

# 波长检测型表面等离子体共振传感器的实验研究

吴平辉<sup>1</sup> 顾菊观<sup>1</sup> 刘彬<sup>2</sup> 隋成华<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 湖州师范学院理学院, 浙江 湖州 313000  
<sup>2</sup> 浙江工业大学激光与光电子技术研究所, 浙江 杭州 310023)

**摘要** 介绍了表面等离子体共振(SPR)传感器的工作原理,设计了一套基于波长检测型 Kretschmann 结构的 SPR 传感测试系统。通过固定入射光角度,以波长为变量,测定了 10 种不同浓度的乙醇水溶液折射率与共振波长之间的对应关系。实验结果表明,共振波长随着样品折射率的增大而逐渐向长波长方向偏移,且两者之间呈现良好的线性关系。通过对共振光谱的分析,实现对未知溶液折射率或者浓度的测定。整个传感器系统具有结构紧凑、操作简单、实时检测和测量准确等优点。

**关键词** 传感器;表面等离子体共振;共振波长;折射率

中图分类号 TN253 文献标识码 A doi: 10.3788/LOP49.022501

## Experimental Research on Wavelength Modulation Surface Plasmon Resonance Sensor

Wu Pinghui<sup>1</sup> Gu Juguan<sup>1</sup> Liu Bin<sup>2</sup> Sui Chenghua<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> School of Science, Huzhou Teachers College, Huzhou, Zhejiang 313000, China  
<sup>2</sup> Institute of Laser and Optoelectronic Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310023, China)

**Abstract** The principle of surface plasmon resonance (SPR) sensor is introduced. A SPR measurement system with Kretschmann configuration is designed based on wavelength modulation technology. The relationship between refractive index and resonance wavelength for ten different concentrations of alcohol solution is measured by detecting the light intensity reflectivities with fixing the incident angle while changing the wavelength. Experimental results show that the resonance wavelength increases with increasing sample refractive index, exhibiting good linearity. The SPR sensor can realize the measurement of refractive index or concentration of unknown solution by analyzing the resonant spectrum. The SPR sensor demonstrated here is featured with compact structure, simple operation, accurate and real time measurement.

**Key words** sensor; surface plasmon resonance; resonance wavelength; refractive index

**OCIS codes** 250.5403; 280.4788

## 1 引言

表面等离子体共振(SPR)是一种发生在金属与电介质界面的物理光学现象<sup>[1]</sup>。由于其对附着在金属表面的电介质折射率非常敏感,可以用于实时跟踪发生在金属表面与介质折射率变化相关的物理量变化以及生物化学的反应和转化过程<sup>[2~6]</sup>。与传统的生化分析技术相比,SPR 技术具有实时动态监测、样品无需标记、灵敏度高、无背景干扰等优点。基于 SPR 原理的传感器已被广泛应用于临床医学、环境监测、食品安全和生物制药等领域<sup>[7~17]</sup>。常用的 SPR 装置根据其耦合结构可分为棱镜型、光栅型、光纤型和集成波导型;若根据其检测方式,则可以分为角度检测型、波长检测型、光强检测型和相位检测型。迄今已商业化的 SPR 仪器多数是采用角度检测型,通过测量反射光与入射角的关系获得被测样品的性质。但是这些仪器价格昂贵

收稿日期: 2011-09-28; 收到修改稿日期: 2011-10-8; 网络出版日期: 2011-12-07

基金项目: 湖州师范学院 2011 年校级科研项目(201140)和浙江省教育厅重点资助项目(Z201018276)资助课题。

作者简介: 吴平辉(1983—)男,硕士,讲师,主要从事光电检测技术和光学设计等方面的研究。

E-mail: wph1021@163.com

(因其使用高质量的激光光源和精密转动装置)、结构复杂、体积庞大,不适合现场在线测量。因此,开发设计微型化、便携式的 SPR 传感器是其发展的必然趋势。

本文根据 SPR 原理设计了一种波长检测型的 SPR 传感装置,通过对不同浓度的乙醇水溶液的测量获得折射率与共振波长的关系,从而实现未知折射率溶液的精确测量。该装置具有操作简单、灵敏度高、响应速度快、易于微型化等优势,在生化检测领域拥有较好的应用前景。

## 2 基本原理

实验证明,当光波在金属与介质界面处发生全反射时,光波的电场强度在界面处并未立即减小为零,而是部分渗透入金属内部形成倏逝波,引发金属表面的自由电子产生表面等离子波(SPW)。在入射角或波长为某一恰当值的条件下,表面等离子波与倏逝波的频率和波矢相等时,二者将发生共振,入射光被金属表面电子吸收,使入射光强度急剧下降,产生衰减全反射现象,因此在反射光谱上出现共振峰。

如图 1 所示,当入射的 p 偏振光(TM 波)在  $x$  方向上的波矢  $k_x$  与表面等离子波的波矢  $k_{sp}$  相等时可激发 SPR。根据麦克斯韦方程和边界条件,可推导出对于表面等离子波有<sup>[1]</sup>

$$k_{sp} = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_1 n_2^2}{\epsilon_1 + n_2^2}}, \quad (1)$$

式中  $k_0 = 2\pi/\lambda_0$  为入射光波在自由空间中波矢的大小,  $\lambda_0$  为入射光波在自由空间中的波长,  $\epsilon_1, \epsilon_2$  分别为金属和电介质 2 的介电常数,  $n_2$  为电介质 2 的折射率。

入射光波的波矢在  $x$  方向上的分量可以表示为

$$k_x = k_0 n_0 \sin \theta, \quad (2)$$

式中  $n_0$  为电介质 1 的折射率,  $\theta$  为入射光的入射角。

当发生等离子波共振时有

$$k_x = \text{Re}(k_{sp}), \text{ i. e. , } k_0 n_0 \sin \theta = \text{Re}\left(k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_1 n_2^2}{\epsilon_1 + n_2^2}}\right). \quad (3)$$

显然,可以通过改变入射光的入射角或波长使(3)式成立,这就是角度检测型和波长检测型 SPR 传感器的工作原理。

## 3 实验装置

设计的波长检测型 SPR 传感器采用经典的 Kretschmann 棱镜耦合结构<sup>[18]</sup>。实验装置如图 2 所示,入射光由波长 215~2000 nm 的 DH-2000-BAL 平衡氙-钨卤灯组式光纤光源(Ocean Optics)产生,通过 P 偏振片获得所需的 TM 光波,以某一合适角度(实验入射角  $\theta=78^\circ$ )射入 K9 玻璃半圆柱棱镜(折射率为 1.5164),经棱镜底面全内反射,反射光线通过一个透镜会聚后进入波长分辨率为 0.25 nm 的 EPP2000 微型光纤光谱仪(StellarNet),由计算机进行数据采集并处理后形成 SPR 反射光谱图。棱镜底面利用热蒸发法真空镀膜技术镀上厚度为 50 nm、纯度为 99.99% 的 Ag 膜作为敏感层,并在 Ag 膜上制作一个安置待测样品的微型流通池,使待测样品直接与 Ag 膜接触。

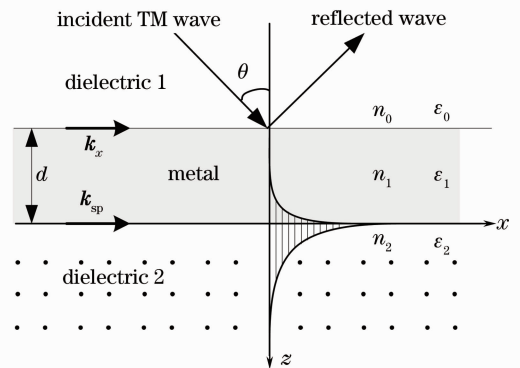


图 1 表面等离子体共振工作原理

Fig. 1 Principle of SPR

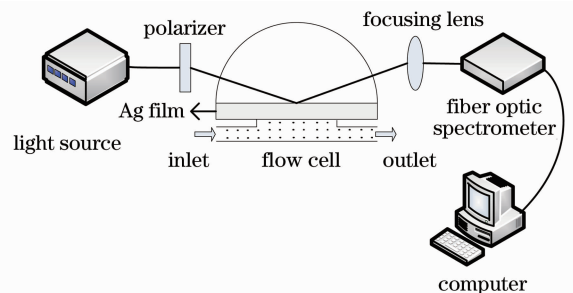


图 2 波长检测型 SPR 传感器装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of wavelength modulation SPR sensor

## 4 实验结果与分析

由于实验中采用的 Ag 膜表面易氧化,因此确定 Ag 膜的稳定性和重复性极为重要,相关工作已在文献[19]中详细介绍,在此不展开讨论。为了验证上述传感器的性能,待 Ag 膜相对稳定后,在室温为 25 °C 的环境中,首先通过电子天平将 99.99% 的分析纯乙醇和去离子水按照不同比例配置浓度分别为 2%,4%,6%,8%,10%,12%,14%,16%,18% 和 20% (质量分数) 的乙醇水溶液作为待测样品,并使用阿贝折射仪对这 10 种溶液的折射率进行多次测量。然后,将配置好的不同浓度的乙醇水溶液依次缓慢通过流通池,测量记录获得相应的 SPR 光谱曲线族,如图 3 所示。

由图 3 可见,随着乙醇水溶液浓度的增大,SPR 光谱的共振波长( $\lambda_{sp}$ )位置向长波长方向移动(即发生红移),从 570.74 nm 一直增大到 592.85 nm。表 1 给出了被测溶液浓度、折射率与其对应的 SPR 光谱共振波长的关系。

表 1 共振波长与折射率的关系

Table 1 Resonance wavelength versus refractive index

C / %	n	$\lambda_{sp}$ / nm	C / %	n	$\lambda_{sp}$ / nm
2	1.3341	570.74	12	1.3397	583.04
4	1.3349	573.20	14	1.3414	585.51
6	1.3360	575.66	16	1.3426	587.96
8	1.3372	578.12	18	1.3439	590.42
10	1.3385	580.58	20	1.3452	592.85

为了进一步获得 SPR 共振波长与乙醇溶液折射率之间的定量关系,从而实现对未知折射率(进而浓度)乙醇溶液的测量,对表 1 中的数据进行线性拟合,得到  $\lambda_{sp}$ -n 的关系曲线,如图 4 所示。拟合曲线的函数表达式为

$$\lambda_{sp} = -1999.4097 + 1927.2160n.$$

从图中可见,乙醇水溶液折射率与共振波长之间呈现良好的线性关系,其相关系数为 0.99815,标准差为 0.479986。

在实际工作中,灵敏度是衡量传感器性能的重要指标之一,SPR 传感器的灵敏度定义为被测物单位折射率变化所对应的共振信号的改变量<sup>[20]</sup>。SPR 传感器的折射率灵敏度为 1927.2 nm/RIU,即图 4 拟合曲线的斜率。必须指出的是,从理论上讲,溶液折射率的任何细微变化都将引起共振波长的偏移,但由于传感器是采用光谱检测,势必对光谱仪的波长分辨率提出较高的要求。因此,如果选择高分辨率的光谱分析仪将进一步提高传感器的测量精度和灵敏度。

## 5 结论

根据 SPR 原理设计了一种波长检测型 SPR 传感装置。该传感器采用固定入射光角度,以波长为变量,通过实验测量了不同浓度的乙醇水溶液的折射率与共振波长的关系。实验结果表明,共振波长随着液体折射率的增大而逐渐向长波长方向偏移,传感器的折射率灵敏度为 1927.2 nm/RIU。

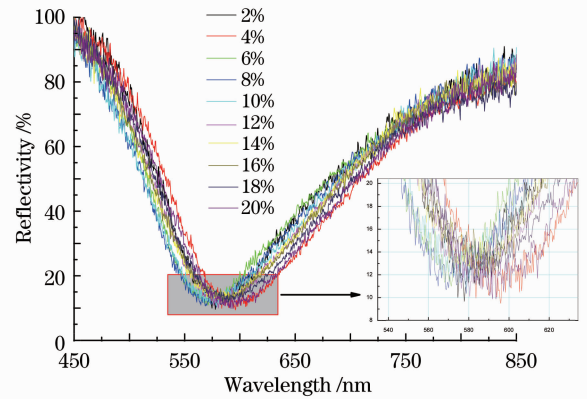


图 3 不同浓度乙醇水溶液的 SPR 谱线,插图为曲线局部放大图

Fig. 3 SPR spectra for alcohol solutions with different concentrations. Inset is the magnified image of the curves

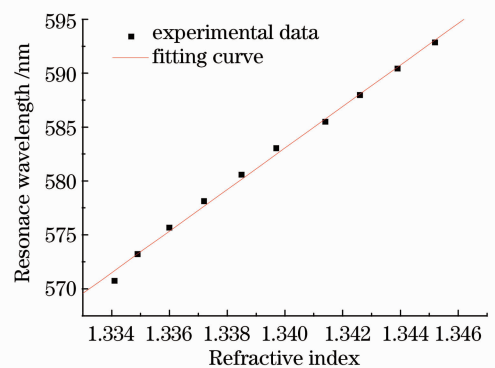


图 4 共振波长随乙醇折射率的变化

Fig. 4 Resonance wavelength as a function of alcohol solution refractive index

## 参 考 文 献

- 1 J. R. Sambles, G. W. Bradbery, F. Z. Yang. Optical excitation of surface plasmons; an introduction [J]. *Contemp. Phys.*, 1991, **32**(3): 173~183
- 2 W. L. Barnes, A. Dereux, T. W. Ebbesen. Surface plasmon subwavelength optics [J]. *Nature*, 2003, **424**(6950): 824~830
- 3 J. Homola, S. S. Yee, G. Gauglitz. Surface plasmon resonance sensors: review [J]. *Sensors Actuat. B*, 1999, **54**(1): 3~15
- 4 B. Hecht, H. Bielefeldt, L. Novotny *et al.*. Local excitation, scattering, and interference of surface plasmons [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**(9): 1889~1892
- 5 S. M. Nie, S. R. Emery. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering [J]. *Science*, 1997, **275**(5303): 1102~1106
- 6 W. L. Barnes, S. C. Kitson, T. W. Preist *et al.*. Photonic surfaces for surface plasmon polaritons [J]. *J. Opt. Soc. Am. A*, 1997, **14**(7): 1654~1661
- 7 E. Hutter, J. H. Fendler. Exploitation of localized surface plasmon resonance [J]. *Adv. Mater.*, 2004, **16**(19): 1685~1706
- 8 N. Zhang, R. Schweiss, Y. Zong *et al.*. Electrochemical surface plasmon spectroscopy: recent development and applications [J]. *Electrochim. Acta*, 2007, **52**(8): 2869~2875
- 9 Y. C. Cheng, W. K. Su, J. H. Liou. Application of a liquid sensor based on surface plasma wave excitation to distinguish methyl alcohol from ethyl alcohol [J]. *Opt. Engng.*, 2000, **39**(1): 311~314
- 10 S. I. Bozhevolnyi, V. S. Volkov, K. Leosson. Localization and waveguiding of surface plasmon polaritons in random nanostructures [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **89**(18): 186801
- 11 P. Englebienne, A. V. Hoonacker, M. Verhas. Surface plasmon resonance: principles, methods and applications in biomedical sciences [J]. *Spectrosc.*, 2003, **17**(2): 255~273
- 12 J. Homola. Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species [J]. *Chem. Rev.*, 2008, **108**(2): 462~493
- 13 X. Liu, D. Q. Song, Q. L. Zhang *et al.*. Wavelength-modulation surface plasmon resonance sensor [J]. *Trends Anal. Chem.*, 2005, **24**(10): 887~893
- 14 Zeng Jie, Liang Dakai, Cao Zhenxin. Study on a novel optical fiber temperature sensor based on surface plasmon resonance [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(7): 838~842  
曾捷, 梁大开, 曹振新. 光纤表面等离子体波共振温度传感器的研究 [J]. *中国激光*, 2004, **31**(7): 838~842
- 15 Hong Xiaogang, Xu Wendong, Zhao Chengqiang *et al.*. Optimal design of surface plasmon resonance films structure [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(7): 2164~2169  
洪小刚, 徐文东, 赵成强等. 表面等离子体共振膜系结构优化设计 [J]. *光学学报*, 2010, **30**(7): 2164~2169
- 16 Gao Xingyu, Ning Lihua. Optical properties of surface plasmons excited by metallic nanostructure waveguides [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2011, **48**(4): 042401  
高兴宇, 宁黎华. 金属纳米结构波导激发表面等离子体的光学特性 [J]. *激光与光电子学进展*, 2011, **48**(4): 042401
- 17 Guan Chunying, Yuan Libo, Shi Jinhui. Microstructured-fiber surface plasmon resonance sensor [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(2): 0206003  
关春颖, 苑立波, 史金辉. 微孔光纤表面等离子体共振传感特性分析 [J]. *光学学报*, 2011, **31**(2): 0206003
- 18 E. Kretschmann, H. Raether. Radiative decay of nonradiative surface plasmons excited by light [J]. *Z. Naturforsch A*, 1968, **23**(12): 2135~2136
- 19 Sui Chenghua, Li Yan, Cai Xia *et al.*. Study on surface plasmon resonance sensor working at the wavelength interrogation mode [J]. *J. Zhejiang Univ. Technol.*, 2010, **38**(2): 233~236  
隋成华, 李燕, 蔡霞等. 波长指示型表面等离子共振传感器的研究 [J]. *浙江工业大学学报*, 2010, **38**(2): 233~236
- 20 Zhao Xiaojun, Chen Huanwen, Song Daqian *et al.*. Surface plasmon resonance sensor, part I: fundamentals [J]. *Anal. Instrum.*, 2000, (4): 1~8  
赵晓君, 陈焕文, 宋大千等. 表面等离子体共振传感器 I: 基本原理 [J]. *分析仪器*, 2000, (4): 1~8