

文章编号:1002-2082(2012)02-0342-05

# 角度型表面等离子体振荡传感器 测量精度提高的新方法

李伟翔,马晓红,吕 晖,赵华凤

(清华大学 电子工程系,北京 100084)

**摘 要:**设计了一种基于棱镜的角度型表面等离子体振荡自动测量系统,建立了共轴双旋转台的机械结构,提出了新型扫描的角度测量法,得到表面等离子体振荡谐振曲线。研究了影响系统多次测量一致性的因素,提出了减少采样点、提高单点数据采集次数,并采用三级变步长的测量方法,测量时间缩短至小于原来的 1/10,使系统测量精度从  $1\text{E-}4$  折射率单位提高到了  $4\text{E-}5$  折射率单位。

**关键词:**表面等离子体振荡;光学传感器;角度测量;精度

中图分类号:TN206

文献标志码:A

doi:10.5768/JAO201233.0203005

## Enhanced measurement precision of angular surface plasmon resonance sensor

LI Wei-xiang, MA Xiao-hong, LÜ Hui, ZHAO hua-feng

(Electronic Engineering Department, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** An angular surface plasmon resonance measurement system based on prism was designed. The mechanical structure with coaxial double layer rotating table was setup. We proposed a novel scanning angular measurement method and obtained the surface plasmon resonance curve. The impact factors on the consistency of multiple measurements were studied, the new method decreased the measuring point number, increased the sample data on one point, and used three kinds of variable steps. The measurement time was decreased to 1/10, and the precision reached  $4\text{E-}5$  refractive index level from  $1\text{E-}4$  refractive index level.

**Key words:** surface plasmon resonance; optical sensor; angular measurement; precision

## 引言

表面等离子体振荡 (SPR) 传感器为实时分子感应分析提供了一种非常有价值的工具。20 世纪 80 年代, SPR 技术开始被应用于气体传感<sup>[1]</sup> 和生物传感器<sup>[2]</sup>, 随后该技术在基础生命科学研究和医学中应用迅速扩大。该技术广泛应用于许多领域, 包括分子识别和疾病免疫测定<sup>[3-5]</sup>。其优点主要有: 无需对待测物进行预处理, 实时性, 反应迅速, 高灵敏度。近年的研究关注金属膜界面的各种新型纳米结构设计对其传感性能的提高<sup>[7-9]</sup>。采

用机械扫描的角度型测量方法是一种典型的实用 SPR 检测方法, 但因系统机械稳定性的限制, 其测量精度一直受限。为了提高测量精度, 研究者尽可能提高机械扫描分辨率, 增加测量点数。但结果是, 机械扫描分辨率的提高是有限的, 继续减少扫描步长, 增加测量点的数量是无法提高系统精度的。与此相反, 系统的测量时间大大提高, 使得测量系统的精度下降。针对以上问题, 本文设计一套高精度角度型 SPR 自动测量系统, 研究了影响系统稳定度的各个因素, 设计了高效快速稳定

的测量方法,同时采用数据拟合方法得到谐振角度,实验证明系统的测量时间大大缩短,精度明显提高。

1 原理

在满足全反射条件时,如果入射波与表面等离子体波具有相同的频率和波矢,光和金属与介质界面处的电子发生相互作用,使得部分能量被局限于界面,只有部分能量被反射回入射介质,形成了衰减全反射(ATR),即发生了 SPR 现象。

由于任何微小的扰动都会破坏波矢匹配条件,因此 SPR 技术可应用于传感。最常用的激发 SPR 方法是采用 Kretschmann 型结构,如图 1 所示的角度型 SPR 传感器固定入射光波长,检测谐振角度变化。将金属膜直接镀在棱镜底面,要求金属膜厚度为几十纳米<sup>[6]</sup>。

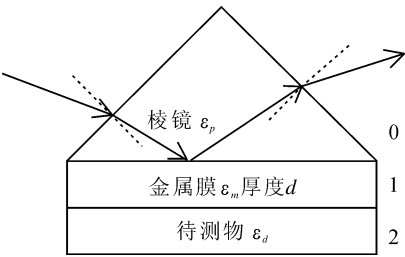


图 1 Kretschmann 型结构

Fig. 1 Kretschmann structure of SPR

图 2 是仿真计算所得的 SPR 曲线,图中光功率最低点所对应的角度值反应了待测介质的折射率信息。待测物折射率改变时,该谐振角的大小随之变化。通过测量谐振角的变化,可以得知待测物质折射率的变化。

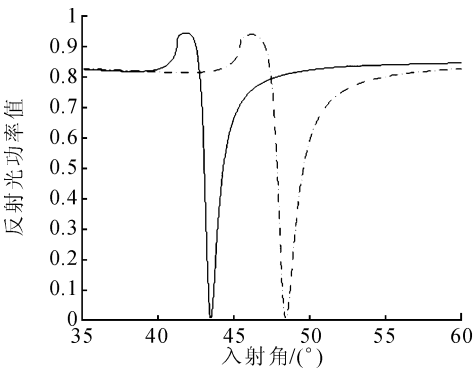


图 2 SPR 谐振曲线

Fig. 2 Curve of SPR resonance

2 SPR 检测装置与测量方法的设计

2.1 SPR 检测装置

本文设计并研制了一套立式角度型 SPR 测量系统,如图 3 所示。机械结构主体由 2 个共轴叠放的机械旋转台组成,旋转台中轴水平。2 个旋转台上面分别装有人射旋臂和反射旋臂。为保证系统好的一致性,在旋转台上加装光电定位开关,作为绝对零点的校准。旋转台中轴上固定的是传感头,位于系统顶部,传感面水平,这样的结构利于对液体待测物的测量。

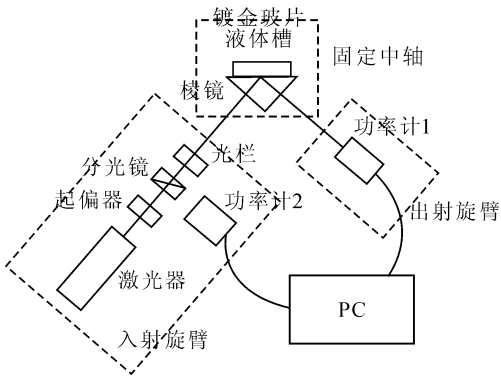


图 3 角度型 SPR 测量系统结构图

Fig. 3 Structure of a SPR sensor based on angular detection

光源采用 He-Ne 激光器( $\lambda=632.8\text{ nm}$ ),传感探头采用 Kretschmann 型棱镜结构,在盖玻片上镀膜,盖玻片与棱镜均采用重火石玻璃 ZF6( $n=1.755\ 23$ )材料,盖玻片与棱镜间用匹配液粘合。传感头膜层采用 45 nm 金膜上增镀 10 nm 的硅膜。系统由程序控制扫描,检测得到谐振曲线。整个系统经过实验测量稳定可靠。

利用该系统进行自动测量的核心思想是根据一定的步长,对入射角度进行旋转扫描,采集每个对应的反射光功率值,绘制出光功率值-入射角度曲线,找出曲线上的功率最小点,即为谐振点。该点对应的入射角值反映了待测物的折射率,精确测量该角度值是测量系统的目标。

由于 SPR 现象对于待测介质的变化非常敏感,因此角度型 SPR 测量系统对于谐振角度的确定无论从精度还是稳定度方面都有很高要求。影响该系统稳定度的因素主要有:机械结构本身的误差;光源的不稳定;机械结构的转动所导致的震动,经过多次实验测量,发现这种震动导致的不稳

定效果随时间而增加。总的看来,大多数不稳定因素的影响都是随时间增加而增加,而且待测物本身有可能发生变化,因此测量时间过长使得整个系统的环境不稳定是系统所面临的最大的问题。因此,本文对系统的稳定性作了研究,其中重点解决了测量时间过长的问题。

2.2 系统分析和改进

首先,对传统系统影响稳定度的因素进行深入研究,实验证明,提高系统稳定度的关键在于减少机械振动和缩短测量时间。

对于扫描式角度型 SPR 系统,提高测量精度的一般思路是尽可能提高系统扫描角度的分辨率,减少角度扫描步长,增加测量点数。这样做的问题之一是测量时间十分漫长。由于旋转台每次的转动都有一个加速到匀速再到减速的过程,而每次采集数据时还需要等待一段时间以确保系统从转动中稳定下来。可以看出取点数的多少是确定该系统测量时间长短的最主要因素。另一个问题在于,小角度频繁转动使整个机械平台不停震动,产生叠加的效果,使震动越来越剧烈。

针对上述问题,研究了适当减少取点数的方法,而同时必须增加每一点光功率数据采集数量(1 000 次),将平均值作为该点的光功率值,提高单点的测量精度。对比相同角度扫描范围(0.1°)的测量时间,采用大量采集点数方法的测量时间为4 min;而采用减少采集点数,增加每点数据读取的时间为 20 s。测量时间减少的原因是数据读取的时间远远小于系统机械臂多次转动和停止的时间。测量时间的减少大大减少了系统旋臂因为时走时停带来的机械震动。再通过数据拟合可以提高整条曲线的精度,不会因为取点数量减少而影响曲线的拟合形状。经反复测量实验,选取适当的测量步长,可以提高系统多次测量的一致性,在保证提高测量精度的前提下有效减少系统测量时间。

由于测量系统目标是寻找 SPR 谐振点,用来拟合的数据也是谐振点附近的数据,因此对于离开谐振点较远的数据没有很高的精度要求,过细的测量反而会占用大量时间影响系统稳定。

本文对谐振点的精确测量设计了一个三级变步长测量,先粗测后细测的方法。首先通过整体大步长扫描确定谐振点的大致位置  $\gamma_0$ ,以及  $\gamma_0$  处的相对光功率值。然后在  $\gamma_0$  附近进行两次逐渐缩

小范围和步长的精细测量。

确定小范围的方法有 2 种,如图 4 所示。一种是通过检测光功率是否下降到一定比例,另一种是通过检测入射角度是否进入到某个区间。在实际测量中,由于采用检测功率法会导致重复测量,小范围内的取点数量不一致,对数据拟合有一定影响,因此采用检测角度法判断  $\gamma_0$  附近小范围的选取。为了进一步提高精度,采用了两级细测,即是在  $\gamma_0$  附近通过一级细测找到谐振角  $\gamma_1$ ,再在  $\gamma_1$  附近取更小范围进行更小步长的测量,以精确确定谐振角的位置。

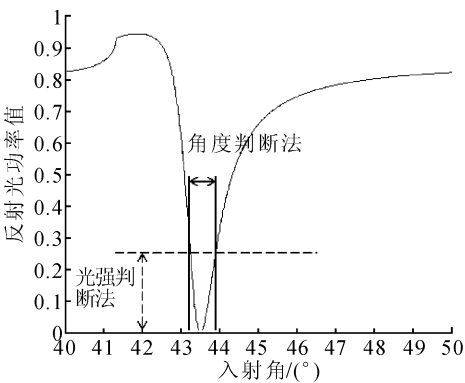


图 4 小步长范围示意图

Fig. 4 Small steps zone

综合上述方法,最终实现的单次测量流程如图 5 所示。单次测量时间由 0.5 h 降低至 3 min 左右,其中包括了系统归位的时间。

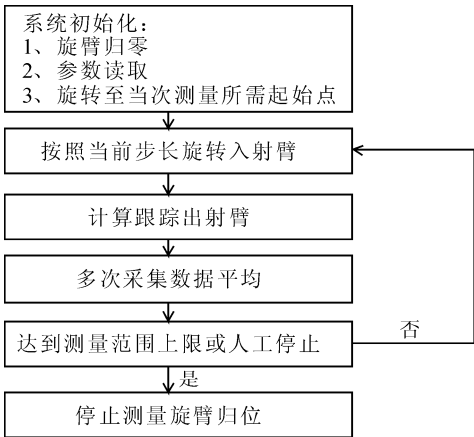


图 5 测量流程图

Fig. 5 Flow chart of measurement

图 6 是采用不同测量方法对空气进行测量获得的数据,其中图 6(a)是采用减小步长,增加采集点的测量方法,图 6(b)采用了本文所设计的减少测量点数方法。可以看出采用本文所设计的新方

法,大大减少了测量时间,也就减少了机械振动的影响,同时又由于对每一点的测量精度提高,因此每一个数据点的抖动幅度明显减小,所测的 SPR 曲线凹陷处明显平滑。如图 6(a),测量点数为 250,测量时间为 26 min,曲线拟合相关系数  $R=0.6355$ ;图 6(b)测量点数为 20 点,测量时间为 2 min,曲线拟合  $R=0.999$ 。

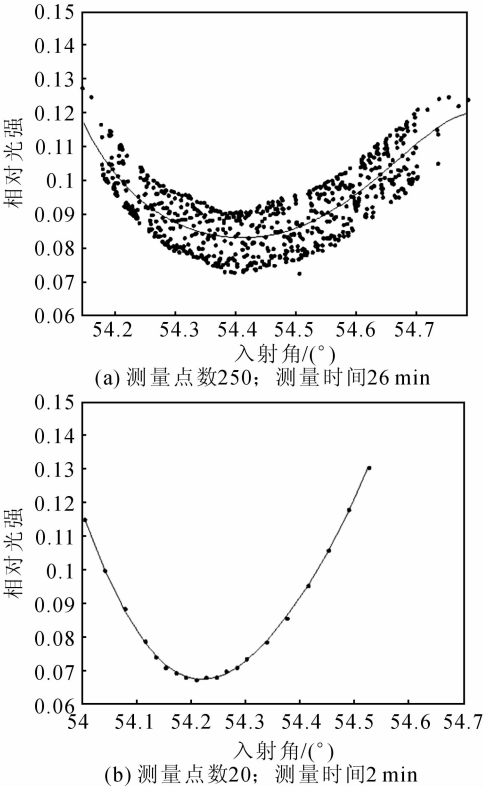


图 6 不同测量方法的测量数据

Fig. 6 Measurement data of different measurements

3.3 数据处理

为了降低测量时间,减少所测量点数,对于所测的数据必须采用数据拟合的方法,确定精确的谐振点位置。在进行拟合时,由于非凹陷处的数据点分布对拟合结果有很大的影响,造成拟合结果曲线最小点的偏差,因此取 SPR 谐振点附近的小区间内采集点作数据拟合。

图 7 是对空气的测量结果,数据采用 5 次多项式拟合。可以看出,由于采用了数据拟合,曲线在凹陷处更加平滑,受局部测量点的影响进一步减弱;并且由于采用曲线的最低点作为谐振点,不受到采集间隔的影响,最终结果分辨率将高于采集点的分辨率。为了得到更好的曲线拟合相关性,增加函数级次会导致延长计算时间,但是本系统

是曲线谷底附近的局部拟合,不会延长计算时间。

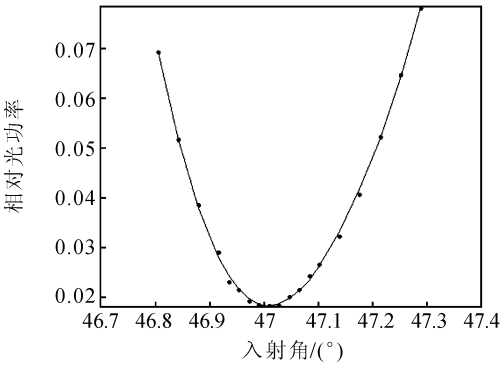


图 7 空气的测量数据拟合曲线

Fig. 7 Fitting curve of the measured data of air

3.4 实验结果与讨论

分别对空气和水进行了 SPR 曲线实验,其中对空气分别利用传统的大量采集点方法和本文中设计的减少采集点的方法进行对比测量,验证了新方法的优势。

为了验证新方案多次测量的可重复性,对空气和水分别进行了多次测量。作为对比,对空气采用减小步长,增加采集点的测量方法进行了多次测量。图 8 为测量空气的多次测量结果,图 8(a)为采用本文所设计的新方法,图 8(b)为采用减小步长,增加采集点的方法。

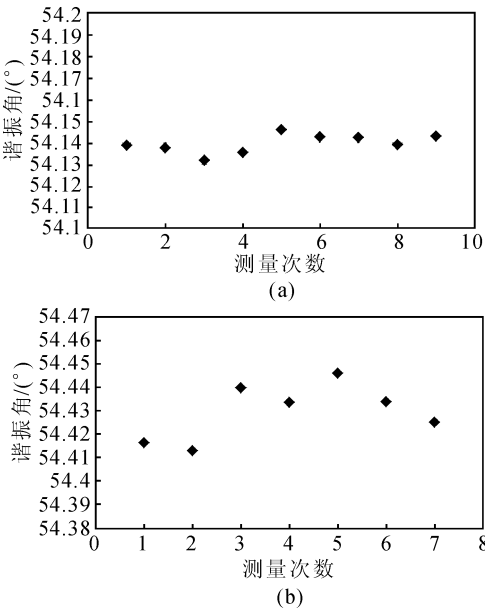


图 8 多次测量空气的 SPR 谐振角

Fig. 8 SPR resonance angle of air by multiple measurements

从图 8 中可见看出,采用本文设计的方法得到

的测量结果的平均值为  $54.139\ 6^{\circ}$ (该角度值最小分辨率取决于本系统机械转台的最小分辨率,为  $1.6^{\circ}\text{E-}4$ ),标准差为  $4.123\ 4^{\circ}\text{E-}3$ ,经换算折射率方差为  $4\text{E-}5$  折射率单位(refractive index unit, RIU)。采用减小步长,增加采集点方法的测量结果的平均值为  $54.429\ 5^{\circ}$ ,标准差为  $1.210\ 0^{\circ}\text{E-}2$ ,经换算折射率方差为  $1\text{E-}4$  RIU。角度稳定度由  $1.2^{\circ}\text{E-}2$  提高到  $4.4^{\circ}\text{E-}3$ 。在待测物折射率为 1 附近,对应的折射率稳定度由  $1\text{E-}4$  RIU 提高到  $4\text{E-}5$  RIU。

图 9 为测量水的多次测量结果。测量水的结果的平均值为  $56.947\ 42^{\circ}$ ,标准差为  $4.411\ 1^{\circ}\text{E-}3$ ,经理论换算折射率方差也为  $4\text{E-}5$  RIU。可以看出该系统达到了较好的测量精度。

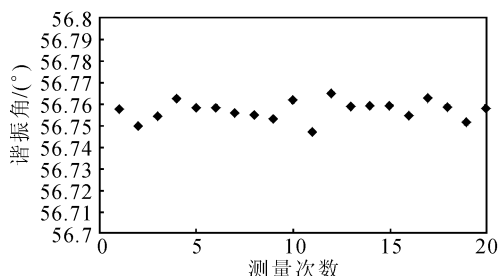


图 9 多次测量水的 SPR 谐振角

Fig. 9 SPR resonance angle of water by multiple measurements

## 4 结论

本文研究了角度型表面等离子体振荡传感系统的测量精度,提出了新的扫描检测方法和数据处理方法,即采用了减少测量点数,单点多次平均以及数据拟合的办法,缩短了测量时间,减少系统振动带来的对精度的影响,提高了系统多次测量的一致性,提高了测量精度。

与另一种提高精度的方法相比较,我们采用的新方法比减小补偿增加测量点数的方法明显地提高了测量结果一致性。实验结果证明,在不降低测得结果质量的前提下,测量点有效地减少,测量时间明显缩短,减为原来的  $1/10$ ,系统机械稳定性大大改善了。因此系统测量精度得到改善,达

到  $4\text{E-}5$  RIU。

## 参考文献:

- [1] NYLANDER C, LIEBERG B, LIND T. Gas detection by means of surface plasmon resonance[J]. Sensors & Actuators, 1982,3:79-88.
- [2] LIEBERG B, NYLANDER C, LUNDSTROM I. Surface plasmon resonance or gas detection and biosensing[J]. Sensors & Actuators, 1983, 4(2): 299-304.
- [3] HOMOLA J. Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species [J]. Chem. Rev., 2008,108(2): 462-493.
- [4] NATSUMET, TAOKA M, MANKI H, et al. Rapid analysis of protein interactions: on-chip micro-purification of recombinant protein expressed in Escherichia coli[J]. Proteomics, 2002,2(9): 1247-1253.
- [5] OLI M W, MCARTHUR W P, BRADY L J. A whole cell BIAcore assay to evaluate P1-mediated adherence of Streptococcus mutans to human salivary agglutinin and inhibition by specific antibodies[J]. J. Microbiol. Meth., 2006,65(3): 503-511.
- [6] YIN J N, CHIEN F C, LIN C Y, et al. Angular-interrogation attenuated total reflection metrology system for plasmonic sensors[J]. Applied Optics, 2005,44(29): 6155-6162.
- [7] RAETHER H. Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings [J]. New York: Springer-Verlag, 1998.
- [8] 杨欢,李飞,罗先刚,等. 基于复合纳米结构的局域表面等离子体光学传感器,光学与光电技术,2010, 8(2):80-83.  
YANG Huan, LI Fei, LUO Xiao-gang, et al. Localized surface plasmonic biosensor based on composite nanostructures[J]. Optics & Optoelectronic Technology, 2010, 8(2): :80-83. (in Chinese with an English Abstract)
- [9] MA You-qiao, ZHOU Jun, WANG Zhen-yong. Surface plasmon waves on structured metal surface with periodic grooves modified by perpendicular cuts[J]. IEEE Photonics Technology Letters, 2010, 22(7): 450-452.