

文章编号: 1001-3806(2018)03-0357-05

## 基于 SPR 光谱分析的液体折射率计

邹璐<sup>1,2</sup>, 李慧明<sup>1,2</sup>, 菅傲群<sup>1,2\*</sup>, 王雷阳<sup>1,2</sup>

(1. 太原理工大学 微纳系统研究中心, 太原 030024; 2. 太原理工大学 新型传感器与智能控制教育部和山西省重点实验室, 太原 030024)

**摘要:** 为了更好地测量液体折射率, 提出了一种基于表面等离子共振波长测量液体折射率的方法, 采用 Kretschman 结构建立了模型, 进行了软件仿真, 并搭建实验平台进行了实验研究, 分析了实验和理论之间的误差来源。结果表明, 当折射率在 1.33RIU ~ 1.36RIU 的范围内变化时, 表面等离子共振吸收峰随液体样品折射率的变化产生了频移, 其灵敏度可达 4808.94nm/RIU。该方法可以准确测量液体的折射率, 且系统结构简单, 具有较高的灵敏度。

**关键词:** 传感器技术; 共振波长; 表面等离子体共振; 灵敏度

中图分类号: TN247

文献标志码: A

doi:10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2018.03.013

## A liquid refractive meter based on surface plasma resonance spectrum analysis

ZOU Lu<sup>1,2</sup>, LI Huiming<sup>1,2</sup>, JIAN Aoqun<sup>1,2</sup>, WANG Leiyang<sup>1,2</sup>

(1. MicroNano System Research Center, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Key Laboratory of Advanced Transducers and Intelligent Control System, Shanxi Province and Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** In order to measure refractive index of liquid more accurately, one method based on surface plasma resonance wavelength was proposed. The model was built by using Kretschman structure and software simulation was carried out. The experimental platform was set up and the experimental research was carried out. The error between experimental and theoretical results was analyzed. The results show that, when the refractive index changes within the range of 1.33RIU ~ 1.36RIU, the absorption peak of surface plasma resonance produces a frequency shift with the change of refractive index of liquid sample. And its sensitivity is up to 4808.94nm/RIU. Refractive index of liquid can be measured accurately with the method and the system has simple structure and high sensitivity.

**Key words:** sensor technique; resonant wavelength; surface plasma resonance; sensitivity

### 引言

折射率是分析物质信息的重要参考依据, 研究结果表明, 介质溶质的细小变化可以通过检测其折射率改变来精确反应<sup>[1]</sup>。在诸多领域, 如: 化学食品检测、污水处理检测、空气指数检测等, 待检测样品通常为低

浓度介质, 折射率检测法能有效分析介质的各项参量指标<sup>[2-3]</sup>。对比目前成熟的折射率检测法, 如布喇格光纤法<sup>[4]</sup>和阿贝折射率法<sup>[5]</sup>, 表面等离子共振 (surface plasmon resonance, SPR) 技术凭借其免标记、无污染、高分辨率等优势, 在食品、医药、环境等多个重要领域有更加广泛的应用前景<sup>[6-7]</sup>。

本文中采用 KRETSCHEMAN<sup>[8]</sup> 提出的结构激发表面等离子体波 (surface plasmon wave, SPW), 首先利用 MATHEMATICA 软件仿真分析, 得到 SPR 光谱吸收峰与液体介质折射率之间对应关系, 同时进行了灵敏度的标定。在此基础上, 设计并搭建溶液折射率测试系统, 得到了较理想的反射光谱曲线及灵敏度变化曲线, 进一步验证了理论的正确性。在此基础上, 本文中设计了一套基于 SPR 原理检测液体折射率的传感系统, 该系统结构简单、价格低廉, 并且具有较高的灵敏度。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (61501316; 61471255; 61474079; 51505324; 51622507); 山西省基础研究青年基金资助项目 (2015021092); 山西省归国留学基金资助项目 (2015-047); 国家高技术研究发展计划资助项目 (2015AA042601); 山西省优秀人才技术创新基金资助项目 (201605D211027)

作者简介: 邹璐 (1991-), 男, 硕士研究生, 现主要从事微纳光学应用及其研究。

\* 通讯联系人。E-mail: jianaquan@tyut.edu.cn

收稿日期: 2017-05-15; 收到修改稿日期: 2017-08-09

## 1 SPR 传感器技术原理与仿真

### 1.1 SPR 传感技术原理

入射光在光学棱镜的底面发生全反射时,绝大部分光波会通过其底面以反射光形式发出,但存在小部分光波透射到金属薄膜,称之为倏逝波。在金属薄膜足够薄的条件下,透射光可透过金属薄膜抵达待测液体层和金属薄膜的交界处。当  $x$  轴方向倏逝波波矢  $K_x$  与水平方向 SPW 波矢  $K_{SPW}$  相匹配 ( $K_x = K_{SPW}$ ) 时<sup>[9-11]</sup>,产生 SPR 现象。

$$K_x = |K_x| = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_0(\lambda)} \sin\theta_{SPR} \quad (1)$$

$$K_{SPW} = |K_{SPW}| = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1(\lambda)\epsilon_2(\lambda)}{\epsilon_1(\lambda) + \epsilon_2(\lambda)}} \quad (2)$$

$$K_x = K_{SPW} \quad (3)$$

式中,  $\theta_{SPR}$  为入射角,  $\omega$  为光角频率,  $c$  为真空中的光速,  $\epsilon_0(\lambda)$ ,  $\epsilon_1(\lambda)$ ,  $\epsilon_2(\lambda)$  分别为光学棱镜、金属薄膜、待测液体的介电常数。此时倏逝波与 SPW 波产生谐振,会存在部分光子能量耦合到 SPW 波,反射光能量锐减,检测反射光谱曲线出现吸收峰,峰值处对应的波长即为共振波长。

### 1.2 仿真设计与仿真结果分析

在 SPR 常见的激发结构中,棱镜型结构由于其结构简单、灵敏度高、信号处理方便等优点被广泛应用,其信号检测方法主要有光谱分析<sup>[12]</sup>和角度扫描<sup>[13]</sup>。其中,角度法需要角度振镜、精密转台等运动部件,光路结构复杂且重复性和稳定性受到影响。而 SPR 光谱分析法固定入射角,有效地降低了对高精度实验仪器的需求。此外,光谱分析型传感器灵敏度不会依赖待测样品的特性,更适用于长时间大动态范围的实验<sup>[14-16]</sup>。因此,本文中采用 SPR 光谱分析对液体折射率进行测量。

在实验前期,为了确定入射角、入射光波长及传感器检测范围等一系列参量,利用传输矩阵法进行 MATHEMATICA 软件仿真,研究了 SPR 吸收峰随入射波长和入射角度的变化规律。传输矩阵法作为一种非常重要的光学分析法,通过麦克斯韦方程组和分界面处电磁场连续性条件,用一个 2 维矩阵表示每一层起始和结尾处的电磁场关系,当入射光传输到两种介质的分界面时,能够计算得到光的反射率和透射率。

根据传输矩阵法,当平面入射光从介质层  $\epsilon_0$  输入时,平面入射光的电场矢量  $E_0$  和磁场矢量  $H_0$  与出射光的电场矢量  $E_N$  和磁场矢量  $H_N$  (传输矩阵为多层

( $N+1$ ) 结构) 满足关系式如下:

$$\begin{bmatrix} E_N \\ H_N \end{bmatrix} = M \times \begin{bmatrix} E_0 \\ H_0 \end{bmatrix} \quad (4)$$

传输矩阵  $M$  是该多层系统结构的特征矩阵,并满足以下关系:

$$M = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix} = M_1 \cdots M_{N-1} = \prod_{k=1}^{N-1} \begin{bmatrix} \cos\delta_k & \frac{i\sin\delta_k}{\eta_k} \\ i\eta_k \sin\delta_k & \cos\delta_k \end{bmatrix} \quad (5)$$

式中,  $\delta_k$  为第  $k$  层介质的相位因子,表示光在第  $k$  层介质的光导纳因子,分别满足以下关系:

$$\delta_k = \frac{2\pi d_k}{\lambda} n_k \cos\alpha =$$

$$\frac{2\pi d_k}{\lambda} \sqrt{\epsilon_k - n_0^2 \sin^2\alpha}, (k = 1, 2, \dots, N-1) \quad (6)$$

$$\eta_k = \sqrt{\frac{\epsilon_k - n_0^2 \sin^2\alpha}{\epsilon_k}}, (k = 0, 1, \dots, N) \quad (7)$$

式中,  $d_k$  为第  $k$  层介质的厚度;  $\lambda$  为入射光源的波长;  $\alpha$  为光源入射角度;  $n_0$  为光输入介质层的折射率;  $n_k$  为第  $k$  层介质的折射率,并且满足  $n_k = (\epsilon_k \mu_k)^{1/2}$ , 其中  $\mu_k$  为第  $k$  层介质的磁导率。特别是当第  $k$  层介质为非磁性介质时,  $\mu_k = 1$ , 即  $n_k = \epsilon_k^{1/2}$ 。最后,根据传输矩阵  $M$ , 该多层介质结构在光入射条件下的反射强度为:

$$|r|^2 = \left| \frac{(m_{11} + m_{12}\eta_k)\eta_0 - (\eta_k m_{22} + m_{11})}{(m_{11} + m_{12}\eta_k)\eta_0 + (\eta_k m_{22} + m_{11})} \right|^2 \quad (8)$$

仿真中棱镜折射率  $n_0 = 1.51 \text{ RIU}$ <sup>[17]</sup>, 金膜厚度  $d_k = 50 \text{ nm}$ <sup>[18]</sup>, 入射波长变化范围为  $400 \text{ nm} \sim 1000 \text{ nm}$ , 入射角  $\alpha$  变化范围为  $60^\circ \sim 90^\circ$ , 仿真结果如图 1 所示。分析表明:SPR 存在最佳共振点 ( $\alpha, \lambda$ )。图 1 中

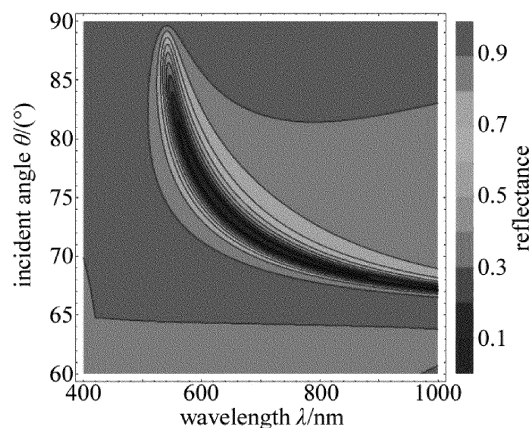


Fig. 1 The variation of SPR reflectance spectra with incident wavelengths and angles

横坐标为入射光波长,纵坐标为入射角度,其中不同色度表示反射光强度除以入射光强度的比值。由图 1 中数据可知,在入射角为  $70^\circ$  的条件下,峰值(反射光比值为 0.1,吸收峰最为明显)位置在波长  $740\text{nm} \sim 760\text{nm}$  处,具有较理想的峰值宽度,以此可以拟定  $70^\circ$  为最佳固定入射角。

通过 MATHEMATICA 模拟波长扫描的信号检测,其中固定入射角度为  $70^\circ$  (最佳入射角),即(6)式中参量  $\alpha = 70^\circ$ ,其它参量与图 1 仿真参量一致,检测输出端的光谱变化。在仿真中,选取 4 组折射率递增的待测液体,其折射率分别为  $n_1 = 1.3328\text{RIU}$ ,  $n_2 = 1.3399\text{RIU}$ ,  $n_3 = 1.3550\text{RIU}$ ,  $n_4 = 1.3602\text{RIU}$ 。模拟输入光波长从  $400\text{nm} \sim 1000\text{nm}$ ,步长为  $1\text{nm}$ ,得到 SPR 的反射光谱,如图 2a 所示。4 种不同折射率的待测液体,其反射光谱曲线均先呈较平滑的下降趋势,之后陡降至某一最低点(共振波长点)再开始回升。不同折射率的待测液体,其反射光谱中的共振波长不同。随着待测液体折射率从  $1.3328\text{RIU} \sim 1.3602\text{RIU}$  逐渐增加,对应待测液体的共振峰的位置依次向右有非常明显的偏移(红移)。灵敏度作为 SPR 实验最为重要的参考指标之一,分析该 SPR 仿真的灵敏度也具有现实意义<sup>[19-20]</sup>。从图 2a 中对不同折射率下的共振波长进行数据提取,对灵敏度曲线进行二次多项式曲线拟合<sup>[21]</sup>,绘制灵敏度曲线如图 2b 所示。灵敏度拟合公式为  $y = 112899.92 - 169162.24x + 63708.83x^2$ ,可决

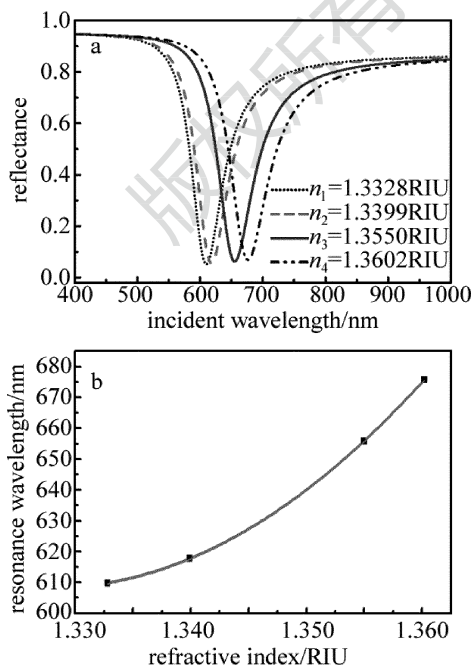


Fig. 2 a—relationship between incident wavelength and reflectance b—relationship between resonance wavelength and refractive index

系数  $R^2 = 0.99998$ 。计算得出传感器的灵敏度可达  $4151.26\text{nm}/\text{RIU}$ 。

## 2 实验设计与结果讨论

### 2.1 设计原理

基于 SPR 光谱分析传感器的实验平台如图 3a 所示。该系统采用宽带光源卤素灯作为系统的激发光源(如图 3b 所示),耦合进多模光纤,通过准直器形成平行光,以  $70^\circ$  的固定入射角经过高折射率( $1.515\text{RIU}$ )棱镜耦合,在厚度为  $50\text{nm}$  金属薄膜表面激发 SPR 现象,部分光波经金属薄膜反射后的平行光从棱镜出射,再通过装载准直器的光纤,由微型光谱仪接收光信号(如图 3c 所示)。通过实时检测反射光谱,比较该信号与入射光谱基信号,得到精准的共振波长值,即可得到样品的折射率与共振波长之间的关系。

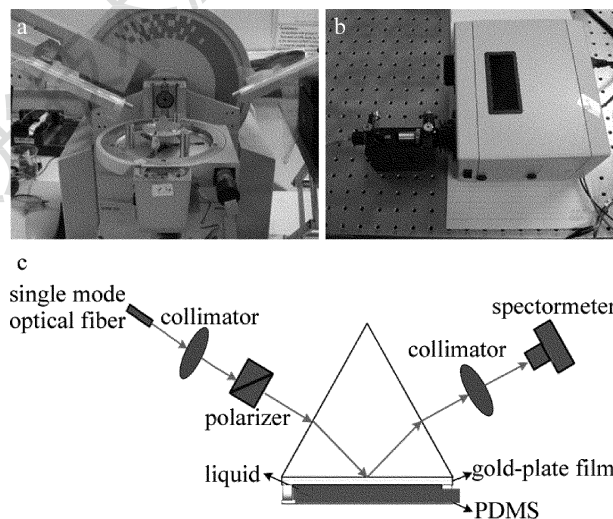


Fig. 3 a—experimental platform based on surface plasmon resonance spectrum b—excitation source of experiment c—experimental schematic based on surface plasmon resonance

实验样品采用不同比例的蒸馏水与酒精混合溶液,之后利用商用折射率计(Reichert AR2000)对混合溶液进行折射率标定,并放于由聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)制成的样品槽中(如图 3c 所示),样品槽中溶液能实现与金属薄膜表面充分接触。在实验过程中,入射光并非直接入射到镀有金膜的棱镜表面,而是首先经过棱镜侧边折射后,再以全反角度入射镀膜界面。为了使实际入射角满足全反射条件,在实验前期计算了入射角。实验中采用的是 K7 等边棱镜,经过计算得到棱镜侧边入射角  $\theta_{in}$  与实际入射角  $\theta_1$  之间的关系为:

$$\theta_{in} = \arcsin\left(\frac{\sin\theta_1}{n_1}\right) + 60^\circ \quad (9)$$

式中,  $n_0$  为等边棱镜的折射率,  $\theta_{in}$  和  $\theta_1$  如图 4 所示。

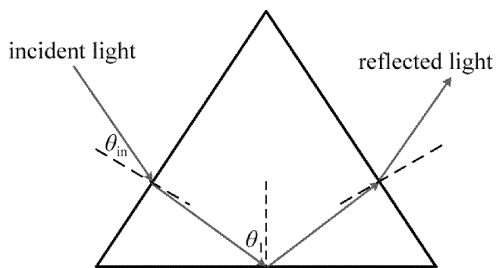


Fig. 4 Adjustment of incident angle

### 2.2 实验结果分析

光线在经过金膜反射后得到的 SPR 光谱如图 5a 所示, 在 350nm ~ 1100nm 波长段, 4 条反射光谱都存在较宽的吸收峰。为了进一步确定 SPR 光谱的反射率绝对值, 采用同样的实验系统, 入射光经过没有镀金膜的等边棱镜得到的反射光谱图作为参考光谱, 如图 5b 所示。实际上实验系统去除金膜后无法产生 SPR 效应, 所以参考光谱图也即是光源 (卤素灯) 的反射光谱图, 仿真中未能考虑光源光谱特性这一因素, 但是实验中光源光谱特性对实验数据有决定性的影响。将图 5a 中 4 条曲线依次与图 5b 中参考光谱做除法, 可以得到归一化的 SPR 反射率曲线, 如图 5c 所示。从图 5c 中可以清晰地看出, 4 条曲线在波长 400nm 附近都出现了一个较强的吸收峰, 这个吸收峰的起因是因为金膜的本征吸收, 这使得在小于 400nm 区域很难获得高质量的数据; 同时由于光谱仪的相应范围为 200nm ~ 1100nm 及其在红外区域的较低信噪比, 使得波长大于 950nm 区域的 SPR 测量也受到限制<sup>[21]</sup>。从图 5c 中 400nm ~ 950nm 区域对不同折射率下的共振波长进行数据提取, 对灵敏度曲线进行二次多项式曲线拟合, 绘制灵敏度曲线如图 5d 所示。灵敏度拟合公式  $y = 141152.6 - 211380.92x + 79469.88x^2$ , 可决系数  $R^2 = 0.9975$ 。计算得出传感器的灵敏度可达 4808.94nm/RIU, 与理论分析值 (4151.26nm/RIU) 基本一致。

实验数据拟合后, 4 种不同折射率的溶液对应共振波长以及灵敏度值与仿真理论值存在的偏差, 可作如下分析: 光线在入射到 Au 膜的同时, 也会加热待测液体, 进而改变待测液体的折射率, 造成实验误差。后期实验中从折射率-温度交叉敏感问题出发, 探讨温度对液体折射率以及共振波长的具体影响, 并针对性的制定温度补偿方案。在此基础上, 将可以对灵敏度曲线进一步的误差校准。对误差校准后, 可以尽量选取折射率差值更为密集的待测液体, 以此来获取更为密集的共振波长, 得到更加精准的灵敏度曲线。然后将

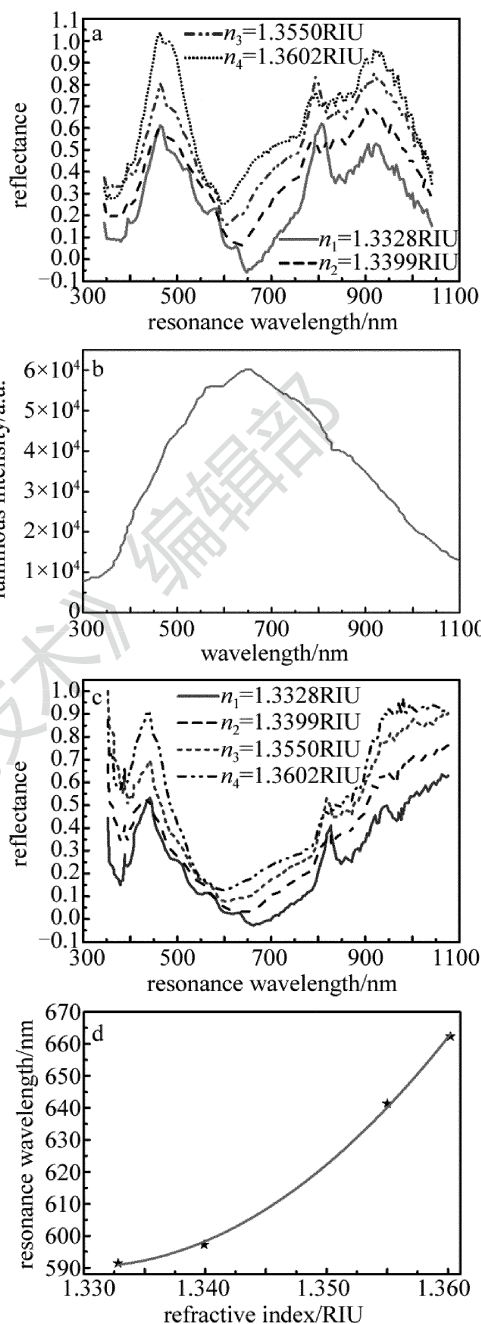


Fig. 5 a—reflectance spectrum with different refractive index of solution b—reference spectrum c—normalized SPR curve d—sensitivity curve measured by experiment

连续的灵敏度曲线数值离散化, 并将这些数值存储于单片机数据表。在之后的实际检测中, 只需要输入待测溶液的共振波长, 数据表将会输出与其匹配的折射率值。

### 3 结论

本文中提出了一种基于 SPR 波长测量液体折射率的方法, 通过仿真分析和实验研究, 对 SPR 探测法理论进行了验证。研究表明, SPR 输出光谱共振波长

与液体介质折射率之间具有良好的正相关关系,溶液折射率越大,对应的SPR吸收峰更容易发生红移。对灵敏度曲线进行线性拟合,得到溶液折射率在1.3328RIU~1.3602RIU范围下传感器的灵敏度为4808.94nm/RIU。实验结果为波长探测法检测的液体折射率奠定了理论和实验基础。同时作者也简要分析了实验和理论之间的误差来源,对后期实验优化做了进一步的规划,也对此后提高传感器灵敏度奠定了基础。

#### 参 考 文 献

- [1] SZUNERITS S, MAALLOULI N, WIJAYA E, *et al.* Recent advances in the development of graphene-based surface plasmon resonance (SPR) interfaces[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2013, 405(5): 1435-1443.
- [2] ZENG S, BAILLARGEAT D, HO H P, *et al.* Nanomaterials enhanced surface plasmon resonance for biological and chemical sensing applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(10): 3426-3452.
- [3] SITU C, MOONEY M H, ELLIOTT C T, *et al.* Advances in surface plasmon resonance biosensor technology towards high-throughput, food-safety analysis[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2010, 29(11): 1305-1315.
- [4] WU M, CHEN Sh, CHEN Y, *et al.* Wavelength switchable graphene Q-switched fiber laser with cascaded fiber Bragg gratings[J]. *Optics Communications*, 2016, 368: 81-85.
- [5] HU C Y, ZHONG J G, GAO Y J, *et al.* The refractive index measurement of bio-film based on digital holographic microscopy[J]. *Journal of Optoelectronics · Laser*, 2010, 21(1): 66-69 (in Chinese).
- [6] SCHUSTER T, HERSHEL R, NEUMANN N, *et al.* Miniaturized long-period fiber grating assisted surface plasmon resonance sensor [J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2012, 30(8): 1003-1008.
- [7] LI Y, LIU X, LIN Zh. Recent developments and applications of surface plasmon resonance biosensors for the detection of mycotoxins in foodstuffs[J]. *Food Chemistry*, 2012, 132(3): 1549-1554.
- [8] KRETSCHMANN E, RAETHER H. Notizen: radiative decay of non radiative surface plasmons excited by light [J]. *Zeitschrift für Naturforschung*, 1968, A23(12): 2135-2136.
- [9] SHARMA A K, GUPTA B D. Absorption-based fiber optic surface plasmon resonance sensor: a theoretical evaluation[J]. *Sensors and Actuators*, 2004, B100(3): 423-431.
- [10] OTTO A. Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection[J]. *Zeitschrift für Physik A Hadrons & Nuclei*, 1968, 216(4): 398-410.
- [11] ZHANG W J, SUN L G, LIN F J, *et al.* Surface plasmon wave application in microwave modulator induced by switchable metamaterial [J]. *Microwave and Optical Technology Letters*, 2016, 58(2): 261-263.
- [12] LIU Ch, WANG F M, ZHENG Sh J, *et al.* Analysis of a highly birefringent asymmetric photonic crystal fibre based on a surface plasmon resonance sensor [J]. *Journal of Modern Optics*, 2016, 63(12): 1189-1195.
- [13] ZHOU X L, CHEN K, LI L, *et al.* Angle modulated surface plasmon resonance spectrometer for refractive index sensing with enhanced detection resolution [J]. *Optics Communications*, 2017, 382: 610-614.
- [14] CHAI Zh, HU X Y, YANG H, *et al.* All-optical tunable on-chip plasmon-induced transparency based on two surface-plasmon-polaritons absorption [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 108(15): 151104.
- [15] LIU Zh H, WEI Y, ZHANG Y, *et al.* Compact distributed fiber SPR sensor based on TDM and WDM technology [J]. *Optics express*, 2015, 23(18): 24004-24012.
- [16] PATNAIK A, SENTHILNATHAN K, JHA R. Graphene-based conducting metal oxide coated D-shaped optical fiber SPR sensor [J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2015, 27(23): 2437-2440.
- [17] TAN X X, WANG G J, WANG Zh B, *et al.* Opened suspended core fiber chip based on surface plasma resonance enhancement mechanism [J]. *Laser Technology*, 2016, 40(2): 209-212 (in Chinese).
- [18] WANG Zh G, YIN L, LIN Ch Y, *et al.* Sensitivity optimization of bimetallic film surface plasmon resonance sensor [J]. *Laser Technology*, 2017, 43(3): 328-328 (in Chinese).
- [19] DU W, ZHAO F. Silicon carbide based surface plasmon resonance waveguide sensor with a bimetallic layer for improved sensitivity [J]. *Materials Letters*, 2017, 186(1): 224-226.
- [20] LIN E H, TSAI W S, LEE K L, *et al.* Enhancing angular sensitivity of plasmonic nanostructures using mode transition in hexagonal gold nanohole arrays [J]. *Sensors and Actuators*, 2017, B241(4): 800-805.
- [21] HUANG Y. Research on refractive index measurement system based on SPR using wavelength modulation [D]. Harbin: Heilongjiang University, 2012: 82-84 (in Chinese).