

相位表面等离子体共振传感系统中的相差 信号处理技术

王 斌 荆振国 彭 伟 刘 云

大连理工大学物理与光电工程学院, 辽宁 大连 116024

摘要 为了进一步提高相位调制型表面等离子体共振(SPR)测量技术的分辨率,从相差信号解调算法方面进行了优化。基于马赫-曾德尔干涉仪结构的相位调制SPR系统中,携带传感信息的p光干涉信号与进行参考的s光干涉信号间存在着相位差。使用光电探测器和数据采集卡将两路干涉光信号采集到PC机,再结合数学计算理论和信号处理原理,最终通过设定逻辑条件选取较理想的波形、运用锁相的思想对参与解调的光信号进行锁定、利用信号处理原理对2路光信号进行相应的处理,分析了2路干涉光在同一时刻的相位差异。基于该相差信号解调算法,一段时间内相位差异的起伏为 0.006° ,实现了 4.7×10^{-7} RIU(RIU表示单位折射率)分辨率的折射率测量。

关键词 传感器; 信号处理; 表面等离子体共振; 干涉; 相位测量

中图分类号 O436

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201542.0608009

Phase Difference Signal Processing Technology in Surface Plasmon Resonance Sensing System

Wang Bin Jing Zhenguo Peng Wei Liu Yun

School of Physics and Optoelectronic Engineering, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116024, China

Abstract In order to improve the resolution of phase modulated surface plasmon resonance (SPR) measurement technology. The signal processing technology is optimized. In the differential phase SPR biosensor based on Mach-Zehnder configuration, the SPR phase can be extracted by comparing the phase difference between the interference signals of p-polarization and the reference signals of s-polarization. The 2-path interference optical signal is received by computer. According to the mathematical theory and signal processing knowledge, select and processing the interference optical signals. The phase difference of 2-path signal is analyzed at the same time. In the signal processing technology, the phase difference of ups and downs is 0.006° , and the sensitivity limit is 4.7×10^{-7} RIU.

Key words sensors; signal processing; surface plasmon; interference; phase measurement

OCIS codes 070.1170; 240.6680; 260.3160; 120.5050

1 引 言

表面等离子体共振(SPR)传感技术以高灵敏度、所需待测样品少、响应速度快等优势被广泛应用于化学和生物传感^[1-3]。传统的SPR传感技术主要对光的振幅、共振角度和共振波长等信息的检测来实现折射率传感,包括强度型、角度型、波长型^[4]和金属膜厚^[5]等类型^[6]。相位调制型SPR传感器基于SPR效应引起的相位变化信息进行检测,其理论传感分辨率优于传统的传感器2~3个数量级,因此在生物小分子相互作用和微量样品检测中有着巨大的应用潜力^[7]。目前有多种结构的相位型SPR传感系统,以Wang等^[8]提出的基于马赫-曾

收稿日期: 2014-12-24; 收到修改稿日期: 2015-03-03

基金项目: 国家自然科学基金(61137005、11474043)、中央高校基本科研业务费专项资金(DUT14ZD211、DUT14LAB16)、国家教育部高等学校博士点基金(SRFDP 20120041110040)

作者简介: 王 斌(1989—),男,硕士研究生,主要从事相位SPR传感系统方面的研究。E-mail: dllgwb@163.com

导师简介: 荆振国(1978—),男,博士,副教授,主要从事光纤传感器及光电测量技术等方面的研究。

E-mail: jingzg@dlut.edu.cn(通信联系人)

德尔结构的棱镜型 SPR 传感器具有一定代表性。此结构中,携带传感信息的 p 光干涉信号与进行参考的 s 光干涉信号间存在着由 SPR 效应引起的大幅相位差。输出端通过沃拉斯顿棱镜将两路干涉信号分开,最终实现了高灵敏度折射率测量^[9]。

本文通过优化相差信号处理技术来实现基于相位 SPR 传感技术的高分辨率测量,其核心内容有三部分:相位 SPR 传感原理和灵敏度模拟分析,相位 SPR 传感系统的搭建和相差信号处理技术的实现,折射率测量实验和系统性能验证。编写了新的相位信号处理算法,通过对信号的选取、锁定、预处理和精确处理,提高了相位差的测量分辨率,抑制了相位的漂移进而实现高分辨率的折射率测量。

2 相位 SPR 传感原理及灵敏度模拟分析

三层传感结构包括棱镜、金属薄膜和待测物质三层介质,基于膜理论和菲涅耳公式,p 偏振光和 s 偏振光的菲涅耳反射系数可分别表示为 $r_p = |r_p| \exp(i\phi_p)$ 和 $r_s = |r_s| \exp(i\phi_s)$, p 偏振光和 s 偏振光的相位差为 $\Delta\phi = \phi_p - \phi_s$ 。SPR 原理如图 1 所示。

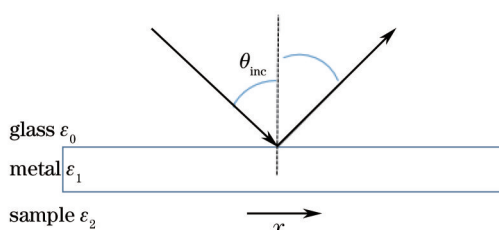


图 1 表面等离子体共振原理

Fig.1 Theoretical of surface plasmon resonance

偏振光在棱镜底面上综合的反射系数表示为

$$R_{p(s)} = |r_{p(s)}|^2 = \left| \frac{r_{01} + r_{12} \exp(i2k_{z1}d)}{1 + r_{01}r_{12} \exp(i2k_{z1}d)} \right|^2, \quad (1)$$

式中 r_{ij} 表示入射光在相邻两层介质界面上 p(s)偏振光的反射系数,例如 r_{01} 为 p(s)偏振光在棱镜和金属层之间的反射系数, r_{12} 为 p(s)偏振光在金属层和介质之间的反射系数, d 为金属薄膜的厚度。其中 r_{ij} 的计算方式

为 p 偏振光: $r_{ij} = \frac{\varepsilon_i k_{zj} - \varepsilon_j k_{zi}}{\varepsilon_i k_{zj} + \varepsilon_j k_{zi}}$, s 偏振光: $r_{ij} = \frac{k_{zi} - k_{zj}}{k_{zi} + k_{zj}}$, 第 i 层膜中的光波波矢在 z 方向的分量表示为 k_{zi} ,

$$k_{zi} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_i - \varepsilon_1 \sin^2 \theta_{inc}}.$$

$$I_p = A \cos(\phi_p) = A \cos(\phi_m + \phi_{noise} + \phi_{p'}), \quad (2)$$

$$I_s = A \cos(\phi_s) = A \cos(\phi_m + \phi_{noise} + \phi_{s'}). \quad (3)$$

样品折射率微小的变化会导致 p(s)偏振光在三层膜中 r_{ij} 的变化,同时将导致 $\Delta\phi = \phi_p - \phi_s$ 有较大的变化。p 偏振光的相位为 $\phi_p = \phi_m + \phi_{noise} + \phi_{p'}$, s 偏振光的相位为 $\phi_s = \phi_m + \phi_{noise} + \phi_{s'}$, 由于两路光通过相同的路径,所以相位差异 $\Delta\phi = \phi_p - \phi_s = \phi_{p'} - \phi_{s'}$ 。 ϕ_m 为调制信号时所产生的相位, $\phi_{p'}$ 、 $\phi_{s'}$ 分别为 p、s 偏振光因待测样品变化所导致的变化后的相位值。

将上述理论模型进行数值模拟^[10]得到反射率及相位差 $\Delta\phi$ 随待测样品折射率变化的曲线。

图 2(a)为 p、s 反射光反射率随折射率变化的曲线。由图 2 知折射率对 p 光的反射系数有很大的影响。当折射率在 1.3~1.4 之间时,反射系数变化很明显。随着折射率的增加,p 光的反射吸收峰的峰位先是加深而后又逐渐变浅,在吸收峰位达到最深时是 SPR 现象最明显的时刻。而 s 光的反射系数一直处于较为平缓的位置。p 光在反射光强变化的同时,也伴随着相位变化,而 s 光的相位则始终保持不变,所以 p 光作为信号光,s 光作为参考光。最后,通过比较两束光的相位信息来得到 SPR 效应引起的相位差。图 2(b)是图 2(a)中峰位所对应的横坐标得到的折射率-相位差(p 光与 s 光的相位差)关系。曲线显示了相位差变化较大处所对应的折射率,此处为激发 SPR 现象的最佳折射率范围。实验选在该范围的折射率下进行得到的现象最明

显。图 2(b)中加粗标记的部分斜率最大,对应的 SPR 效应也最灵敏,后续实验数据也证明了最敏感范围位于加粗标记的部分。

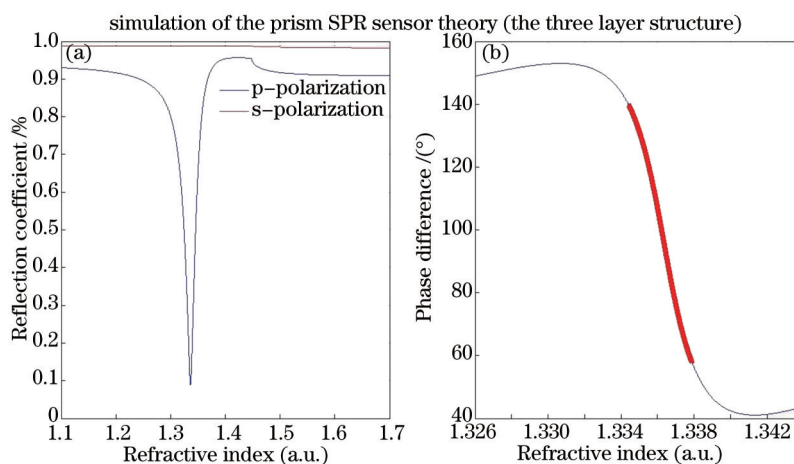


图 2 相位 SPR 理论模拟。(a) 反射光反射系数随折射率变化曲线; (b) 峰值所对应的相位差与折射率关系

Fig.2 Simulation of the prism SPR sensor theory. (a) Change of the reflectivity based on the different refractive indexes; (b) plots of the phase difference versus different refractive indexes for resonance absorbing peaks

3 主要研究内容

3.1 系统原理与结构

实验部分的光路图基于马赫-曾德尔干涉仪原理搭建。图 3 为完整的实验系统光路图。

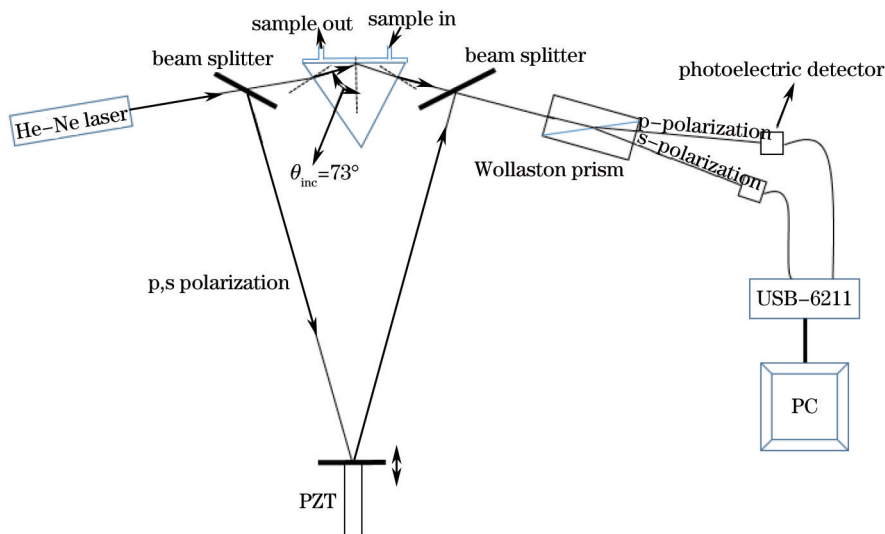


图 3 相位 SPR 测量系统光路图

Fig.3 Optical path system based on the SPR sensor theory

He-Ne 激光器发出线偏振光,经过样品左侧的分光镜将光分为两束,一束入射到有三层结构的被测物表面,其中 p 偏振光的相位对所加样品折射率敏感,而 s 偏振光的相位基本无变化;另一束光经粘贴着压电陶瓷(PZT,其驱动器的频率和电压均固定)的反射镜反射,随后两路光信号在样品右侧的分光镜处会聚发生干涉。渥拉斯顿棱镜将干涉光分为 p 偏振和 s 偏振,用光电探测器将光信号接收,然后通过采集板将光-电信号、驱动压电陶瓷的信号采集输入 PC 机。

3.2 相差信号处理

对采集到的两路信号的相位差进行精确处理。由于压电陶瓷的非线性和驱动电压直流分量的不稳定性导致采集到的干涉波形之间的疏密程度,波峰(谷)值是不一样的,为了尽可能地减小相位漂移,必须在最开始选择参与信号分析的波形时就进行精密的处理。

3.2.1 信号选取

在干涉系统中,其中一路光的光程由条形压电陶瓷控制,压电陶瓷在周期性的三角波电压激励下其长度可发生周期性变化。由于压电陶瓷具有非线性,在三角波的上升沿压电陶瓷长度随电压变化的曲线与三角波下降沿压电陶瓷长度随电压的变化曲线并不重合且均不为直线。如果后续算法所用的波形同时包括有上升沿和下降沿,将会导致较大误差。信号发生器中产生的三角波作为激励信号,将其采入系统,判断(若第一个三角波波谷在波峰前面,则直接选取第一个波谷三角波到第一个三角波波峰之间对应的正弦波形。若第一个三角波波峰在第一个波谷三角波前面,则选取第一个三角波波谷和第二个三角波波峰之间对应的正弦波形)并选取三角波,采入系统中的第一个三角波完整上升沿所对应的正弦波形(干涉信号)作为3.2.2节处理的信号。循环采入三角波信号,并得到一系列干涉信号。

3.2.2 信号锁定

压电陶瓷驱动电压每个周期总会有随机的直流成分,在每次数据采集过程中,同一个激励电压下其长度变化略有不同,导致每次数据采集开始时的相位会发生微小变化。为了使每次采入系统中的干涉信号都在同一相位处,确定锁定信号的方法使得每次开始采集干涉信号的位置随着随机直流分量的变化而变化,从而保证初始的相位是确定值。锁定信号的方法:找到3.2.1节中所选取的一系列正弦波,并确定该列正弦波中接近中间位置的一个波峰。第一次循环结束后,记录上述波峰对应的初相值,以后每次循环均以第一次循环时记录的初相值为基准调整开始循环的位置,保证了每次循环的初始相位在较小的区间内变动,可得到多个正弦周期,达到了锁定信号的效果。

3.2.3 信号的预处理

3.2.2节得到的信号波形包含多个正弦周期,在同一上升沿,压电陶瓷依然有非线性和系统噪声的干扰,使得采集的各正弦周期的波峰和波谷值依然具有细微的偏差。

记录得到的各正弦周期的波峰值和波谷值,然后对正弦周期进行采样和插值,得到信号波形的上下包络面(上包络面对应波峰,下包络面对应波谷值),根据上下包络面的值将波形归一化为标准正弦波形,如图4所示。

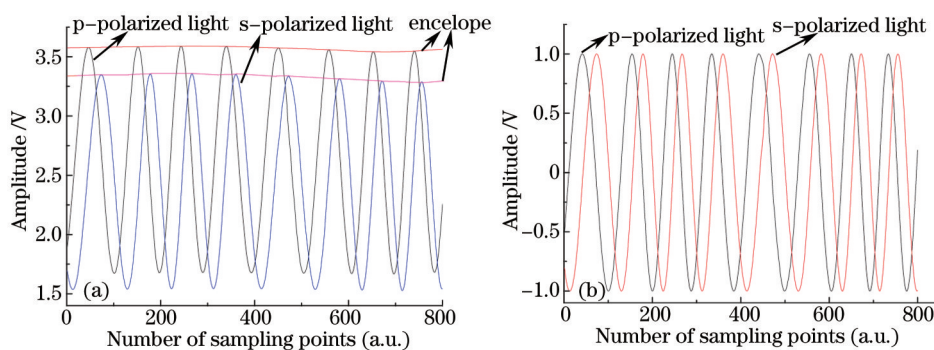


图4 归一化信号。(a) 找到波形的包络面;(b) 据包络面的值进行归一化

Fig.4 Normalized signal. (a) Find the envelope surface; (b) normalized signal based on the envelope surface

3.2.4 信号的精确处理以及对相位的提取

将归一化后的标准正弦波形逐点进行反正弦运算,并将运算的结果存入数组中,将数组中的数据持续进行以下运算:

1) 将两路标准正弦波形进行反正弦运算,并逐点做差并求绝对值,其中一路标准正弦波形反正弦运算后用 $\arcsin f_p$ 表示,另一路标准正弦波形反正弦运算后用 $\arcsin f_s$ 表示, φ_i 表示计算得到的相位差值。当 $\arcsin f_p$ 和 $\arcsin f_s$ 处于相同的单调变化趋势时 $\varphi_i = |\arcsin f_p - \arcsin f_s|$ 。

2) 将两路标准正弦波形进行反正弦运算,并逐点求和,再用 π 减去和值。当 $\arcsin f_p$ 和 $\arcsin f_s$ 处于不同的单调变化趋势时 $\varphi_i = \pi - (\arcsin f_p + \arcsin f_s)$ 。

3) 将步骤1)和步骤2)求得的图像合并,并得到合并图像后的水平线。

4) 将步骤3)水平线上的点求平均值作为最后的相位值, $\varphi = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \varphi_i$ 。

步骤 1)和步骤 2)求得的图像在水平位置恰好互补,随着测量值的变化,参与计算的点数并不会发生变化,结果会保持很好的稳定性,如图 5 所示。

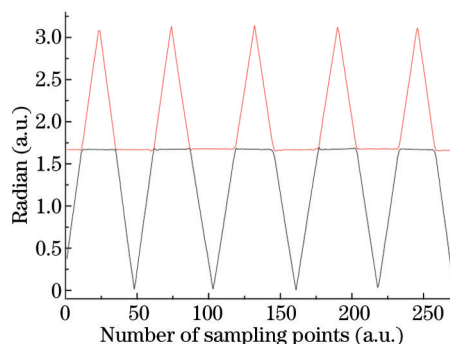


图 5 求差曲线与求和曲线叠加

Fig.5 Combine curves between sum and difference

两曲线在水平位置恰好互补,随着测量值的变化,参与计算的点数并不会发生变化,结果会保持很好的稳定性。求和叠加是为提高信号点数的利用率,只用作差的部分也能得到两路信号的相位相差,但在作差信号曲线里不是水平部分的点没有参与任何运算,既没有有效利用程序,又降低了结果的稳定性。

4 研究结果

实验过程中待测物为不同折射率的盐溶液,用阿贝折射仪测得的盐溶液折射率范围为 1.330~1.346。图 6(a)为从空气开始加去离子水,然后加一系列不同折射率的盐溶液,对得到的原始相位差进行了求平均,最后得到相位差变化图。图 6(b)中折射率(区间为 1.330~1.346)为横坐标,相位差为相应的纵坐标。对比图 6(b)和理论模拟图 2,发现他们的相位差数据变化趋势是一样的,证明了此算法是正确的。

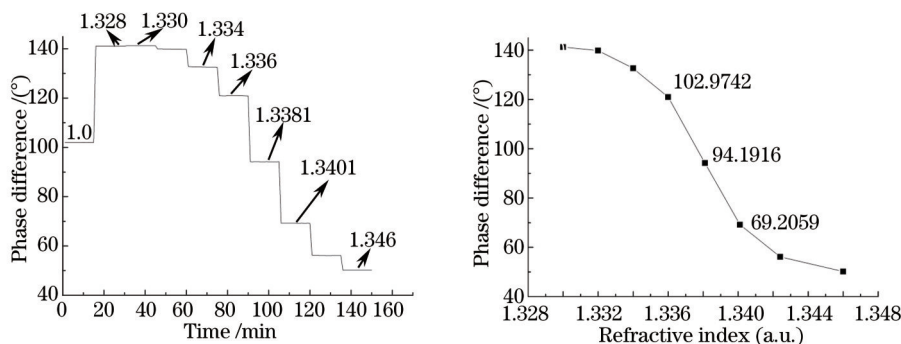


图 6 相位 SPR 实验结果。(a) 相位差变化趋势; (b) 不同折射率的盐溶液所对应的相位差
Fig.6 Experimental results of the prism SPR sensor theory. (a) Change trend of the phase difference;
(b) phase difference based on the different refractive indexes

图 7 为实验过程实时记录的数据,即动态的测量过程中,所加待测液体为去离子水(折射率为 1.328)实时的相位变化趋势图,记录数据的持续期大约为 10 min,相位起伏大约为 0.006°。

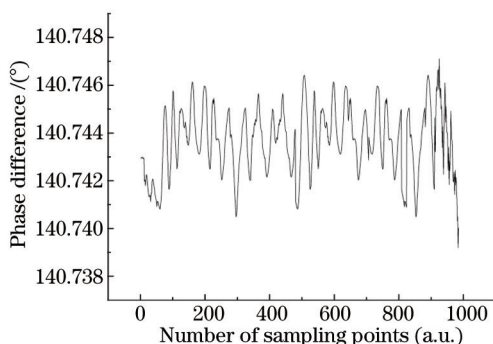


图 7 实时的相位变化趋势

Fig.7 Phase variation in real time

分辨率分析:由图 6(b)可得本系统 SPR 最敏感折射率区间为 1.336~1.338,此时两溶液折射率差为 0.0021 RIU(RIU 表示单位折射率),相位差为 26.7826°,可以得到最敏感的区间分辨率为 $\delta_{ri} = \frac{\delta_n}{\delta_\gamma} \cdot \delta_{sd}$,其中 δ_{ri} 为灵敏度极限, δ_n 为待测介质折射率变化范围, δ_γ 为相应的相位变化, δ_{sd} 为估计的相位噪声,可得 δ_{ri} 为 4.7×10^{-7} RIU。实验系统采用检测波长为 632.8 nm,金属膜材料为金,厚度为 50 nm,棱镜材料为 K9,折射率为 1.516,待测物为空气、去离子水、不同浓度的盐溶液,入射角约为 73°。

5 结 论

基于相位型 SPR 传感系统理论基本理论搭建了实验系统,编写了新的相位信号解调算法,在角度分辨率方面作了改进,并用不同折射率的盐溶液测量、验证了算法的正确性。系统重点在于对信号的处理方法,SPR 的传感部分采用了最基础的结构,分辨率 $\delta_{ri} = 4.7 \times 10^{-7}$ RIU 不是在当前 SPR 系统的最优结构下得到的。

设计了一种新的检测相位 SPR 信号的方法和完善的软件平台,将采集进入的信号进行选取,锁定,避免了压电陶瓷非线性调制的影响;将采集的方式调整为连续采集,使得信号处理和采集实时进行,提高了采集系统的实时性,最后用曲线互补的处理方法将角度分辨率提高到 0.006°。用盐溶液作为待测溶液进行了 SPR 的完整实验,绘制出盐溶液折射率在 1.328~1.346 范围内时对应的相位变化图,标定出了最敏感的折射率区间,并在此基础上计算出了系统的折射率最小分辨率为 4.7×10^{-7} RIU。进行了系统稳定性和重复性分析的初步实验,记录了实验数据并分析了系统测量相位发生漂移的原因。进一步的计划是对整个实验系统进行温控处理,以期望相位差变化起伏更小。

参 考 文 献

- 1 Qi Pan, Ma Xiao, Zhong Jingang, *et al.*. Surface plasmon resonance biosensor for rapid unmarked coumaphos detection[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2014, 51(8): 082801.
齐攀,马骁,钟金钢,等. 无标记快速检测蝇毒磷的表面等离子体共振生物传感器[J]. *激光与光电子学进展*, 2014, 51(8): 082801.
- 2 Qi Pan, Ma Xiao, Zhong Jingang, *et al.*. Application of portable surface plasmon resonance biosensor in the quantitative detection of low concentration solution[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2014, 51(7): 072802.
齐攀,马骁,钟金钢,等. 便携式表面等离子体共振生物传感器在低浓度溶液定量检测中的应用[J]. *激光与光电子学进展*, 2014, 51(7): 072802.
- 3 Y C Li, C C Chiou, J D Luo, *et al.*. Sensitive detection of unlabeled oligonucleotides using a paired surface plasma waves biosensor [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2012, 35(1): 342-348.
- 4 Zhang Pengcheng, Lü Min, Chen Xiao, *et al.*. Study and fabrication of surface-plasmon-resonance fiber optic sensor with tapered probe[J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40(3): 0305005.
张鹏程,吕敏,陈笑,等. 光纤表面等离子体共振传感器锥型探头的研制[J]. *中国激光*, 2013, 40(3): 0305005.
- 5 Jiang Yongxiang, Liu Binghong, Zhu Xiaosong, *et al.*. Study of silver coated hollow-core fiber surface plasmon resonance sensor[J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(2): 0223004.
蒋永翔,刘炳红,朱晓松,等. 镀银空芯光纤表面等离子体共振传感器的研究[J]. *光学学报*, 2014, 34(2): 0223004.
- 6 Schasfoort Richard B M, Tudos J Anna. *Handbook of Surface Plasmon Resonance*[M]. London: Royal Society of Chemistry, 2008: 16-22.
- 7 Ye Gaoxiang. *Phase-Sensitive Surface Plasmon Resonance Imaging Based Sensor and Its Application*[D]. Hanzhou: Zhejiang University, 2014.
叶高翔. 基于相位型表面等离子共振成像的传感器及其应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- 8 C L Wonga, H P Ho, Y K Suenb, *et al.*. Real-time protein biosensor arrays based on surface plasmon resonance differential phase imaging[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2008, 24(4): 606-612.
- 9 Song Zheyi, Feng Guoying, Zhang Tao. Accurate measurement of the refractive index d-glucose solution at various concentrations at different temperatures[J]. *Chinese J Lasers*, 2014, 41(12): 1208008.
宋哲义,冯国英,张涛. 不同浓度不同温度下葡萄糖溶液折射率的精确测量[J]. *中国激光*, 2014, 41(12): 1208008.
- 10 Mu Haiwei, Wang Hongjin, Wang Qiang, *et al.*. Research on theoretical simulation of SPR[J]. *Optical Instruments*, 2011, 33(2): 67-70.
牟海维,王宏瑾,王强,等. 表面等离子体共振理论仿真研究[J]. *光学仪器*, 2011, 33(2): 67-70.

栏目编辑: 何卓铭