

表面等离激元纳米阵列结构传感器的集成化和小型化研究*

梁瑜章 徐挺[†]

(南京大学固体微结构物理国家重点实验室 现代工程与应用科学学院 南京 210093)

Integrated miniature plasmonic nanostructure sensors

LIANG Yu-Zhang XU Ting[†]

(College of Engineering and Applied Science, National Laboratory of solid state Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

2018-09-19收到

[†] email: xuting@nju.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20190104

摘要 表面等离激元由于其异常的光学特性在高灵敏度传感领域有着广泛的应用前景。然而,传统棱镜式表面等离激元传感器由于庞大的体积和昂贵的成本限制了其进一步发展。表面等离激元金属纳米阵列结构传感器的出现为实现低成本、小型化和集成化的表面等离激元传感器提供了一条有效的解决途径。文章首先总结了表面等离激元纳米阵列结构传感器的发展现状和应用优势,然后主要介绍了近期作者课题组在表面等离激元传感器小型化、集成化、低成本方面的一些工作。这些工作对推动表面等离激元传感理论的发展,实现金属纳米阵列传感技术器件化具有较为重要的现实意义。

关键词 表面等离激元, 纳米阵列结构, 光学传感器, 光学集成器件, 生化传感

Abstract Surface plasmon polaritons (SPPs) have extensive application prospects in high-sensitivity biosensing because of their extraordinary optical properties. However, the large size and cost of prism-based plasmonic sensors limit their commercial applications. Fortunately, the emergence of metallic nanostructured sensors has provided an effective approach to realize low-cost and highly integrated plasmonic sensors. In this review, we first assess the current status and advantages of plasmonic nanostructured sensors, then focus on our group's recent research on their miniaturization, integration, and fabrication cost reduction. Our work is of significance for the development of both plasmonic sensing theory and nanostructured sensing technology.

Keywords surface plasmon, nanoarray structure, optical sensor, optical integrated devices, biochemical sensing

1 引言

随着信息时代的到来,人们单靠自身的感觉器官从外界获取信息、发现自然现象和规律是远

远不够的。为了适应各种需求,传感检测技术已经成为日常生产和生活中最为广泛和最为重要的信息获取手段。表面等离激元传感技术,作为一种从20世纪90年代发展起来的新型光学检测技术,已经为环境检测、健康监测、生化分析等领域注入了新的活力,尤其在促进生命科学、化学

* 国家自然科学基金(批准号: 61705100, 61575092, 11774163)资助项目

和材料等学科的发展方面有着广泛的应用前景。

2 表面等离子激元传感器

2.1 基本概念和分类

表面等离子激元^[1, 2]是一种表面波,其本质是金属与介质分界面上光与自由电子之间相互作用而引起的电磁振荡,具有短波长、近场增强、表面局域等特性。人们利用表面等离子激元的局部电磁场对周围介质敏感的特性建立了表面等离子激元传感技术。目前基于该技术发展起来的光学检测技术,已经成为定性测量生物分子相互作用的重要手段。与传统的生物检测技术相比,表面等离子激元生化传感器主要具有以下优点^[3]:(1)样品无需标记;(2)灵敏度高、背景干扰小;(3)实时监测生物分子之间反应的动态过程;(4)待测物无需纯化。

表面等离子激元主要分为两类:传播型表面等离子激元和局域型表面等离子激元。传播型表面等离子激元通常利用棱镜结构上的贵金属薄层来激发,基于这种激发方式制备的表面等离子共振传感器同时具有较高的灵敏度和较好的稳定性,已经实现了商业化并在医疗诊断和药物筛选等方面得到了初步的应用(图1(a))。然而,由于棱镜结构的存在,该系统的搭建通常需要价格昂贵且体积庞大的精密光学仪器,很难做到小型化、便携式和远程操控,另外表面电磁场较大的趋附深度限制其对一些生物小分子的检测^[4]。近些年,为了实现传感器的低成本、小型化和集成化,基于纳米结构的局域表面等离子激元传感器的设计和应用受到越来越多的关注。

2.2 纳米阵列传感器的优势

相比于棱镜式表面等离子激元传感器,金属纳米阵列结构表面等离子激元传感器由于其特征尺寸接近或小于光波长,因此展现了一系列特殊的光学

性能^[5, 6],在此基础上研制出的传感器件展现出了很多优势^[7]:(1)纳米阵列结构不需要额外的耦合结构,可以直接激发结构中的表面等离子激元模式,更易于结构的小型化和集成化(图1(b));(2)检测范围更宽和线性度更好;(3)结构设计更加自由化,传感机制更加灵活多样化;(4)金属纳米阵列结构同时也与现有的成像器件和微流控相兼容,这为多路复用、高通量的生物传感器设计提供了可能;(5)克服了棱镜式表面等离子激元传感器检测生物小分子灵敏度低的缺陷,有效地扩大了表面等离子激元生物传感器的应用范围;(6)适用的光谱范围更广,金属纳米阵列传感器设计的光谱范围可以从可见光扩展到近红外、中远红外甚至到太赫兹频段。目前金属纳米阵列结构传感器得到了广泛的研究,正在从光学性质的研究向功能器件研究方向迈进,并渗透到不同学科,带动许多交叉学科的融合。在未来,基于金属纳米阵列的光学检测技术将在医疗诊断、药物发现、病原体检测、食品检测、环境检测、生物反恐和国家安全防御等方面发挥重要作用。

2.3 纳米阵列传感器的研究现状和存在的问题

表面等离子激元纳米阵列传感器的性能主要由折射率灵敏度、表面灵敏度、品质因数和检测极限等因素所决定,然而这些性能的提高又与纳米结构的尺寸、形貌和材料参数等息息相关。因此,弄清楚纳米结构的形貌和尺寸对电磁场模式

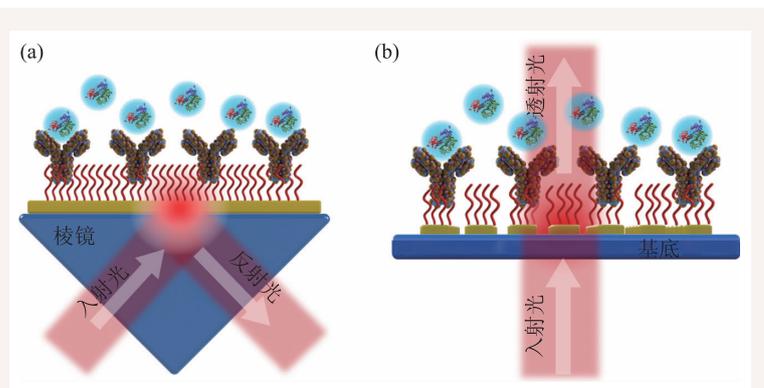


图1 (a)棱镜式表面等离子激元传感器;(b)基于纳米结构的局域表面等离子激元传感器

之间的耦合作用的影响成为传感器设计的主要内容^[5-7]。为了提高传感器的性能和实现传感器小型化和集成化,人们基于表面等离子激元纳米阵列结构做了大量的研究。例如,研究人员基于三层金属盘/介质/金属的纳米阵列结构设计的传感器折射率灵敏度大约400 nm/RIU左右^[8, 9],这种结构存在辐射损耗较大导致谐振谱较宽的问题,这极大降低了结构的光学检测性能。

为了进一步减小以上结构的辐射损失,获得窄线形,研究人员提出了两种可行的方案。第一种方案,利用纳米结构中等离子模式之间的耦合形成Fano共振和电磁感应透明效应^[6],利用非辐射暗模窄带的特性来提高传感器的品质因数和探测性能。例如,基于Fano效应提出的非对称金属环和金属盘的嵌套结构^[10-12]、金属纳米孔阵列^[13, 14]和基于电磁场感应透明效应的“石门型”孔阵列^[15]等等。第二种方案与第一种方案最大的不同是基于空间光的斜入射。例如,研究人员发现通过优化入射光的角度,倒置金字塔纳米阵列结构^[16]和纳米“蘑菇”阵列^[17],共振模式的带宽小于10 nm,这极大提高了共振模式的品质因数,同时他们利用生物分子间的相互作用再次验证了传感器的性能。

值得注意的是,近期人们将双曲色散人工超材料纳米结构应用到传感领域。例如,研究人员将金属纳米线阵列集成在棱镜耦合系统中^[18]和利用金属介质多层膜结构集成在纳米孔阵列系统中^[19],得到超过30000 nm/RIU的折射率灵敏度,但这两种结构的共振耦合模式同样都是在非正入

射的情况下才能激发。另外,多种新型非线性材料如石墨烯、碳纳米管、磁性材料等也被用来提高金属纳米阵列结构的传感性能^[20, 21]。国内也有很多单位和研究人员开展了相关研究。例如,武汉大学徐红星课题组利用模式杂化理论解释了介质基底上银纳米方块的Fano共振,通过该物理模式可以进一步优化纳米结构的传感灵敏度^[22];中山大学金崇君课题组提出了一种纳米“蘑菇”超构材料阵列,通过Wood异常与局域表面等离子激元之间的Fano共振,实现了高灵敏度的体折射率探测和生化传感^[17];哈尔滨工业大学姜永远课题组基于Fano共振效应提出了双周期的金属纳米盘阵列。在理论设计的基础上,利用电子束曝光技术开展了实验研究,并且在理论上给出了该结构好的传感性能^[23];南京师范大学王鸣课题组利用纳米球压印技术设计和制备了大面积的金属纳米环阵列,并在实验上验证了结构的传感性能^[24]。相比于国外,国内课题组对于表面等离子激元纳米阵列生化传感器的研究相对较少。

3 集成化、小型化纳米阵列结构传感器

3.1 金属纳米环阵列传感器

我们课题组长期致力于表面等离子激元纳米阵列结构的光场和光谱调控方面的研究并积累了一些成果^[25-28]。近期,我们在表面等离子激元纳米结构生化传感器的集成化和小型化方面取得了一些进展。通过将纳米盘和纳米孔结构在空间叠加构建出新型的金属纳米环结构,如图2(a)所示。该结构存在两个共振最小值 λ_1 和 λ_2 ,这两个共振模式不仅满足窄带的特征(理论半峰宽7 nm),而且具有高的峰值对比度(达到0.7),如图2(b)所示。该结构克服了已有纳米结构传感器存在的宽带宽和低峰值对比

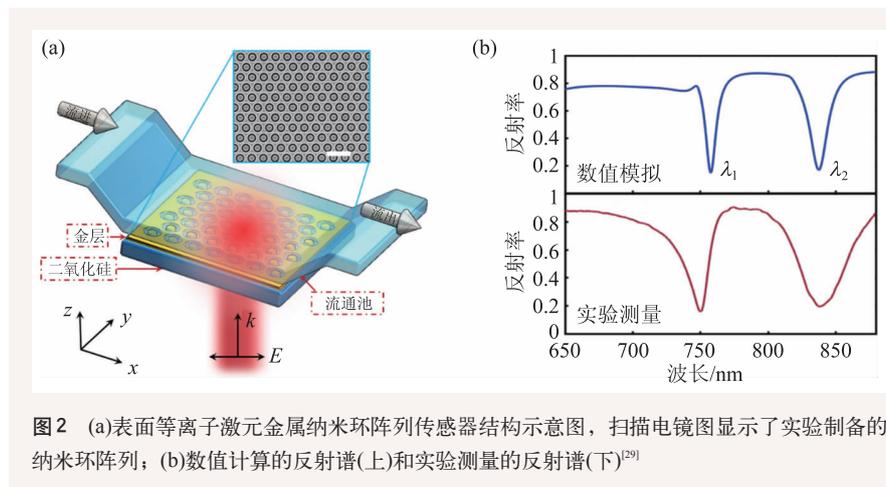


图2 (a)表面等离子激元金属纳米环阵列传感器结构示意图,扫描电镜图显示了实验制备的纳米环阵列;(b)数值计算的反射谱(上)和实验测量的反射谱(下)^[29]

度的问题。

为了使用模式耦合理论定性解释金属纳米环阵列的两个共振模式的物理机制,我们首先计算了纳米环、纳米孔和纳米盘的上下表面分别在两个共振模式下的面内电荷分布(图3)。从图中可以清晰地看到:金属纳米环阵列的电磁场分布正好是纳米孔和纳米盘结构的面内偶极子模式在自由空间的叠加。对于共振模式 λ_1 ,纳米孔和纳米盘结构上表面的偶极子模式方向相反,这种反向平行的偶极子相互作用不仅减小了纳米环阵列的总偶极矩而且还降低了它的辐射损耗。因此,金属纳米环阵列通过反平行偶极子模式将入射光局域在结构的上表面,形成亚辐射的等离子模式。由于亚辐射等离子模式具有更强的近场局域性,导致在 λ_1 处窄带吸收峰的形成。

然而,在相同的共振位置处,平行偶极子模式在金属纳米环结构的下表面形成。平行偶极子模式使结构总偶极矩和辐射损失增加。但与上表面相比,金属纳米环阵列的下表面光强弱很多。因此,在共振模式 λ_1 处,结构上表面增强的电磁场对于外界环境的改变非常敏感,能被用于传感检测。共振模式 λ_2 的偶极模式相互作用与共振模式 λ_1 正好相反:结构上表面平行偶极子模式和结构下表面反平行偶

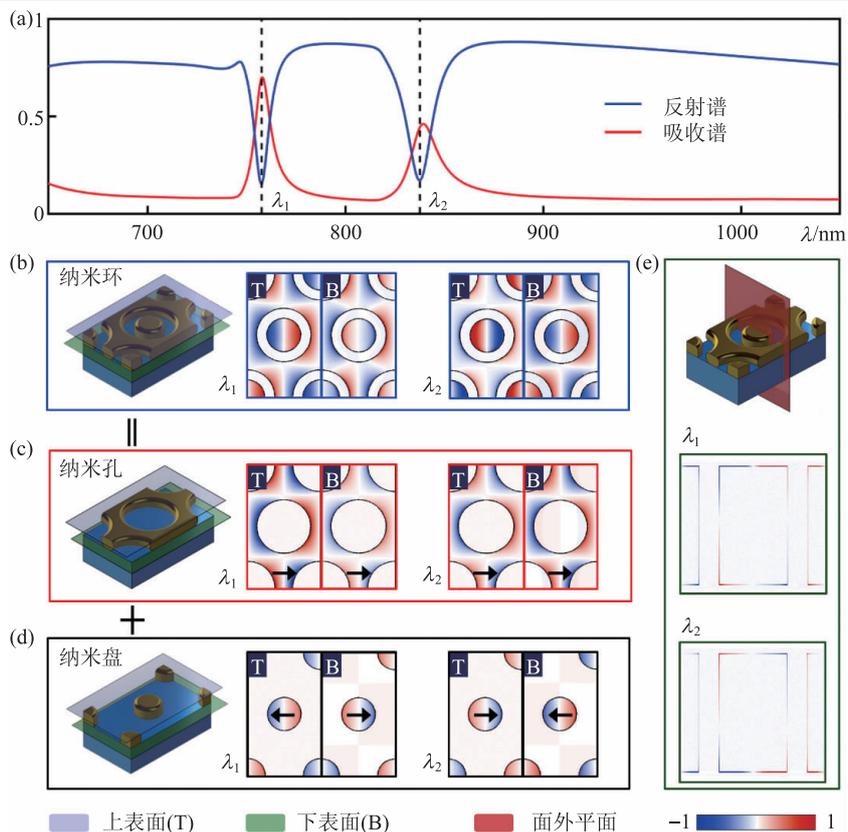


图3 (a)金属纳米环阵列数值计算的反射谱和吸收谱;数值计算的(b)纳米环、(c)纳米孔和(d)纳米盘在共振模式 λ_1 和 λ_2 处上表面和下表面内电子分布;(e)数值计算的金属纳米环阵列在共振模式 λ_1 和 λ_2 处外面外电子分布^[29]

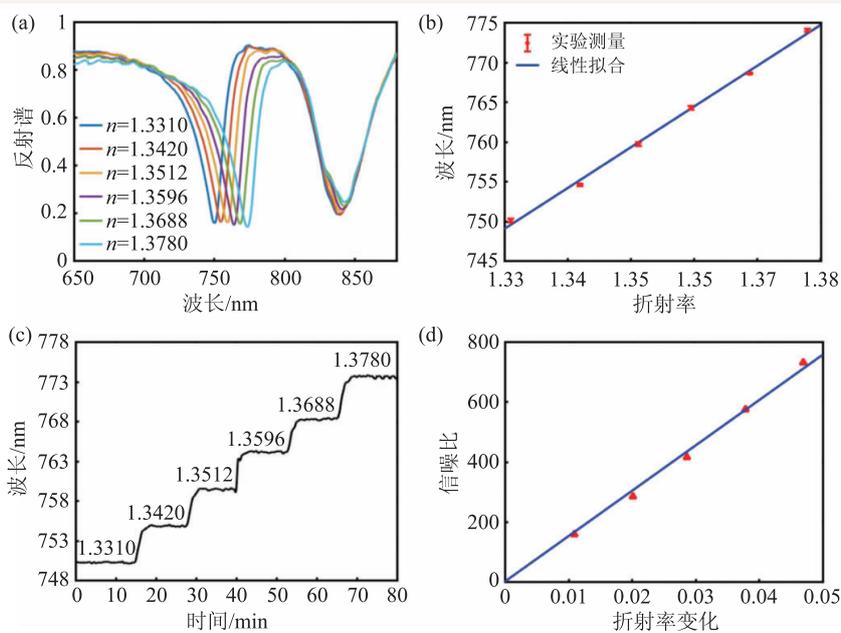


图4 (a)不同浓度的氯化钠溶液下金纳米环阵列的实验反射谱;(b)共振模式 λ_1 的波长位置与溶液折射率之间的线性关系;(c)在不同浓度的氯化钠溶液下共振模式 λ_1 的波长随时间实时响应;(d)信噪比与溶液折射率变化量之间的关系^[29]

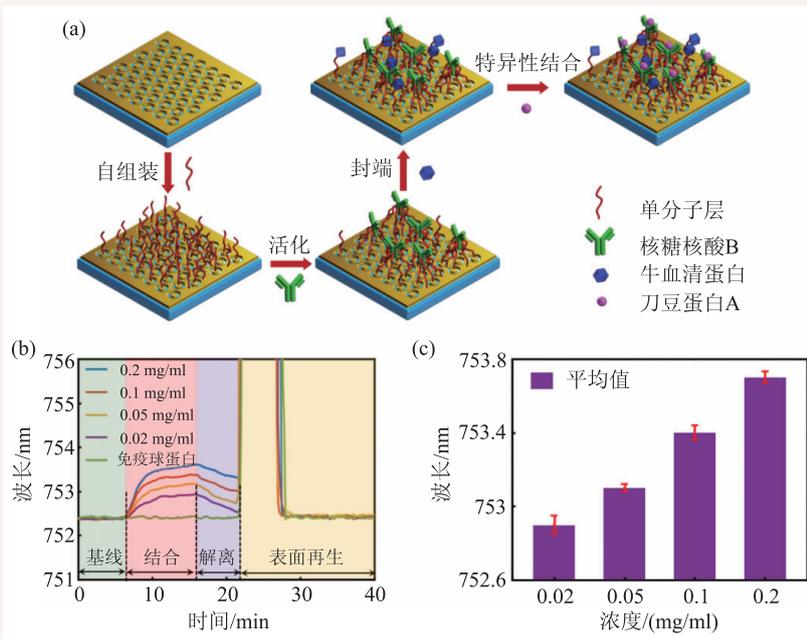


图5 (a)刀豆蛋白A和核糖核酸B特异性检测的实验流程图；(b)金纳米环阵列传感器对不同浓度刀豆蛋白A的实时响应；(c)不同浓度的刀豆蛋白A下共振模式 λ_1 最大的波长位置^[29]

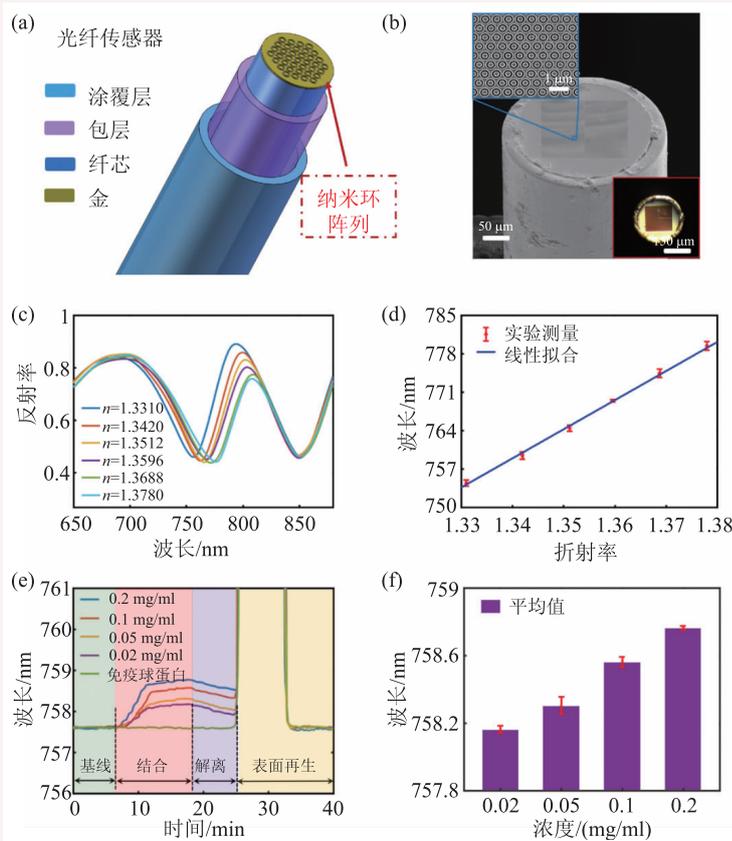


图6 基于金纳米环阵列光纤传感器的(a)结构示意图和(b)实物图；(c)和(d)是折射率灵敏度的实验结果；(e)和(f)是生物分子检测的实验结果^[29]

极子模式，因此在共振模式 λ_2 处电磁场能量主要局域在结构的下表面。因为金属纳米环阵列的下表面是玻璃基底，并不与液体微流道连通，所以共振模式 λ_2 不能被用于传感检测，但可以作为共振模式 λ_1 传感检测的自参考通道。另外我们还计算了金属纳米环阵列在两个共振模式处的面外电子分布(图3(e))。在共振波长处，我们能清晰地看到纳米孔(或者纳米盘)结构的电子分布呈现面外偶极子模式和四偶极子的相互耦合作用形成反对称线性的类Fano共振。此外，与纳米孔和纳米盘结构相比，在共振模式处金属纳米环结构上表面的光吸收和近场强度要强的多，这两个特性将有益于传感检测。

在研究金纳米环阵列的传感性能之前，首先需要将聚二甲基硅氧烷流通池组装在传感芯片(图2(a))。我们通过研究金属纳米环阵列的共振波长在不同浓度氯化钠溶液下的响应，获得表征传感器性能的两个重要指标：折射率灵敏度和分辨率。如图4(a)所示，随着溶液折射率的增加，共振模式 λ_1 出现明显的红移，然而共振模式 λ_2 的波长几乎没有发生明显的变化。实验结果测得共振模式 λ_1 的折射率灵敏度和品质因数分别为513 nm/RIU和35 RIU⁻¹(图4(b))。根据图4(c)中在不同浓度的氯化钠溶液下共振模式 λ_1 的波长随时间实时响应的曲线，得出金纳米环阵列的折射率分辨率为 1.3219×10^{-4} RIU。

为了展示金纳米环阵列对生物分

子的检测能力, 我们通过固定在传感芯片上核糖核酸酶B分子检测了不同浓度的刀豆蛋白A分子(图5(a))。由于刀豆蛋白A与核糖核酸B之间的特异性相互作用, 随着待测蛋白分子浓度的增加, 共振模式 λ 的波长红移量增加(图5(b))。另外, 结果显示我们设计的金纳米环阵列对刀豆蛋白的检测极限为45 nm。这进一步显示金纳米环阵列可以作为一个高性能的传感平台用于无标记生物分子检测。

以上金纳米环阵列被制备在石英玻璃基底上, 它们的性能测试依赖于体积庞大光学显微镜系统, 该测试系统极大限制了纳米结构传感器的实际应用。因此, 微型化、便携式、点式和远程表面等离子体纳米结构传感器成为实际应用的理想目标。由于金纳米环结构具有简单的测试原理和光学性质对偏振不敏感特性, 我们利用聚焦离子束将金纳米环制备到光纤端面上, 进一步实现表面等离激元金纳米环阵列传感器的小型化和集成化(图6(a), (b))。光纤的使用不仅大幅度简化了测试光路而且还降低实验成本。同样我们测试了制备的光纤传感器的传感器性能, 包括折射率灵敏度和生物分子检测(图6(c—f))。结果显示, 基于金纳米环阵列的光纤传感器的传感性能与玻璃基底上的传感器性能基本一致。

3.2 金属膜增强的纳米环阵列传感器

在以上工作的基础上, 我们还研究了金属膜对纳米环阵列中的共振耦合模式的增强。由于纳米环底部金属膜的存在, 该结构存在两个共振模式, 分别对应于局域等离激元模式和传播等离激元模式。我们利用两个偶极模式之间的平行耦合和反平行耦合解释了两

个共振模式出现的物理机制。为了保证该结构的精确度, 我们在单晶金膜上加工制备出该结构(图7)。从体折射率灵敏度和表面灵敏度两个方面系统研究了两个共振模式的传感性能, 研究发现传播等离激元模式的体折射率灵敏度高于局域模式, 然而局域模式的表面灵敏度要高于传播模式。根据以上发现, 我们可根据共振耦合模式的趋肤深度的长短找到最优的生物分子检测方法。另外, 两个具有不同传感机制的共振模式同时出现在同一基底中, 因此该结构可以同时对不同大小的生物分子进行最优检测。

3.3 低成本、小型化的纳米阵列传感器

在上面的两个工作中, 我们主要采用“自上而下”纳米加工工艺实现纳米结构的制备, 该制

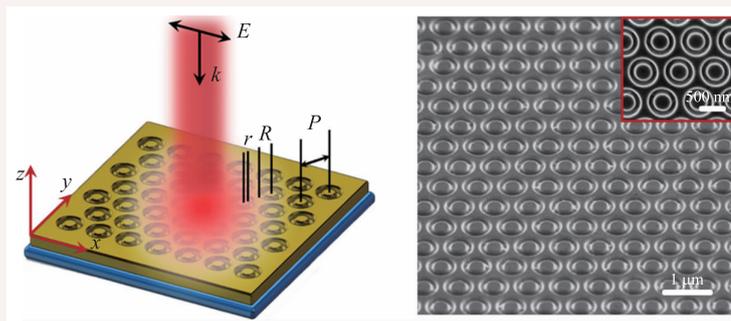


图7 用于研究金属膜对纳米环阵列中的共振耦合模式的增强的结构示意图和扫描电镜图^[30]

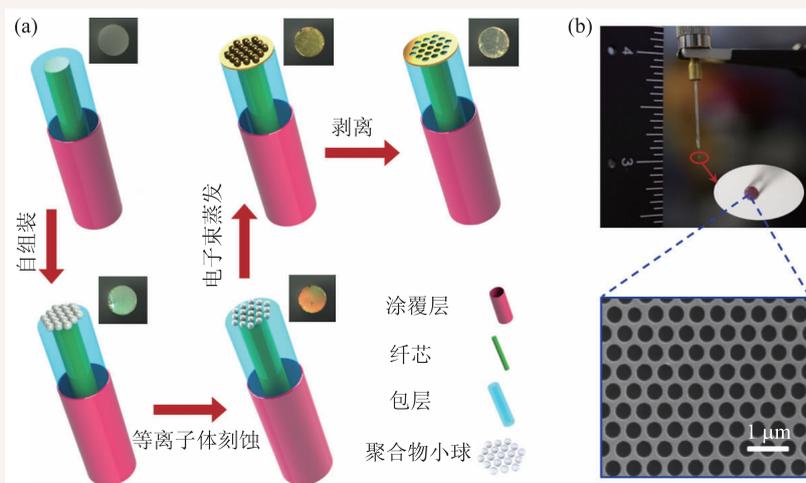


图8 (a)基于金纳米孔阵列的光纤传感器“自上而下”的实验制备流程, 插图显示了每个实验步骤下的光纤探头; (b)光纤传感器的实物图和扫描电镜图

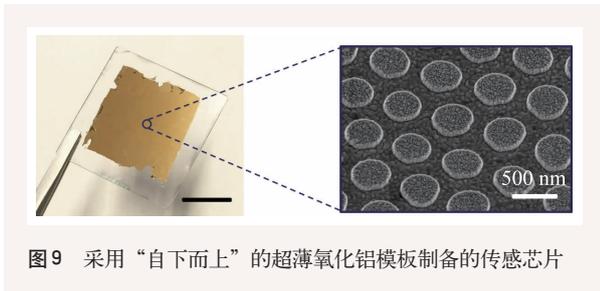


图9 采用“自下而上”的超薄氧化铝模板制备的传感芯片

备工艺在纳米结构加工方面本身具有很多不足,如需要昂贵的仪器、耗时和产量低。为了克服以上这些不足,我们以“自下而上”聚合物纳米小球压印技术将金纳米孔阵列集成在多模光纤的端面上,该方法不仅降低了纳米结构光纤传感器实验制备的成本,还大幅度提高传感器制备的产量。制备的工艺流程和传感探头的实物图,如图8所示。

此外,入射光角度可以实现对金属纳米结构光谱性质的调控,同样影响其传感性能。但该调控方式常常受限于纳米结构的小尺寸面积。为了克服这一难题,最近我们采用“自下而上”的超

薄氧化铝模板实现了反射式金属纳米盘阵列表面等离子超表面,利用该方法制备的传感芯片的面积大于 4 cm^2 (图9)。由于该传感芯片的大面积尺寸,我们系统研究了该传感芯片角度依赖的传感性质。结果发现,入射光角度能作为一种简单方法优化结构的传感性能。

4 展望

综上主要回顾了近年来在表面等离子激元金属纳米结构传感器设计、制备、测试等方面取得的一些阶段性研究成果,这些工作为发展低成本、便携式、小型化表面等离子激元体传感系统奠定了理论与实验基础。当然,以上传感器要想在生物和医疗领域得到真正应用,还有很多问题需要解决。不过,我们相信随着该研究领域的不断发展,更加实用化、性能优异的表面等离子激元传感器件将被开发出来,实现该类传感器的大规模普及性应用。

参考文献

- [1] Maier S A. Plasmonics: fundamentals and applications. New York: Springer, 2007
- [2] Raether H. Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings. Berlin: Springer-Verlag, 1988
- [3] Cunningham A J. Introduction to bioanalytical sensors. New York: John Wiley, 1998
- [4] Roh S, Chung T, Lee B. Sensors 2011, 11: 1565
- [5] Anker J N, Hall W P, Lyandres O *et al.* Nat. Mater., 2008, 7: 442
- [6] Luk'yanchuk B, Zheludev N I, Maier S A *et al.* Nat. Mater., 2010, 9: 707
- [7] Lal S, Link S, Halas N J. Nat. Photon., 2007, 1: 641
- [8] Liu N, Mesch M, Weiss T *et al.* Nano Lett., 2010, 10: 2342
- [9] Cattoni A, Ghenuche P, Haghiri-Gosnet A M *et al.* Nano Lett., 2011, 11: 3557
- [10] Sonnefraud Y, Verellen N, Sobhani H *et al.* ACS Nano, 2010, 4: 1664
- [11] Hao F, Nordlander P, Sonnefraud Y *et al.* ACS Nano, 2009, 3: 643
- [12] Cetin A E, Altug H. ACS Nano, 2012, 6: 9989
- [13] Escobedo C. Lab Chip, 2013, 13: 2445
- [14] Cetin A E, Etezadi D, Galarreta B C *et al.* ACS Photonics, 2015, 2: 1167
- [15] Liu N, Weiss T, Mesch M *et al.* Nano Lett., 2010, 10: 1103
- [16] Gao H, Yang J C, Lin J Y *et al.* Nano Lett., 2010, 10: 2549
- [17] Shen Y, Zhou J, Liu T *et al.* Nat. Commun., 2013, 4: 2381
- [18] Kabashin A V, Evans P, Pastkovsky S *et al.* Nat. Mater., 2009, 8: 867
- [19] Sreekanth K V, Alapan Y, ElKabbash M *et al.* Nat. Mater., 2016, 15: 621
- [20] Caballero B, Garcia-Martin A, Cuevas J C. ACS Photonics, 2016, 3: 203
- [21] Guo Q, Zhu H, Liu F *et al.* ACS Photonics, 2014, 1: 221
- [22] Zhang S, Bao K, Halas N J *et al.* Nano Lett., 2011, 11: 1657
- [23] Zhao W, Jiang Y. Optics Letters, 2015, 40: 93
- [24] Ni H, Wang M, Shen T *et al.* ACS Nano, 2015, 9: 1913
- [25] Xu T, Amit A, Maxim A *et al.* Nature, 2013, 497: 470
- [26] Xu T, Wu Y K, Luo X *et al.* Nat. Commun., 2010, 1: 59
- [27] Xu T, Lezec H J. Nat. Commun., 2014, 5: 4141
- [28] Xu T, Walter E C, Agrawal A *et al.* Nat. Commun., 2016, 7: 10479
- [29] Liang Y, Zhang H, Zhu W *et al.* ACS Sensors, 2017, 2: 1796
- [30] Liang Y, Li L, Lu M *et al.* Nanoscale, 2018, 10: 548