

液体棱镜检测系统的温度特性研究

刘晓菲¹, 张学如², 兰国强³, 冯中营¹, 韦仙¹, 刘阳¹

¹太原工业学院理学系, 山西 太原 030008;

²哈尔滨工业大学物理系, 黑龙江 哈尔滨 150001;

³黑龙江大学电子工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150080

摘要 环境温度的变化对表面等离子体共振(SPR)检测系统产生的热效应会影响共振条件和相关输出量。建立液体棱镜 SPR 检测系统,对系统中各介质层的热性能进行详细分析。基于介质层的折射率与温度关系的理论模型,数值模拟了环境温度变化对各介质层共振曲线和共振角的影响。模拟结果表明去离子水的热致折射率变化比玻璃基底和金属薄膜高 1~2 个数量级。实验上,采用自主搭建的共振检测系统研究共振角偏移和水的折射率变化对外界温度改变的依赖关系。结果表明当外界环境温度变化范围为 29 K 时,共振角偏移量是 0.216°,水的折射率变化达到 4.02×10^{-3} ,并推导出水的折射率与温度之间关系的表达式。实验结果和理论计算基本一致,为进一步提高检测系统的灵敏度奠定了基础。

关键词 表面光学; 表面等离子体共振; 液体棱镜; 共振角; 温度变化; 折射率

中图分类号 O436 文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.022402

Study on Temperature Characteristics of Liquid Prism Detection System

Liu Xiaofei¹, Zhang Xueru², Lan Guoqiang³, Feng Zhongying¹, Wei Xian¹, Liu Yang¹

¹Department of Science, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan, Shanxi 030008, China;

²Department of Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin, Heilongjiang 150001, China;

³College of Electronic Engineering, Heilongjiang University, Harbin, Heilongjiang 150080, China

Abstract It is demonstrated that, in the surface plasmon resonance (SPR) detection system, the thermal effect generated by the variation of environmental temperature will affect the resonance condition and correlated output. The SPR detection system based on the liquid prism is set up, in which the thermal performance of each dielectric layer is analyzed in detail. Based on the theoretical model on the relationship between the refractive index of the dielectric layer and the temperature, the influences of the environment temperature variation on both the resonance curve and resonance angle of each dielectric layer are numerically simulated. The simulated results show that the thermal effected refraction variation of deionized water are 1-2 orders higher than that of glass substrate and metal film. By exploiting self-build resonance detection system, we experimentally explore the dependences of both the resonance angle deviation and the refractive index change of water on environmental temperature variation. The results indicate that when the variation range of the environment temperature is 29 K, the resonance angle offset is 0.216° and the refraction change of the water reaches up to 4.02×10^{-3} . Also, the formula of the relationship between the refraction of the water and the temperature is attained. The experimental results basically agree with the theoretical calculations, which lay foundation for further improvement of the sensitivity of the detection system.

Key words optics at surfaces; surface plasmon resonance; liquid prism; resonance angle; temperature variation; refractive index

OCIS codes 240.6680; 230.5480; 260.5740; 190.4870

收稿日期: 2017-07-27; 收到修改稿日期: 2017-09-04

基金项目: 国家自然科学基金(11374079)、太原工业学院青年科学基金(2015LQ14)、太原理工大学青年基金(2015QN066)

作者简介: 刘晓菲(1988—),女,硕士,助教,主要从事表面等离子体共振方面的研究。E-mail: liuxiaofei0354@163.com

1 引言

表面等离子体共振 (SPR) 技术具备高灵敏度、近场增强及良好的空间局域性等特点, 已被广泛地应用于纳米集成领域和传感领域, 具有广阔的应用前景与巨大的商业化潜力^[1-2]。基于 SPR 技术研制的传感器, 通常由高精度的光学元件和控制系统组成^[3]。然而, 在实验研究和实际应用中, 外界温度会直接影响传感器的性能, 使内部光学元件产生热效应, 从而影响传感系统的精度^[4-6]。因此, 深入研究温度对 SPR 传感器性能的影响将为实现高灵敏度的传感器提供一定的理论指导和实验基础。

角度调制的 SPR 传感器主要由 Otto 棱镜和 Kretschman 棱镜组成。研究表明温度变化主要影响棱镜结构的折射率^[7]。金属薄膜、玻璃基底以及待测物质等这些介质在变温条件下会产生热膨胀, 从而改变介质折射率、浓度和密度等物理属性, 最终降低测量的准确性^[8-9]。温度对传感器灵敏度的影响受到科研工作者越来越多的重视^[10-12]。一方面, 通过对 Drude 模型进行不断地完善与简化, 研究金属薄膜的热光性质, 金属材料受热膨胀直接导致共振角的偏移, 同时调制共振吸收峰的形状^[13]。另一方面, 利用 SPR 技术探索了温度对金属纳米粒子、蛋白质及有机高分子聚合物等材料性能的影响, 温度会直接导致探测的共振曲线产生红移或者蓝移^[14]。在波长调制下, Gentleman 等^[15]利用 SPR 技术对氯化钠样品进行检测, 发现了温度变化会导致共振波长漂移, 提出应该对测量的结果进行校准。

Moreira 等^[16]采用复杂的热隔离容器, 分析了温度会影响 SPR 传感器的性能, 指出棱镜、金属薄膜和水溶液的折射率会随着温度产生变化。

基于温度变化对 SPR 传感器灵敏度的调制, 本文对棱镜 SPR 检测系统中各部分介质层 (玻璃基底、金属薄膜与去离子水) 热性能进行详细研究和讨论, 分析在相同温度变化条件下各介质层受热影响对共振曲线和共振角的调制, 结果表明去离子水的折射率受温度影响产生的变化比玻璃基底和金属薄膜高 1~2 个数量级。通过研究外界温度对共振角偏移和去离子水折射率产生的影响, 得到去离子水的折射率与温度之间的关系。

2 模型建立

液体棱镜检测系统产生表面等离子体波 (SPW) 衰减全反射的结构主要由 50 nm 的银薄膜、170 μm 的 BK7 玻璃基底和待测物质去离子水组成^[17]。图 1(a) 与 (b) 分别为液体棱镜结构的平面图和立体图, 这种液体棱镜结构被设置成直角 V 型槽结构, 一方面槽内可以盛放待测液体, 形成“去离子水—BK7 玻璃基底—金属薄膜—空气”这样一个多层膜结构, 并且待测物质与玻璃基底直接接触更易清洗和更换样品, 不影响结构的二次使用。同时 SPR 共振角随待测介质折射率的变化而变化; 另一方面, 光路设计和调节简单, 更易操作, 将 V 型槽安装在步进电机上, 实现自动化探测, 如图 2 所示。由于 V 型槽的角度为直角, 入射和反射光束始终与液面垂直, 探测器始终能够完美接受反射光束, 探测信号更为稳定。

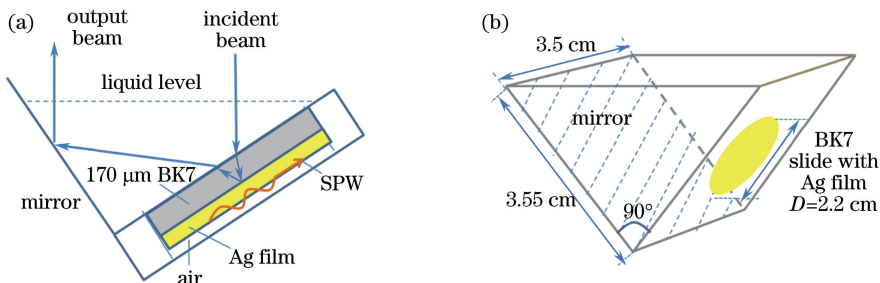


图 1 液体棱镜示意图。(a)平面图;(b)立体图

Fig. 1 Schematic of the liquid prism. (a) Plane graph; (b) stereogram

3 理论分析

液体棱镜的多层介质层都可以表示为介电常数与温度的函数, 随着温度的变化会积累一些热效应, 导致探测信号漂移, 共振角发生变化, 影响测量的灵敏度和准确性^[18-19]。

3.1 温度变化对金属薄膜折射率的影响

在一定的波长范围内, 金属薄膜的光学性质能够用 Drude 模型进行分析和解释^[20-21]。贵金属薄膜 (主要指金膜、银膜) 的复介电常数一般可以表示为^[22]:

$$\epsilon_m = \epsilon_{mr} + i\epsilon_{mi} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\omega_c)}, \quad (1)$$

式中 ϵ_m 、 ϵ_{mr} 、 ϵ_{mi} 分别表示金属薄膜的介电常数、介

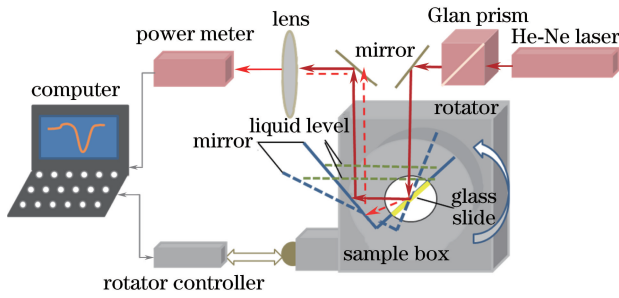


图2 探测光路图

Fig. 2 Light path diagram for probing

电常数的实部和虚部, ω 为入射光的频率, 数量级约为 10^{15} s^{-1} , ω_p 为等离子体的共振频率, ω_c 为碰撞频率。 ω_p 、 ω_c 是与温度有关的函数。 ω_p 与体热膨胀系数 $\alpha_V(T)$ 有关, 可以表示为^[16]:

$$\omega_p(T) = \omega_p(T_0) \exp\left[-\frac{1}{2} \int_{T_0}^T \alpha_V(T) dT\right], \quad (2)$$

$$\alpha_V(T) = \frac{\gamma C_V(T)}{K}, \quad (3)$$

式中 $\omega_p(T_0)$ 是在温度 T_0 为 300 K 时的等离子体频率; K 、 $C_V(T)$ 、 γ 分别表示金属的体变模量、定容比热、艾格森常数^[16,22]。由 Debye 近似可得 $C_V(T)$

表1 用于数值模拟的银膜参数

Table 1 Silver film parameters used for numerical simulation

Parameter	$\omega_p(T_0)$ / (rad/s)	ω_0 / (rad/s)	γ	K / GPa	θ_D / K	N / cm^{-3}
Quantitative value	1.372×10^{16}	2.0347×10^{13}	2.45	101.0	225	5.9×10^{22}
Parameter		E_F / eV	Δ	k_B / ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$)	Γ	
Quantitative value	0.37	5.48	0.73	1.38062×10^{-23}	0.55	

因此, 由 (1)、(2)、(5)、(6) 式可以得出金属薄膜介电常数和折射率的实部和虚部也与温度有关, 可表示为:

$$\epsilon_{mr}(T) = 1 - \frac{\omega_p^2(T)}{\omega^2 + \omega_c^2(T)}, \quad (7)$$

$$\epsilon_{mi}(T) = \frac{\omega_p^2(T)\omega_c(T)}{\omega[\omega^2 + \omega_c^2(T)]}. \quad (8)$$

图 3(a)、(b) 分别数值模拟了银膜介电常数的实部 ϵ_{mr} 和虚部 ϵ_{mi} 在 532, 632.8, 980 nm 三种波长下随温度的变化, 温度范围为 100~800 K。从图 3 可以看到, ϵ_{mr} 随温度升高逐渐减小, ϵ_{mi} 随温度升高数值变大。银膜的 ϵ_{mr} 和 ϵ_{mi} 随温度的变化会对 SPR 共振角产生一定的影响。

假定去离子水和 BK7 玻璃不受温度变化的影响, 采用波长为 632.8 nm 的光源, 对银膜介电常数随温度的变化对共振角的影响进行理论模拟, 如图 4 所示。当温度从 300 K 每隔 50 K 变化到 550 K 时, 发现随温度升高逐渐变大的银膜介电常数实部

可以表示为:

$$C_V(T) = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (4)$$

式中 k_B 是玻尔兹曼常数, N 和 θ_D 分别是金属中的电子数密度和金属的 Debye 温度。上述常量数值如表 1 所示。

Drude 模型中, 金属中的粒子碰撞主要有两种: 电子-电子之间的碰撞, 即 ω_{ee} , 光子-电子之间的碰撞, 即 ω_{ep} , 电子-电子和光子-电子之间的相互作用与温度有关, 导致总的碰撞频率 $\omega_c = \omega_{ee} + \omega_{ep}$ 与温度有关^[23]。Lawrence 模型提供了 ω_{ee} 与温度有关的表达式:

$$\omega_{ee} = \frac{\pi^3 \Gamma \Delta}{12 \hbar E_F} \left[(k_B T)^2 + \left(\frac{\hbar \omega}{2\pi}\right)^2 \right], \quad (5)$$

式中 Γ 为费米表面的散射概率, Δ 为部分散射常数, \hbar 为费米常数 (约为 $1.1 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$), E_F 为费米能级。由 Holstein 模型可得^[24]:

$$\omega_{ep} = \omega_0 \left(\frac{2}{5} + \frac{4T^5}{\theta_D^5} \int_0^{\theta_D/T} \frac{z^4}{e^z - 1} dz \right), \quad (6)$$

式中 ω_0 为常数, z 表示相对温度的变量。其中常量数值如表 1 所示^[25-26]。

使共振角度从 50.355° 增大到 50.386° , 即向大角度方向偏移, 偏移量为 0.031° 。银膜介电常数的虚部随温度升高也明显变大, 使共振吸收峰的最低反射率也逐渐增大。

3.2 温度变化对 BK7 玻璃折射率的影响

BK7 玻璃的折射率不仅与入射光波的波长有关, 而且与温度也有一定的关系。玻璃的折射率随波长 λ 的变化通常用 Sellmeier 方程来描述^[27]:

$$n_p(\lambda) =$$

$$\sqrt{1 + \frac{A_1 \lambda^2}{\lambda^2 - B_1^2} + \frac{A_2 \lambda^2}{\lambda^2 - B_2^2} + \frac{A_3 \lambda^2}{\lambda^2 - B_3^2}}, \quad (9)$$

式中 A_1 、 A_2 、 A_3 、 B_1 、 B_2 、 B_3 均为常数, 其值见表 2^[28]。

在固定波长下, 玻璃的折射率随温度的变化可以用热光系数 dn_p/dT 表示^[20]:

$$n_p(T) = n_p(T_0) +$$

$$(T - T_0) \times \frac{dn_p(\lambda)}{dT}, \quad (10)$$

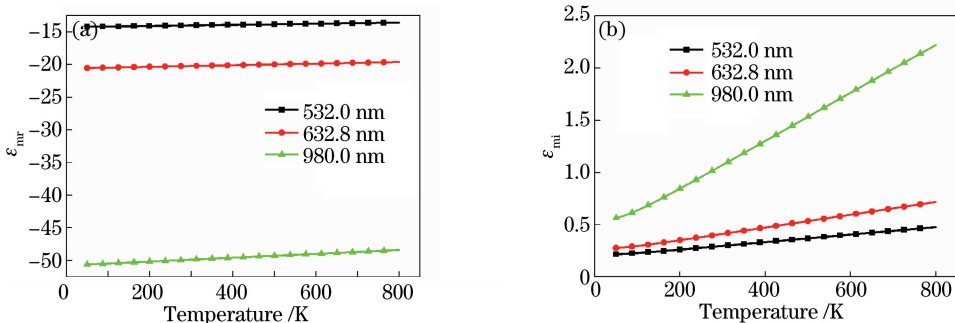


图3 不同波长下银膜介电常数的(a)实部和(b)虚部随温度的变化

Fig. 3 Dependence of the (a) real part and (b) imaginary part of dielectric constant of silver film on the temperature at different wavelengths

表2 BK7 折射率色散参数

Table 2 Dispersion parameters of BK7 refractive index

Parameter	A_1	A_2	A_3	$B_1/10^{-3}$	$B_2/10^{-2}$	$B_3/10^2$
Quantitative value	1.03961212	0.23179234	1.01046945	6.00069867	2.00179044	1.03560653

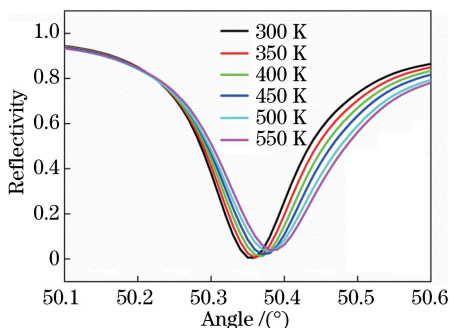


图4 银膜介电常数随温度变化对 SPR 曲线的影响

Fig. 4 Influence of the temperature variation of dielectric constant of silver film on SPR curve

式中 $n_p(T_0)$ 表示室温 (20 °C) 下 BK7 玻璃在某一波长下的折射率。玻璃的热光系数同样是关于波长的函数,可由光激子带隙、等熵带隙的温度系数和热膨胀系数 α 表示^[28]:

$$2n_p(\lambda) \frac{dn_p(\lambda)}{dT} = [n_p^2(\lambda) - 1] \times \left[-3\alpha - \frac{1}{E_{eg}} \frac{dE_{eg}}{dT} \frac{E_{ig}^2}{(E_{ig}^2 - E^2)} \right], \quad (11)$$

式中 $\frac{1}{E_{eg}} \cdot \frac{dE_{eg}}{dT}$ 为激子带隙 E_{eg} 的温度系数, E 为光子的能量, E_{ig} 为紫外区域的等熵带隙。(11)式可以重新整理为:

$$2n_p(\lambda) \frac{dn_p(\lambda)}{dT} = K^2 \left(-3\alpha R - \frac{1}{E_{eg}} \frac{dE_{eg}}{dT} R^2 \right), \quad (12)$$

式中 α 表示热膨胀系数,这里 $R = \lambda^2 / (\lambda^2 - \lambda_{ig}^2)$, λ_{ig}

指在紫外区域与等熵带隙相关的波长,相关的常数 K 可以用红外区域低频折射率 n_0 表示,即: $K^2 = n_0^2 - 1$ 。对于 BK7 玻璃, $\lambda_{ig} = 0.129 \mu\text{m}$, $n_0 = 1.488$ 。因此,整理(12)式可得玻璃的折射率和热光系数的 Sellmeier 色散关系,写为如下关于波长的函数:

$$2n_p(\lambda) \frac{dn_p(\lambda)}{dT} = GR + HR^2, \quad (13)$$

式中 G 和 H 是光学常数,用 α 和激子带隙 E_{eg} 的温度系数来表示,即: $G = -3\alpha K^2$, $H = (1/E_{eg})(dE_{eg}/dT)K^2$, G 和 H 的值分别为 $-26.95561 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $33.6507 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。可以得到玻璃的热光系数与波长之间的关系,对于 BK7 玻璃,当波长逐渐增大,热光系数逐渐减小,量级为 10^{-6} ,如图 5(a)所示。不同波长折射率随温度变化的趋势相同,随着温度的升高,折射率逐渐增大,如图 5(b)所示。

图 6 为入射波长 632.8 nm 时,银薄膜和 BK7 玻璃基底折射率随温度变化的共振曲线,共振角度从 50.356° 增大到 50.384°,共振角的偏移量为 0.028°。直观得出,随着温度的升高,BK7 玻璃的折射率变小并影响共振角向小角度方向移动。通过比较这两种情况的共振角变化可以得出,银膜的介电常数受环境温度变化导致共振角的漂移要比 BK7 玻璃明显。

3.3 温度变化对去离子水折射率的影响

实验中采用去离子水作为标准样品,水的折射率也是关于密度、波长和温度的函数,基于摩尔折射率和洛伦兹-洛伦兹函数^[16],得出水的相关折射率方程为:

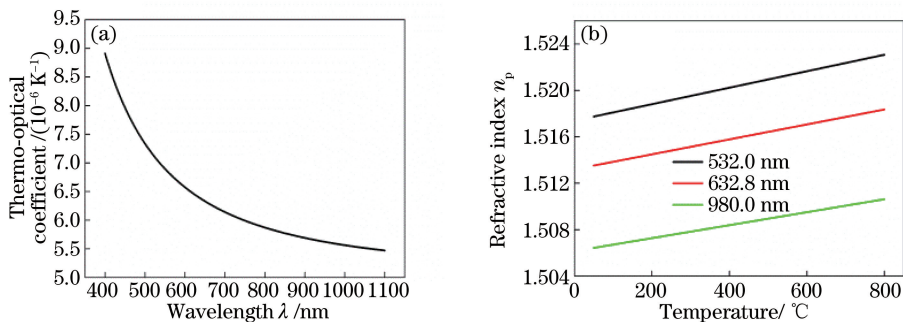


图 5 (a) BK7 玻璃的热光系数与波长之间的关系;(b)不同波长下 BK7 玻璃折射率随温度的变化

Fig. 5 (a) Thermo-optical coefficient of the BK7 glass as a function of wavelength; (b) refractive index of the BK7 glass as a function of temperature at different wavelengths

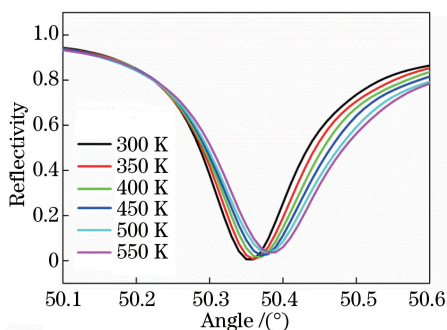


图 6 银膜和 BK7 玻璃基底随温度变化的 SPR 曲线

Fig. 6 SPR curves of silver film and BK7 glass substrate as a function of temperature

$$\frac{n_a^2 - 1}{n_a^2 + 2} \left(\frac{1}{\rho} \right) = a_0 + a_1 \bar{\rho} + a_2 \bar{T} + a_3 \bar{\lambda}^2 \bar{T} + \frac{a_4}{\bar{\lambda}^2} + \frac{a_5}{\bar{\lambda}^2 - \bar{\lambda}_{UV}^2} + \frac{a_6}{\bar{\lambda}^2 - \bar{\lambda}_{IR}^2} + a_7 \bar{\rho}^2, \quad (14)$$

式中 $a_0 \sim a_7, \bar{\lambda}_{UV}, \bar{\lambda}_{IR}$ 为无量纲常数, 其值如表 3 所示; n_a 为水的折射率; $\bar{\rho}, \bar{\lambda}, \bar{T}$ 是无量纲变量, 可表示为^[29]: $\bar{\rho} = \rho / \rho^*$ ($\rho^* = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$), ρ 为不同温度

下去离子水的密度), $\bar{T} = T / T^*$ ($T^* = 273.15 \text{ K}$), $\bar{\lambda} = \lambda / \lambda^*$ ($\lambda^* = 0.589 \mu\text{m}$).

根据(14)式对水的折射率与温度之间的关系进行仿真, 结果如图 7 所示, 可以看出水的折射率与温度和波长有关。同一温度下, 波长不同水的折射率不同; 不同波长下, 水的折射率都随温度升高逐渐减小。当温度变化范围较小, 温度与折射率之间可简单地拟合成线性关系。

通过折射率和非涅耳公式之间的关系, 可以得出温度对液体棱镜介质层的折射率产生影响, 导致共振角位置发生变化。当入射光为 632.8 nm, 同时考虑银膜、BK7 玻璃基底和去离子水随外界温度的变化对共振角影响的大小, SPR 曲线如图 8 所示。当温度为 273.15 K 时, 取水的折射率为 1.33308, 此时共振角为 50.349 $^{\circ}$ 。当温度由 273.15 K 升高到 333.15 K, 共振角从 50.349 $^{\circ}$ 变化到 50.708 $^{\circ}$, 共振角变化 0.359 $^{\circ}$ 。通过数值模拟从温度变化的范围以及温度对共振角移动的影响中可以得到去离子水的折射率随温度的变化要远大于银膜和玻璃基底对共振角位置的影响。

表 3 $a_0 \sim a_7, \bar{\lambda}_{UV}, \bar{\lambda}_{IR}$ 的数值

Table 3 Quantitative values of $a_0 \sim a_7, \bar{\lambda}_{UV}$ and $\bar{\lambda}_{IR}$

Parameter	Quantitative value	Parameter	Quantitative value
a_0	0.244257733	a_4	$1.58920570 \times 10^{-3}$
a_1	$9.74634476 \times 10^{-3}$	a_5	$2.45934259 \times 10^{-3}$
a_2	$-3.73234996 \times 10^{-3}$	a_6	0.900704920
a_3	$2.68678472 \times 10^{-4}$	a_7	$-1.6626219 \times 10^{-2}$
$\bar{\lambda}_{UV}$	0.229202	$\bar{\lambda}_{IR}$	5.432937

当温度变化范围在几十摄氏度甚至几摄氏度时, 去离子水的共振角就已经有明显的偏移, 说明折射率变化明显。而银膜和 BK7 玻璃折射率变化对共振角的影响在温度变化范围达到几百摄氏度时, 共振角的位置开始有微小的偏移量。通过分析计算表明: 液体棱镜中各个介质的热致折射率越大, 对共

振角的影响越明显。在该结构中, 水的热致折射率变化的量级大约为 10^{-4} K^{-1} , 比银膜和 BK7 玻璃的热光系数的量级要大, 对共振吸收峰位置的影响起决定作用; 通过角度偏移和温度变化得出水、银膜和 BK7 玻璃的 $d\theta/dT$ 量级分别为: $10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}$, 相比而言, 可以忽略银膜和玻璃基底对共振角的影响。

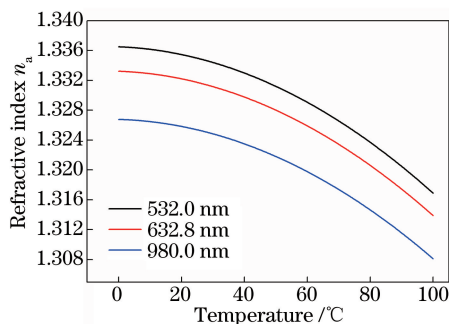


图7 不同波长下水的折射率随温度的变化关系
Fig. 7 Refractive index of water as a function of temperature at different wavelengths

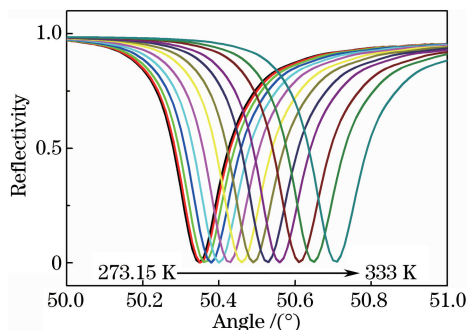


图8 银膜、BK7玻璃基底、去离子水随温度变化的SPR曲线
Fig. 8 SPR curves of silver film, BK7 glass substrate and deionized water at different temperatures

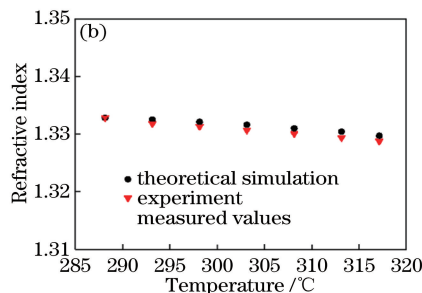
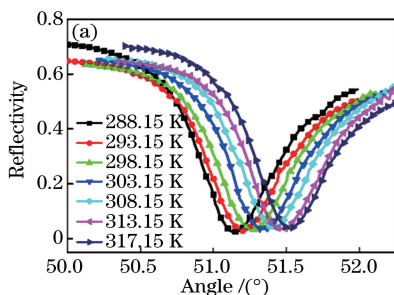


图9 (a)去离子水在不同温度下的SPR曲线;(b)折射率和温度之间的关系

Fig. 9 (a) SPR curves of the deionized water at different temperatures; (b) relationship between the refractive index and temperature

4 实验结果分析

将搭建的实验光路(图2)置于温度为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、湿度为 40% 的实验平台上,采用波长为 632.8 nm 的激光器对V型槽内多层介质进行照射进而激发表面等离子体波,每隔 5 K 测量温度范围在 $288.15\sim 317.15\text{ K}$ 下去离子水的共振曲线。为减小实验误差,提高实验结果的准确性,实验过程中主要采取以下措施:一方面,激光束入射到介质层表面会产生局部热积累效应,这种热效应不仅与激光的光功率直接相关,而且与光束照射的时间长短有关。因此在实验中采用小功率(5 mW)的He-Ne激光器作为入射光源,同时在扫描某一温度下去离子水的共振曲线时,调整步进电机步长为 10 step/s ,只对共振角附近进行小角度扫描和探测,角度扫描范围为 2° ,这样小范围采集数据时间短,整个扫描过程仅为 16 s ,可以有效避免激光束局部产生的热效应;另一方面,在V型槽内壁置入热敏温度计,用于读取槽中的液体温度。但是,由于实验系统并未设计保温装置,在实验测量过程中槽中水溶液的温度不可能保持一个恒定的温度值,因此,在某一温度下探测共振角位置,扫描时间必须很短,有利于减小实验过程中水的温度变化,同时对热敏温度计温度进行

多次读取并取平均值,尽量减小实验误差。

实验条件下温度为 $288, 293, 298, 303, 308, 313, 317\text{ K}$ 的去离子水SPR共振曲线如图9(a)所示。从图中可得,随着温度的升高共振角向大角度方向偏移,实验曲线的整体变化趋势与理论模拟变化趋势一致,能够在实验中观察到明显的实验效果。除去系统误差并对实验数据进行小角度拟合,共振角随着温度的变化从 51.147° 变化到 51.363° ,共振角变化了 0.216° ,折射率变化了 4.02×10^{-3} 。理论条件下,共振角变化角度为 0.180° ,折射率变化为 3.09×10^{-3} 。

去离子水在理论模拟和实验条件下折射率和温度的关系图如图9(b)所示,折射率变化在低温区域吻合得比较好,理论模拟和实验测量出的折射率相差较小,而随着温度的逐渐升高,实验值和理论值之间的误差稍微变得明显。引起误差的原因主要有以下几方面:第一,在角度扫描中,由于测量次数较多,步进电机每测量一次进行自动归位进行下次测量,重复性归位会导致一定的系统误差;第二,实验未设置保温装置,实验过程中V型槽内温度会产生微小变化,热敏温度计并不能对温度进行精确测量;第三,实验中,由于银膜和BK7玻璃基底的折射率随温度变化相对较小,因此并未进行考虑,但这会造成

误差;第四,在实验中虽采用小功率的激光器,但是激光束长时间照射液体棱镜介质层会产生热积累效应,同样也会影响介质层的折射率,影响实验进而产生误差。

通过实验验证发现,温度从 288.15 K 升高到 317.15 K,去离子水的共振角从 51.147° 逐渐增大到 51.363° ,折射率从 1.33281 减小到 1.32879,拟合得出去离子水的折射率和温度之间的关系为: $n = 1.3636 - 1.325 \times 10^{-4} T$,与理论模拟相符合。该实验系统可用于测量不同温度下液体的折射率。

5 结 论

从理论与实验上研究了复杂外界温度环境对液体棱镜检测系统的影响,详细分析了 SPR 共振曲线与共振角度随温度的变化规律。基于介质层的折射率与温度关系的理论模型,进一步讨论了温度变化对银膜、BK7 玻璃基底和去离子水折射率的影响,得出去离子水折射率对温度改变 (dn/dT) 最为敏感,当温度从 288.15 K 升高到 317.15 K(变化范围为 29 K)时,折射率变化 3.09×10^{-3} 。最后采用搭建的 SPR 共振系统检测温度变化对去离子水折射率的调制规律,实验数据显示水的折射率随水温的升高而下降,当温度变化范围(从 288.15 K 升高到 317.15 K)相同,折射率变化 4.02×10^{-3} 。同时拟合出去离子水的折射率和温度之间的线性关系,理论与实验基本相符。本实验检测系统与理论分析模型同样可用于测量与分析温度变化对其他液体折射率的影响,为开发与研制复杂温度环境条件下的高灵敏 SPR 传感器提供一定的理论与实验基础。

参 考 文 献

- [1] Qi P, Ma X, Zhong J G, *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.
- [2] Zhan Z B, Grote F, Wang Z J, *et al.* Degenerating plasmonic modes to enhance the performance of surface plasmon resonance for application in solar energy conversion [J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(24): 1501654.
- [3] Lan G Q, Liu S G, Zhang X R, *et al.* A simplified high figure-of-merit prism-free surface plasmon resonance refractive index sensor based on self adaptive angular interrogation [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2015, 86(2): 025006.
- [4] Lan G Q, Liu S G, Ma Y, *et al.* Sensitivity and figure-of-merit enhancements of liquid-prism SPR sensor in the angular interrogation [J]. *Optics Communications*, 2015, 352: 49-54.
- [5] Lan G Q, Liu S G, Zhang X R, *et al.* Highly sensitive and wide-dynamic-range liquid-prism surface plasmon resonance refractive index sensor based on the phase and angular interrogations [J]. *Chinese Optics Letters*, 2016, 14(2): 022401.
- [6] Qi P, Ma X, Zhang Z B, *et al.* Research on anti-noise-interference method of angle scanning surface plasmon resonance sensor [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2015, 52(5): 052401.
齐攀, 马骁, 张子邦, 等. 角度扫描型表面等离子体共振传感器抗噪声干扰的方法研究 [J]. *激光与光电子学进展*, 2015, 52(5): 052401.
- [7] Fillion-Côté S, Tabrizian M, Kirk A G. Real-time measurement of complex refractive indices with surface plasmon resonance [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 245: 747-752.
- [8] Wu Y C, Gu Z T, Yuan Y F. Research of measurement errors caused by salt solution temperature drift in surface plasmon resonance sensors [J]. *Chinese Optics Letters*, 2006, 4(2): 91-92.
- [9] Yang J Y, Wang Y X, Zhang X R, *et al.* Characterization of the transient thermal-lens effect using top-hat beam Z-scan [J]. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 2009, 42(22): 225404.
- [10] Wu Y C, Gu Z T. Research on the thermo-characteristics of surface plasmon resonance spectrum [J]. *Chinese Optics Letters*, 2012, 10(8): 081301.
- [11] Galvez F, de Lara D P, Spottorno J, *et al.* Heating effects of low power surface plasmon resonance sensors [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 243: 806-811.
- [12] Yeshchenko O A, Kutsevol N V, Naumenko A P. Light-induced heating of gold nanoparticles in colloidal solution: dependence on detuning from surface plasmon resonance [J]. *Plasmonics*, 2016, 11(1): 345-350.
- [13] Chiang H, Chen C W, Wu J, *et al.* Effects of temperature on the surface plasmon resonance at a metal-semiconductor interface [J]. *Thin Solid Films*,

- 2007, 515(17): 6953-6961.
- [14] Yeshchenko O A, Bondarchuk I S, Gurin V S, *et al.* Temperature dependence of the surface plasmon resonance in gold nanoparticles[J]. *Surface Science*, 2013, 608: 275-281.
- [15] Gentleman D J, Obando L A, Masson J F, *et al.* Calibration of fiber optic based surface plasmon resonance sensors in aqueous systems[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 515(2): 291-302.
- [16] Moreira C S, Lima A M N, Neff H, *et al.* Temperature-dependent sensitivity of surface plasmon resonance sensors at the gold-water interface [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2008, 134(2): 854-862.
- [17] Liu X F, Zhang X R, Lan G Q, *et al.* Thermal index based on surface plasmon resonance[J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(5): 0524001.
刘晓菲, 张学如, 兰国强, 等. 表面等离子体共振的热致折射率[J]. *光学学报*, 2016, 36(5): 0524001.
- [18] Guo Q B, Liu X F, Qiu J R. Research progress of ultrafast nonlinear optics and applications of nanostructures with localized plasmon resonance[J]. *Chinese Journal Lasers*, 2017, 44(7): 0703005.
郭强兵, 刘小峰, 邱建荣. 局域表面等离子体纳米结构的超快非线性光学及其应用研究进展[J]. *中国激光*, 2017, 44(7): 0703005.
- [19] Zhang Y, Zhu X S, Shi Y W. Hollow optical fiber surface plasmon resonance sensor based on light intensity detection[J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(6): 0606001.
张珂, 朱晓松, 石艺尉. 光强检测型空芯光纤表面等离子体共振传感器[J]. *光学学报*, 2017, 37(6): 0606001.
- [20] Lin K Q, Wei L M, Zhang D G, *et al.* Temperature effects on prism-based surface plasmon resonance sensor[J]. *Chinese Physics Letters*, 2007, 24(11): 3081-3084.
- [21] Neff H, Zong W, Lima A, *et al.* Optical properties and instrumental performance of thin gold films near the surface plasmon resonance[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 496(2): 688-697.
- [22] Beach R T, Christy R W. Electron-electron scattering in the intraband optical conductivity of Cu, Ag, and Au[J]. *Physical Review B*, 1977, 16(12): 5277-5284.
- [23] Sundari S T, Srinivasu K, Dash S, *et al.* Temperature evolution of optical constants and their tuning in silver [J]. *Solid State Communications*, 2013, 167(8): 36-39.
- [24] Chiang H P, Leung P T, Tse W S. The surface plasmon enhancement effect on adsorbed molecules at elevated temperatures [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1998, 108(6): 2659-2660.
- [25] Holzapfel W B, Hartwig M, Sievers W. Equations of state for Cu, Ag, and Au for wide ranges in temperature and pressure up to 500 GPa and above [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2001, 30(2): 515-529.
- [26] Ozdemir S K, Turhan-Sayan G. Temperature effects on surface plasmon resonance: design considerations for an optical temperature sensor [J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2003, 21(3): 805-814.
- [27] Lin K Q, Lu Y H, Luo Z F, *et al.* Numerical and experimental investigation of temperature effects on the surface plasmon resonance sensor [J]. *Chinese Optics Letters*, 2009, 7(5): 428-431.
- [28] Ghosh G. Sellmeier coefficients and dispersion of thermo-optic coefficients for some optical glasses[J]. *Applied Optics*, 1997, 36(7): 1540-1546.
- [29] Harvey A H, Gallagher J S, Sengers J M H L. Revised formulation for the refractive index of water and steam as a function of wavelength, temperature and density [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1998, 27(4): 761-774.