 内随机分布的粗糙表面.金盘采取的是与图 9(a) 相同的结构.



Fig. 9 The reflection spectrum of the structures



图 10 圆角金盘置于粗糙的 SiO₂ 表面上 Fig. 10 Rounded gold plate placed on the rough surface of SiO₂

通过对比图像可以发现表面粗糙度对结构峰 值位移有着较大影响,当表面变粗糙后整体反射 谱如图 11(a)所示,由于粗糙表面会加强结构中 漫反射现象导致耦合减弱,光谱存在蓝移趋势,但 整体吸收谱没有改变.鉴于粗糙表面结构峰值半 高宽依然不足 1 nm,且周边平均反射率高达 99.45%,这个结构完全可以应用于折射率传感 器.从图 11(b)可以计算出其传感灵敏度 S =500 nm/RIU,品质因数为 561.8.观察图 11(c)可 发现该位置金盘所处的共振模态与图 6 的 SLR 相同.



(a) 圆角金盘粗糙表面结构与原始结构反射谱对比



(b)圆角金盘粗糙表面结构不同折射率下反射谱



(c) x-z 方向切面电场模(n=1.333, λ=6.875 nm)

- 图 11 圆角金盘置于粗糙 SiO₂ 表面上的 反射谱及 *x-z* 切面电场模
- Fig. 11 The reflection spectrum of rounded gold plate placed on the rough surface of SiO_2 and x-z sectional field mode

5 结 语

本文设计并优化了一个简单纳米颗粒/间隔 层/反射层传感结构,在700 nm 左右产生了一个 很窄基于等离激元晶格模式及 F-P 共同作用的 共振现象,同时研究了其传感灵敏度.在进一步研 究中考虑了入射角度、金盘形状和材料交界面粗 糙度3种误差.对传感结构进行了性能分析,结果 表明结构在形貌参数与激发条件改变时均具有很 高的灵敏度.与传统 LSPR 传感相比,该结构大幅 度提升了灵敏度和品质因数,其灵敏度达到了 500 nm/RIU,品质因数高达 625.该结构在可见

光区域与大部分传感相比有着较高的品质因数. 在后续考虑大部分误差的情况下,该结构依然有 着较高的灵敏度和品质因数.周期性等离激元纳 米颗粒结构的研究已经很广泛,由于周期性所导 致的光栅衍射效应会产生非常尖锐的峰,一般来 说,这种周期性的衍射峰只与颗粒的周期有关,对 周围环境的折射率响应很小,因此到目前为止很 少有人直接用周期性光栅结构所产生的尖锐峰来 做传感.而在此工作中,由于增加了 F-P 干涉结 构,周期性晶格结构会与 F-P 结构发生干涉作 用,周期性结构的共振峰将在 F-P 共振峰附近由 于杂化作用发生弯曲,即具有位移.而等离激元纳 米金盘与间隔层表面所形成的超构表面与反射表 面之间有效的 F-P 腔体长度将受到等离激元共 振峰的调制,从而改变其有效腔长以及 F-P 共振 峰位.由此 F-P 共振峰会改变晶格峰位的弯曲. 当等离激元共振峰由于周围介质折射率的改变而 发生移动时,将会最终改变晶格尖锐峰的位置,可 以被用于传感.由于光栅效应,尖锐峰的线宽可以 在1 nm以下,从而产生极高的品质因数.作为等 离激元传感结构,这么高的品质因数从未被报道 过.这个工作可为局域表面等离激元传感设计提 供理论指导,为实验样品加工提供参考.

参考文献:

 [1] 方蔚瑞.表面等离子体的研究:从金属纳米线波导 到针尖增强拉曼散射[D].北京:中国科学院大 学,2011.
 FANG Yurui. Properties of surface plasmons:

From metal nano-wire waveguide to tip-enhanced Raman scattering [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2011. (in Chinese)

- [2] 彭 伟,李 虹,张信普,等.多层聚合物膜系高 灵敏度表面等离子体共振传感理论研究[J].大连 理工大学学报,2013,53(2):157-161.
 PENG Wei, LI Hong, ZHANG Xinpu, et al. Theoretical investigation of high sensitivity surface plasmon resonance sensing based on multilayer polymeric structure [J]. Journal of Dalian University of Technology, 2013, 53(2): 157-161. (in Chinese)
- [3] AHN H, SONG H, CHOI J R, et al. A localized surface plasmon resonance sensor using double-metal-complex nanostructures and a review of recent approaches [J]. Sensors (Switzerland), 2017, 18(1): 98.

- [4] OUMEKLOUL Z, LAHLALI S, MIR A, et al. Evolution of LSPR of gold nanowire chain embedded in dielectric multilayers [J]. Optical Materials, 2018, 86: 343-351.
- [5] EBBESEN T W, LEZEC H J, GHAEMI H F, et al. Extraordinary optical transmission through subwavelength hole arrays [J]. Nature, 1998, 391: 667-669.
- [6] AHMAD I A, KIM H K, DEVECI S, et al. Non-isothermal crystallisation kinetics of carbon black-graphene-based multimodal-polyethylene nanocomposites [J]. Nanomaterials, 2019, 9(1): 110-119.
- [7] MICCO A, RICCIARDI A, PISCO M, et al. Optical fiber tip templating using direct focused ion beam milling [J]. Scientific Reports, 2015, 5: 15935.
- [8] AUGUIÉ B, BENDAÑA X M, BARNES W L, et al. Diffractive arrays of gold nanoparticles near an interface: Critical role of the substrate [J].
 Physical Review B, 2010, 82(15): 155447.
- [9] SANDERS M, LIN Yongbin, WEI Jianjun, et al. An enhanced LSPR fiber-optic nanoprobe for ultrasensitive detection of protein biomarkers [J].
 Biosensors and Bioelectronics, 2014, 61: 95-101.
- [10] CHANG K H, CHENG J S, LU T W, et al. Engineering surface lattice resonance of elliptical gold nanodisk array for enhanced strain sensing [J]. Optics Express, 2018, 26(25): 33215-33225.

- [11] AUGUIÉ B, BARNES W L. Collective resonances in gold nanoparticle arrays [J]. Physical Review Letters, 2008, 101(14): 143902.
- [12] LIN Yongbin, ZOU Yang, LINDQUIST R G. A reflection-based localized surface plasmon resonance fiber-optic probe for biochemical sensing [J].
 Biomedical Optics Express, 2011, 2(3): 478-484.
- [13] LIN Yongbin, ZOU Yang, MO Yuanyao, et al. Ebeam patterned gold nanodot arrays on optical fiber tips for localized surface plasmon resonance biochemical sensing [J]. Sensors (Switzerland), 2010, 10(10): 9397-9406.
- [14] LEE S W, LEE K S, AHN J, et al. Highly sensitive biosensing using arrays of plasmonic Au nanodisks realized by nanoimprint lithography [J]. ACS Nano, 2011, 5(2): 897-904.
- [15] WANG Qi, WANG Lei. Lab-on-fiber: Plasmonic nano-arrays for sensing [J]. Nanoscale, 2020, 12(14): 7485-7499.
- [16] KIM H M, UH M, JEONG D H, et al. Localized surface plasmon resonance biosensor using nanopatterned gold particles on the surface of an optical fiber [J]. Sensors and Actuators, B: Chemical, 2019, 280: 183-191.
- [17] KAYE S, ZENG Z, SANDERS M, et al. Labelfree detection of DNA hybridization with a compact LSPR-based fiber-optic sensor [J]. The Analyst, 2017, 142(11): 1974-1981.

Design of ultra-sensitive sensor based on nanoparticle array and Fabry-Pérot interference structure

QU Linhong, FANG Yurui*

(School of Physics, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Plasmon sensors are mainly based on surface plasmon polaritons (SPPs) and localized surface plasmon resonances (LSPR). However, sensing based on SPPs needs the accurate incident angle and the cooperation of kinds of optical components; and sensing based on LSPR has discontented sensitivity and figure of merit (FOM) because of the large resonance peak width. A reflective index sensor based on nanoparticle / gap / reflective film structure is designed, which has ultrahigh sensitivity and FOM. Benefit on the interaction of plasmonic lattice, LSPR and Fabry-Pérot, there is a very narrow resonance peak on the reflection spectrum, whose sensitivity reaches 500 nm/RIU and the FOM reaches 625. Additionally, the sensor works very well under different structures and excitation parameters. The result can be a helpful reference for designing high sensitive plasmonic sensors.

Key words: surface plasmons; Fabry-Pérot interference; figure of merit (FOM); ultra-sensitive sensing