

基于同轴转臂的角分辨光谱测量系统

吕瑞琦¹ 王磊¹ 刘博文² 张良¹

¹厦门大学航空航天学院, 福建 厦门 361000

²厦门大学化学与化工学院固体物理表面化学国家重点实验室, 福建 厦门 361000

摘要 设计实现了基于同轴转臂的角分辨光谱测量系统,适用于对表面等离激元结构进行角分辨镜面反射光谱表征。以激发转臂与收集转臂绕样品台表面回转实现定向入射与收集;利用标准圆棒约束两转臂回转轴承同心,并允许转臂与电动转盘径向相对移动以保证两转臂沿同轴转动,进而确保角分辨光谱的角度信息准确;利用反向传播神经网络算法对光栅分光光谱仪进行标定,确保光谱信息准确。系统可分辨高度角范围为 $7.9^{\circ}\sim 89^{\circ}$,最小角度分辨率为 0.1° 。通过该系统对金表面一维周期光栅、金表面二维周期纳米结构等样品在不同介质环境、不同高度角与不同方位角下进行镜面反射谱采集实验,完成了对上述表面等离激元结构可靠的角分辨光谱表征。

关键词 表面光学;表面等离激元;角分辨光谱;定向激发;表面等离激元共振;表面等离激元结构

中图分类号 O433.1 **文献标识码** A

doi: 10.3788/AOS201636.1224001

Angle Resolved Spectrometer Based on Coaxial Rotation Arms

Lü Ruiqi¹ Wang Lei¹ Liu Bowen² Zhang Liang¹

¹ School of Aerospace Engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361000, China

² State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen, Fujian 361000, China

Abstract We established an angle-resolved spectral measurement system based on coaxial rotation arms to construct the optical characterization on plasmonic structures. Two arms slew around the sample stage surface to achieve directional stimulation and collection; and a standard rod through two slewing bearings was used as the constraint and allowed radial relative movement between the pivot arm and electric turntable, which ensured the coaxial rotation to get accurate angle information. The spectrophotometer was calibrated by back-propagation neural network algorithm to ensure accurate wavelength information of angle-resolved spectrum. This system had altitude angle from 7.9° to 89° , and the angular resolution is 0.1° . Experiments on one-dimensional periodic gold grating and two-dimensional periodic structure on gold film demonstrated the capacity of the system in angle-resolved spectroscopic characterization for plasmonic samples in different environment, at different altitude angles and different azimuth angles.

Key words optics at surfaces; surface plasmons; angle resolved spectra; directional excitation; surface plasmon resonance; surface plasmonic structures

OCIS codes 240.6680; 050.6875; 240.6490; 300.6490

1 引 言

表面等离激元共振(SPR)被普遍认为是金属和电介质界面上由电磁辐射而激发的电子集体振荡的现象^[1-2]。由于具备对电磁场进行亚波长尺度调控与表面局域与近场增强的特性,SPR被广泛应用于表面增强光谱、表面等离激元传感器、表面等离激元光波导等领域。目前有关SPR作用于表面增强拉曼散射(SERS)相关技术的研究进展迅速,针对SERS基底的研究已经成为SERS研究的重要基础^[3-4];利用SPR

收稿日期: 2016-06-30; 收到修改稿日期: 2016-08-05

基金项目: 国家自然科学基金(21373137)

作者简介: 吕瑞琦(1992—),男,硕士研究生,主要从事精密仪器方面的研究。E-mail: 245855735@qq.com

导师简介: 王磊(1977—),男,副教授,硕士生导师,主要从事精密仪器,机器视觉方面的研究。

E-mail: wanglei33@xmu.edu.cn(通信联系人)

状态随环境折射率变化的特性,基于表面等离激元结构的 SPR 传感器的研究也取得长足发展^[5-7]。研究表明表面等离激元结构特性与应用的必要性,对设计实现具备 SPR 可控激发与收集能力的光谱测量系统提出迫切要求。

目前广泛通过引入特殊结构方式满足入射光与表面等离极化激元(SPP)波矢量匹配条件,以此实现 SPP 波可控激发的方法已经比较成熟。最常见的激发方式为棱镜耦合和光栅耦合方法。不管通过上述哪种方法,都需要入射光在特定入射角度下实现 SPP 波激发,即 SPR 激发具有很强的定向特性。国内外已经有很多专家学者构建出能够实现 SPR 定向激发与收集的光谱测量系统并研究了相关性质。Meyer 等^[8]、Chu 等^[9-10]、Shegai 等^[11-12]通过显微镜后焦面成像方法获得角度分辨能力,建立了定向 SPR 或定向 SERS 表征手段;吉林大学徐蔚青教授课题组通过高精度转臂及样品台旋转的方式,构建出同样具备具有角度分辨能力的光谱测量系统并实现了 SPR 与 SERS 信号定向收集^[13]。可以看到,通过建立角分辨光谱测量系统以实现 SPR 定向激发是一种有效且流行的手段。

本文为满足对表面等离激元结构特性进行研究的要求,设计并实现了一种改进型的基于同轴转臂的角分辨光谱测量系统。相比于传统转臂角分辨技术,该系统采用电动转盘与转臂非刚性连接的机械设计,保证转臂同心转动,并且增加了样品台水平方向的旋转自由度,提高了实验灵活性;相比于显微镜后焦面成像角分辨技术,该系统具备更大的可分辨角度范围与更高的角度分辨率。最后通过该系统对金表面一维周期光栅样品和二维周期纳米结构样品在不同介质下进行 SPR 定向激发与收集实验,实现对上述等离激元结构样品的角分辨光谱表征。

2 系统总体设计

SPR 的光谱表征主要针对镜面反射谱及透射谱的收集^[1]。由于表面等离激元结构样品厚度限制,该系统选用收集镜面反射谱的方式对样品进行角分辨光谱表征。目前流行的角分辨光谱测量技术主要包括傅里叶平面成像法^[3,14-15]和转臂法。显微镜后焦面又称作后傅里叶面(BFP),这是由于经过 BFP 上每个点入射显微镜的光线对应着不同的入射角度,因此采集到的 BFP 图像中位置与角度具有自然的直接对应关系。这种方案的优势在于能够同时获取整个 BFP 对应的全部角度的光谱信息,但也有很多局限性,如由图像获取光谱信息流程比较复杂;受衍射极限影响角度分辨率有限;显微镜数值孔径直接限制可分辨角度范围等。

针对研究表面等离激元结构的光谱特性的实验要求,选择基于同轴转臂的方法进行角分辨光谱测量系统的设计。设计的角分辨光谱测量系统由同轴转动的转臂分别带动入射模块、接收模块实现角度分辨功能,并由软件系统控制入射、接收角度及光谱仪采集数据。系统工作时,通过光纤适配器将光源引入入射模块,经过偏振片等光学元件(可自由添加)后入射至样品台;保持样品台水平,接收模块在相同反射角度下采集反射信号,并经光纤耦合至光谱仪;软件系统控制光谱仪通过光栅对反射信号分光并采集,得到光源在特定高度角下入射时样品的镜面反射谱;改变光源入射的高度角并重复采集,最终获得样品依赖于入射光高度角的角分辨镜面反射谱;在水平方向上转动样品平台,也能够采集依赖于入射光方位角的角分辨镜面反射谱。

3 系统模块设计与实现方案

角分辨光谱测量系统主要由激发模块、接收模块与软件控制模块组成。系统整体运动控制机构如图 1(a)所示。

3.1 激发模块设计

为实现 SPR 光谱信号采集过程,光源需要具有光谱范围宽、强度均匀连续等特点。选用氙-卤钨光源(AvaLight-DH-S-BAL, Avantes 公司,荷兰)作为白光光源,其作为均衡光谱光源,能够在紫外、可见光及近红外波段(范围 200~2500 nm)提供强度谱线较为平滑的有效照明。为提供进一步扩展实验的能力,系统还配备了 660 nm 激光光源。

由于激发模块基于转臂转动实现定向激发,而光源无法固定于转臂上,因此采用光纤耦合方式,将入射光引入激发模块并能够方便地实现光源切换过程。耦合效率是光纤耦合最重要的性能之一,而光纤适配器

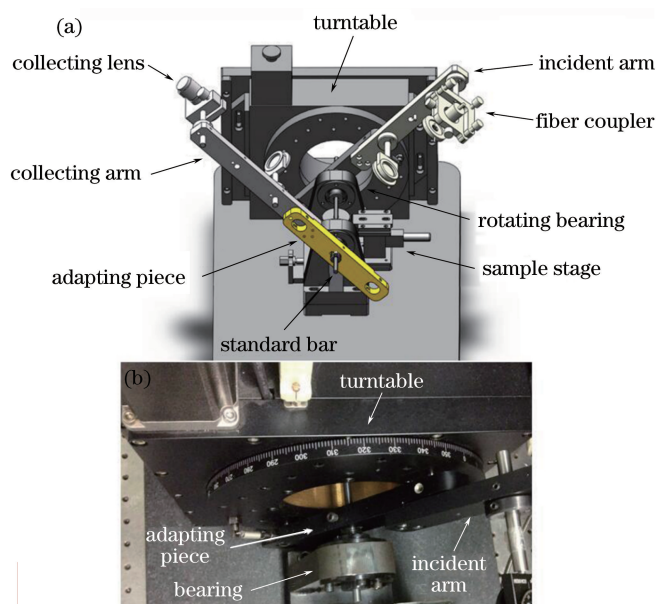


图 1 (a) 系统运动机构整体设计原理图(隐藏下方电动转盘以展示更多细节);
(b) 回转机构中电动转盘部件与转臂部件实物图

Fig. 1 (a) Schematic of angle-resolved mechanism (conceal another rotation mechanism to show more details);
(b) picture of turntable and rotational arm in the rotation mechanism

的选择对耦合效率起到了决定性作用。通过对不同焦距光纤适配器(SMA-905 系列 f40、f30、f20, 北京大恒光电)的耦合效率进行实验,发现长焦适配器在调整精准的条件下耦合效率更高,因此最终选用该系列 f40 型号的光纤适配器(焦距 40 mm)。

激发模块核心部件的设计在于保障入射转臂与接收转臂的同轴转动。为此设计了电动转盘与转臂非刚性连接的运动机构,如图 1(b)所示;转臂固定于连接件[图 1(a)中黄色部件]上围绕回转轴承转动,由标准棒穿过两侧回转轴承以保证转臂回转中心同轴;电动转盘作为动力装置带动连接件与转臂旋转,以实现系统高度角的变化;连接件与电动转盘采用销连接方式,允许连接件沿径向有小的相对位移,以此保证转动过程中连接件与转臂始终绕回转轴承转动而不受电动转盘影响,从而解决入射转臂与接收转臂的同轴转动问题。将光纤适配器、孔径光阑以及偏振片等附加光学元件固定于入射转臂上,并由电动转盘(MRH-200, OP Mount 公司)带动以得到方向可控的入射光。角度分辨率是角分辨光谱测量系统的核心指标。选用的电动转盘角度分辨率(0.00125°)足够小,因此该系统的角度分辨率主要由光纤适配器的发散角度(0.2°)决定。光线出射后经过孔径光阑对入射光具有一定的准直效果,在约束光束直径为出射光束直径一半的实验条件下,能够得到发散角度 0.1° 的出射光束。通过下文介绍的二维表面纳米周期性结构实验,可以验证该系统最终达到的角度分辨率为 0.1° 。

样品台表面始终平行于水平面以放置表面等离子激元结构样品。通过调整使样品上表面经过转臂轴承的回转中心,保证了采集的角分辨反射光谱均来自样品同一位置。水平放置的样品台设计使该系统能够满足不同介质下样品角分辨反射光谱采集的实验要求;样品台可以沿水平方向 360° 旋转,使该系统具备不同方位角下反射谱的采集能力。

3.2 接收模块设计

带有光谱信息的反射信号经由接收转臂的光纤适配器,由光纤耦合进入分光光谱仪。分光光谱仪选用光栅分光光谱仪(IsoPlane SCT 320, Princeton Instruments, 美国)配合增强电荷耦合器件(PI-MAX4 ICCD, Princeton Instruments, 美国)。反射信号经由聚焦透镜会聚与光栅分光,形成一条光谱带。该系统在自行设计的软件控制模块中集成光谱采集功能,能够获取准确有效的光谱信息。

3.3 软件控制模块设计

软件控制系统可实现普通科研人员对角分辨光谱测量系统的操作,具体包括电动控制模块、光谱采集模

块及人机交互模块。该软件基于 Microsoft Visual Studio 2010 平台,利用 C# 语言编写。

对转臂的电动控制是软件系统的关键部分,对本系统的可分辨角度范围、角度分辨率与重复性等重要参数提供保障。受限于机械结构设计,电动控制保证系统高度角在 $7.6^{\circ} \sim 89^{\circ}$ 范围内以 0.1° 为极限步进角进行实验,足以满足大多数实验要求。

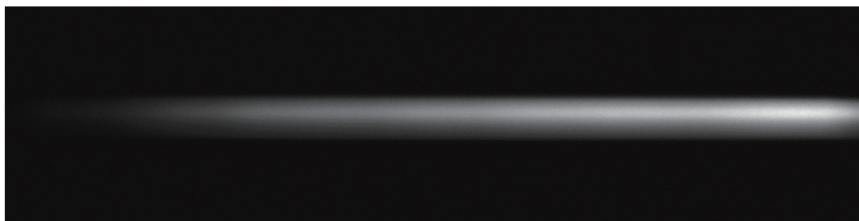


图 2 ICCD 采集的线状光谱带

Fig. 2 Spectrum line captured by ICCD

光谱采集模块主要包括光谱仪设置与 ICCD 图像采集与处理功能。通过调用光谱仪提供的软件开发工具(SDK),可准确配置光谱仪各项参数。而由 ICCD 捕获到反射信号经过光栅分光光谱仪后形成的线状光谱带(图 2),需要经过图像信号处理以得到准确、高信噪比的光谱信号。首先需要标定光谱仪设置特定中心波长时图像上 x 轴方向每个像素对应的波长。本文采用反向传播神经网络算法对光谱带与波长进行精确标定^[16],以光谱仪中心波长及图像中像素 x 坐标作为神经网络输入向量;像素对应波长作为神经网络输出向量,并选用氙灯光源作为标准光源提供神经网络训练样本构建网络,完成在特定中心波长下由像素 x 轴坐标计算该点波长的过程。然后选取图像中每列内灰度值最高(即信号最强)点附近强度在其 10%(比例可调)以上的连续点列,求得其灰度值之和作为反射信号在该 x 坐标(即对应波长)下的强度。按照此算法将 ICCD 图像每列依次进行处理,最终得到反射信号的光谱信息。使用上述方法,在常用特定中心波长(600~680 nm)下光谱波长误差小于 0.02 nm,完全能够满足实验要求。

4 验证实验

4.1 一维光栅实验

作为最简单的表面纳米周期结构,一维周期光栅能够实现 SPR 有效激发,并且结构简单,便于分析其 SPR 行为。因此选用一维周期光栅样品,通过搭建的角分辨光谱测量系统在不同折射率环境下进行样品角分辨反射光谱的采集实验。由于 SPR 激发时,共振状态下电磁场的能量被有效转变为金属表面自由电子的集体振动能^[1],此时应在反射谱上体现出明显的吸收峰。利用反射光谱这一特性对实验结果与理论计算结果进行比较,验证基于该系统进行角分辨光谱表征的可靠性。

选用由紫外全息光刻方法制备的金表面一维光栅,原子力显微(AFM)图片如图 3 所示,其光栅周期(Λ)为 560 nm,光栅深度为 40 nm。根据光栅衍射理论,当不同衍射级次(m)下入射光与 SPP 波矢匹配时,光线入射角度(θ)满足

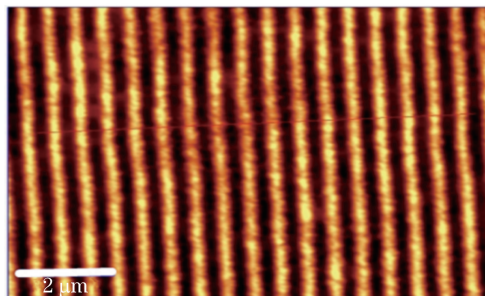


图 3 金表面一维周期光栅 AFM 图片

Fig. 3 AFM image of one-dimensional periodic gold grating

$$\sin \theta = -\sqrt{\frac{\epsilon_a \epsilon_m}{\epsilon_a + \epsilon_m}} - m \frac{\lambda}{\Lambda}, \quad (1)$$

式中 λ 代表入射光波长, ϵ_a 和 ϵ_m 分别代表金介电常数的实部和虚部。

通过搭建的角分辨光谱测量系统,以白光为光源,分别对金表面一维周期光栅样品与金膜样品进行反射谱采集实验,高度角变化范围为 $7.9^\circ \sim 46.6^\circ$,采集间隔 0.9° ;再用金表面一维周期光栅样品反射谱除以金膜样品反射谱得到归一化处理后的光栅样品角分辨反射光谱[图 4(a)]。该系统支持不同介质下样品角分辨反射光谱采集的实验要求,图 4(b)显示了样品表面介质为蒸馏水时得到的角分辨反射谱。

根据(1)式可以计算出在确定光栅周期、表面介质与衍射级次情况下,SPR 激发角度与激发波长的关系[图 4(c)、(d)]。通过比对,实验结果与计算结果基本吻合,证明了基于该系统的等离激元结构样品角分辨光谱表征方法的可靠性。

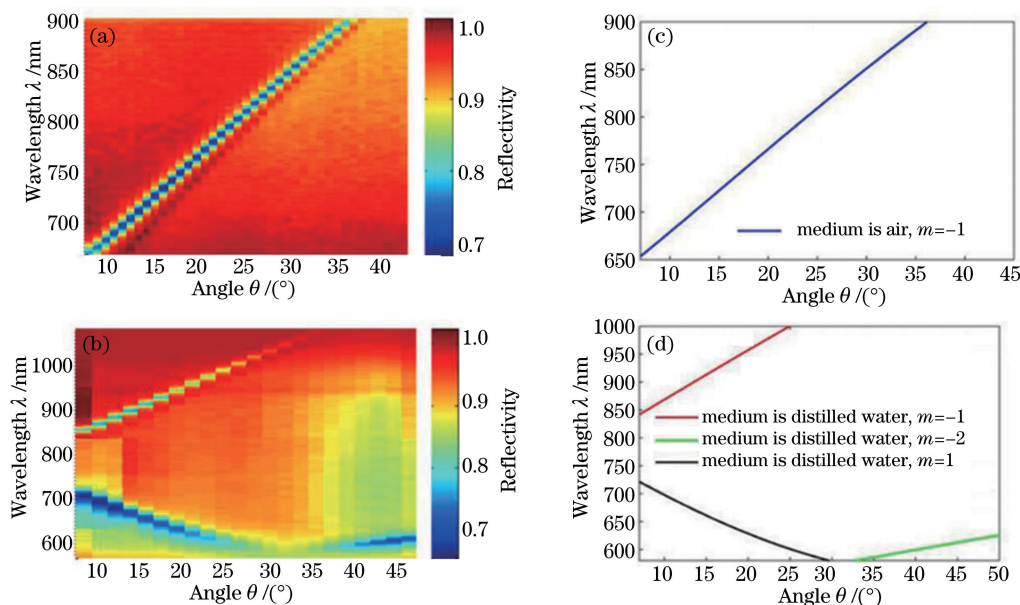


图 4 白光光源下一维光栅分别在(a) 空气介质和 (b) 蒸馏水介质下的角分辨反射谱;
一维光栅分别在 (c) 空气介质和 (d) 蒸馏水介质下满足 SPR 激发条件的入射光高度角与波长关系

Fig. 4 Reflective angle-resolved spectra on gold grating when illuminated by white light in (a) air medium and (b) distilled water medium; relationship between wavelength and incident angle when the vectors were coupled on gold grating in (c) air medium and (d) distilled water medium

4.2 二维表面纳米周期性结构样品实验

针对复杂的二维表面纳米周期性结构样品,该系统也能够为其光谱特性研究提供支持。图 5(a)展示了同样由紫外全息光刻方法制备的金表面等离激元结构的扫描电子显微(SEM)图片。依赖于高度角的反射

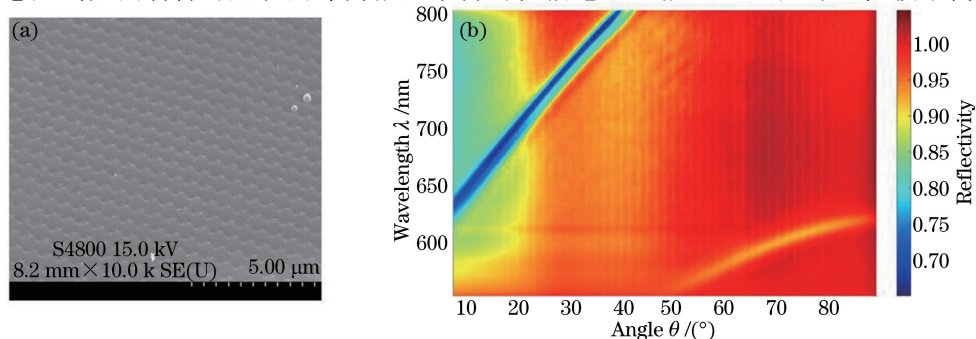


图 5 (a) 金表面二维周期纳米结构 SEM 图片; (b) 金表面二维周期纳米结构波长与高度角相关的反射谱

Fig. 5 (a) SEM image of two-dimensional periodic structure on gold film; (b) reflective spectrum related to wavelength and altitude angle on two-dimensional periodic structure on gold film

谱采集实验与上述一维光栅实验类似,以白光为光源,高度角变化范围为 $7.9^\circ\sim 89^\circ$,采集间隔 0.1° ;将结果除以相同条件下获取的金膜样品反射谱,最终得到归一化处理后的二维表面纳米周期性结构样品角分辨反射光谱[图 5(b)]。

当样品台沿水平方向旋转至不同方位角 φ 时,结构样品与入射光方向关系如图 6(a)与图 6(b)所示。系统支持在不同方位角 φ 下测量样品反射谱,对表面等离子元结构光谱特性的研究提供了便利。实验选取高度角为 7.9° ,选取 φ 由 0° 至 360° ,每隔 10° 进行反射谱采集。计算得到与样品 φ 相关的反射光谱数据[图 5(c)]。由于实验选用的金表面等离子元为六边形形状,每隔 60° 形貌基本对称,从样品方位角相关的光谱特性显示出了相同的规律。

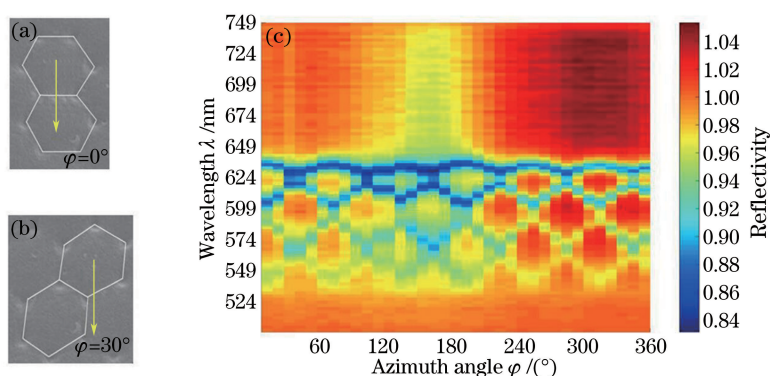


图 6 (a)(b) 不同方位角下样品与入射光方向(黄色箭头方向)示意图;(c) 金表面二维周期纳米结构波长与方位角相关的反射谱

Fig. 6 (a)(b) Incidence direction (yellow arrows) and sample direction under different azimuth angles; (c) reflective spectrum related to wavelength and azimuth angle on two-dimensional periodic structure on gold film

5 结 论

设计实现了一种基于同轴转臂的角分辨光谱测量系统,主要适用于对表面等离子元结构这种光学性质特殊、用途广泛的样品进行光谱表征。通过机械结构上电动转盘与转臂非刚性连接的设计,保证了系统转臂转动的同轴性,成为系统可靠运行的基础。通过对金表面一维周期光栅分别在空气与水介质环境下的实验,获取了其反射光谱,证实了系统对于定向激发 SPR 的有效性;对金表面二维周期纳米结构在不同高度角、方位角下的反射谱采集实验,体现出该系统针对不同体系的表面等离子元结构研究的良好效果。总体来讲,该系统能够对表面等离子元结构实现可靠的角分辨光谱表征;为从事定向光谱研究的科研工作者提供了一种直接有效、成本控制良好的方法来获取角分辨光谱。

参 考 文 献

- 1 Wang Zhenlin. A review on research progress in surface plasmons[J]. Progress in Physics, 2009, 29(3): 287-324.
王振林. 表面等离子元研究新进展[J]. 物理学进展, 2009, 29(3): 287-324.
- 2 Tong Lianming, Xu Hongxing. Surface plasmons—mechanisms, application and perspectives[J]. Physics, 2012, 41(9): 582-588.
童廉明,徐红星. 表面等离子元——机理、应用与展望[J]. 物理, 2012, 41(9): 582-588.
- 3 Baumberg J J, Kelf T A, Sugawara Y, *et al.* Angle-resolved surface-enhanced Raman scattering on metallic nanostructured plasmonic crystals[J]. Nano Letters, 2005, 5(11): 2262-2267.
- 4 Lin X M, Cui Y, Xu Y H, *et al.* Surface-enhanced Raman spectroscopy: substrate-related issues[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009, 394(7): 1729-1745.
- 5 Homola J, Yee S S, Gauglitz G. Surface plasmon resonance sensors: review[J]. Sensors and Actuators B, 1999, 54(1-2): 3-15.
- 6 Homola J, Koudela I, Yee S S. Surface plasmon resonance sensors based on diffraction gratings and prism couplers: sensitivity comparison[J]. Sensors and Actuators B, 1999, 54(1-2): 16-24.

- 7 Zeng Jie, Liang Dakai, Zeng Zhenwu, *et al.* Reflective optical fiber surface plasma wave resonance sensor[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, 27(3): 404-409.
曾 捷, 梁大开, 曾振武, 等. 反射式光纤表面等离子体波共振传感器研究特性研究[J]. *光学学报*, 2007, 27(3): 404-409.
- 8 Meyer S A, Auguie B, Le Ru E C, *et al.* Combined SPR and SERS microscopy in the Kretschmann configuration[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2012, 116(3): 1000-1007.
- 9 Chu Y Z, Zhu W Q, Wang D X, *et al.* Beamed Raman: Directional excitation and emission enhancement in a plasmonic crystal double resonance SERS substrate[J]. *Optics Express*, 2011, 19(21): 20054-20068.
- 10 Wang D X, Zhu W Q, Chu Y Z, *et al.* High directivity optical antenna substrates for surface enhanced Raman scattering [J]. *Advanced Materials*, 2011, 24(32): 4376-4380.
- 11 Shegai T, Miljković V D, Bao K, *et al.* Unidirectional broadband light emission from supported plasmonic nanowires[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(2): 706-711.
- 12 Shegai T, Brian B, Miljković V D, *et al.* Angular distribution of surface enhanced Raman scattering from individual Au nanoparticle aggregates[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(3): 2036-2041.
- 13 Li H B, Xu S P, Liu Y, *et al.* Directional emission of surface-enhanced Raman scattering based on a planar-film plasmonic antenna[J]. *Thin Solid Films*, 2012, 520(18): 6001-6006.
- 14 Dominguez D, Alhusain M, Alharbi N, *et al.* Fourier plane imaging microscopy for detection of plasmonic crystals with periods beyond the optical diffraction limit[J]. *Plasmonics*, 2015, 10(6): 1337-1344.
- 15 Rodriguez R, Regan C J, Ruiz-Columbié A, *et al.* Study of plasmonic crystals using Fourier-plane images obtained with plasmon tomography far-field superlenses[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 11(8): 083109.
- 16 Zhang L, Dai Y Z, Lin C, *et al.* Wavelength calibration based on back propagation neural network [C]. *International Conference on Anti-Counterfeiting, Security, and Identification*, 2014: 7064972.