

Theoretical and Experimental Research on SPR Sensor Chip^{*}

HAO Peng^{1,2}, WU Yi-hui^{1*}, ZHUANG Xu-ye^{1,2}

1. National Key Lab of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;
2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

Abstract: In view of the SPR (surface plasmon resonance) optical fiber sensor manufacture craft complex question, a method of fixed first and fiber optic partly coating after was proposed. Based on the electromagnetic field and radial theory, analyzed and discussed the working principle of this wavelength modulation partly coating SPR sensor chip. Optical fiber was carried on the seal fixedly by MEMS technology, then, it was partly coated by gold film. It had simple structure feature, technology capability good, and easy batching. Finally, build a test system based on the wavelength modulation to carry on the test examination. The experimental result indicated that, when the refractive index was 1.33 ~ 1.36, the linear relations between the resonance wave-length and the refractive index linearity was very well, when the spectroscopy resolution was 0.1 nm, its resolution may achieve 3×10^{-5} refractive index unit.

Key words: Surface plasmon resonance; Optic fiber sensor; Refractive index; Resonance wave-length

EEACC:7230L

SPR 传感芯片的理论与实验研究^{*}

郝 鹏^{1,2}, 吴一辉^{1*}, 庄须叶^{1,2}

1. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所 应用光学国家重点实验室, 吉林 长春 130033;
2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039

摘 要: 针对光纤 SPR(表面等离子体共振)传感器制作工艺复杂的问题,提出了一种光纤先固定后部分镀膜的 SPR 传感芯片的制作方法。依据电磁场和射线理论,分析并讨论了此种波长调制部分镀膜 SPR 传感芯片的工作原理,采用 MEMS 制作工艺对探测光纤进行封装固定以后,再对光纤进行部分镀膜,其结构简单,工艺性好,易于实现批量化。最后,搭建了一套基于波长检测的光纤 SPR 测试系统对其进行测试。实验结果表明:在折射率范围为 1.33 ~ 1.36 时,共振波长同折射率具有良好的线性关系,光谱仪分辨率为 0.1 nm 时,其分辨率可达到 3×10^{-5} 折射率单位。

关键词: 表面等离子体共振; 光纤传感器; 折射率; 共振波长

中图分类号: TP212

文献标识码: A

文章编号: 1004-1699(2008)02-0211-04

目前,表面等离子体共振(surface plasmon resonance, SPR)传感器已成为生物化学传感器研究领域的热点,其具有高灵敏度、实时监测反应的动态过程、无需标记等优点^[1]。Liedbeg 等 1982 年首次将 SPR 技术引入化学传感器研究领域^[2],以后 SPR 传感器作为一种强有力的动态监测手段,广泛用于在药物筛选、临床诊断、食物及环境监控和膜生物学

等领域中^[3-4]。

光纤 SPR 传感器具有易于实现小型化、远距离检测的优点,其应用研究目前仍处于起步阶段,在食品安全、环境监测方面有着很好的应用前景^[5]。一般的光纤 SPR 传感器利用单模或多模光纤,在长度大约 15 mm 除去包层的纤芯的圆周方向上均匀蒸镀一层 50 nm 的金膜或银膜,特殊结构形式有异芯

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目资助(863 计划)(2006AA04Z358); 国家自然科学基金项目资助(60574089)

收稿日期: 2007-09-30 修改日期: 2008-01-10

光纤 SPR, D 型光纤 SPR, 锥形光纤 SPR 等^[6-8], 其所存在的共性问题主要是, 传感芯片的制作工艺及封装, 工艺复杂且要求高。本文通过理论研究和实验分析, 设计并制作出了一种部分镀膜光纤 SPR 探测芯片, 其结构简单, 工艺性好, 为实现批量化生产提供了一种可能。

1 部分镀膜光纤 SPR 的传感原理

光线在阶跃型光纤中传输存在 3 种方式: 1、子午光线 2、斜光线 3、螺旋光线(斜光线的一种特殊情况)。根据光纤 SPR 原理的特殊性, 部分镀膜光纤 SPR 可只考虑子午光线在光纤中的传输情况(光路如图 1 所示)^[9], 其传感部分包括: 镀有 50 nm 金膜的上半部分, 产生表面等离子体共振的主要传感部分; 只存在消逝波的下半部分。

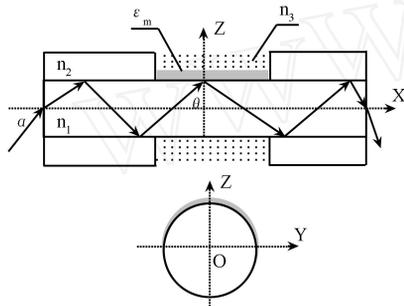


图 1 部分镀膜光纤 SPR 原理

对于光纤 SPR 传感部分, 入射光以某一角度耦合入光纤, 在光纤纤芯与包层界面发生全反射(入射角为 α), 产生消逝波, 消逝波导致靠近样品处金属表面电子振荡, 形成沿着样品和金属表面传播的电子疏密波, 也是一种电磁波, 被称为表面等离子体 (SP)。若此消逝波波矢 k_x 与等离子体波波矢 k_{sp} 相匹配时, 如式(1)所示, 其中, ϵ_m 为金属介电常数、 n_1 为纤芯折射率、 α 为产生 SPR 的入射角、 n_s 为被测介质折射率、 λ 为光波波长, 将会使这一频段的光子能量耦合入表面等离子体波, 入射光沿 X 方向的分量和表面等离子体产生共振, 这一现象称为表面等离子体共振^[10]。

$$k_x = \frac{2\pi}{\lambda} n_1(\alpha) \sin \alpha$$

$$= \operatorname{Re} \left\{ \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\epsilon_m(\lambda) n_s^2(\lambda)}{n_m^2(\lambda) + n_s^2(\lambda)}} \right\} = k_{sp} \quad (1)$$

而实际上, 耦合入光纤的入射光的入射角从临界角 α_{cr} 一直到 90° , 分别对应着不同的传播模式, 而这些模式在光纤中的能量分布是不均匀的, 而是类似于高斯分布, 其分布于入射角的关系如式(2)所示

$$p(\alpha) = \frac{n_1^2 \sin^2 \alpha \cos \alpha}{(1 - n_1^2 \cos^2 \alpha)^2} \quad (2)$$

其中 $p(\alpha)$ 为与入射角相关的模式功率。光纤中传播的光信号在纤芯的传感部分进行多次反射产生表面等离子体波, 根据多层薄膜反射理论和边界条件, 可得光纤的输入与输出光强的功率比 T 为

$$T = \frac{1}{2} \left[\frac{R^{N(\alpha)}(\alpha) P(\alpha) d}{P(\alpha) d} \right] \quad (3)$$

其中 $N(\alpha) = \frac{1}{2} \frac{L}{\lambda \tan \alpha}$, $\alpha = \sin^{-1} \left(\frac{n_2}{n_1} \right)$

式中, $R(\alpha)$ 为光强反射系数, $N(\alpha)$ 为光纤传感部分产生表面等离子体波的有效反射次数, α 为入射角, L 为传感部分的长度, d 为纤芯直径, n_2 为光纤包层折射率。由式(3)可知, 对于部分光纤 SPR, 输入与输出光强的功率比 T 与入射光波长存在对应函数关系, 因此可得到光纤 SPR 的共振波长, 而由式(1)又可知, 被测介质的折射率与共振波长存在着对应的函数关系。

光纤消逝波的探测原理: 当芯层与包层界面处发生全反射时, 在芯层表面极薄的包层范围内存在消逝波。用被测介质(色散媒质)来代替光纤包层, 选择吸收介质吸收峰附近的波长作为入射光源波长, 光通过该区域时, 由于被测介质的吸收, 其能量将部分被损失, 通过测量该能量损失的大小, 得知被测介质的信息。

但是, 就此传感芯片只存在消逝波的下半部分而言, 波长调制光纤 SPR 传感芯片, 入射光为复色光, 而光纤消逝波采用强度调制, 要求入射光为其被测介质的吸收波长, 这样就会使获得的光纤消逝波信号大大的减弱; 当被测介质的色散在一定频率范围内很弱时, 可近似看作无色散损耗媒质, 界面处的全反射不会引起传输光能量的损失; 光纤消逝场包层占有功率随着纤芯直径增加而减少, 未进行表面处理探测长度相对较短的多模光纤消逝场传感器, 吸收的能量也会很大程度的减弱。综上所述可见, 传感芯片下半部分的消逝波对 SPR 光谱的影响可忽略不计。

2 部分镀膜光纤 SPR 传感芯片的制作

部分镀膜光纤 SPR 传感系统如图 2 所示, 整个测试系统主要分为三部分, 第一部分是光源耦合系统, 主要是把钨卤灯或氙灯光源发出的光通过透镜组, 耦合到光纤中; 第二部分是传感芯片, 由两部分构成: 样品池、光纤 SPR 探头。其中光纤探头在去掉包层后, 裸纤芯韧性差, 移动及固定均不方便, 因而在探头圆周方向上均匀的蒸镀一层 50 nm 金膜

会更加困难,因此,依据上面的理论分析,本设计采用同时具有盛装测试样品和固定光纤双重功能的样品池,样品池上固定光纤后,对光纤探头进行部分镀膜。耦合到光纤内的光信号,在传感探头的上表面产生表面等离子体波,探测样品的折射率变化;位于光纤下半部分的被测液体作为光纤的包层;产生光纤消逝场,其作用可忽略不计;第三部分是光谱分析系统,主要是把探测单元输出端光纤射出来的光耦合到光纤光谱仪中,进行光谱分析。

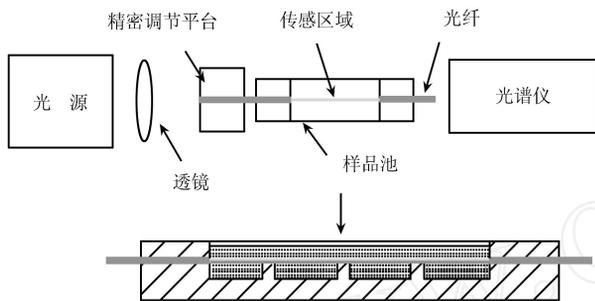


图 2 光纤 SPR 传感器系统示意图

其中 SPR 探测芯片制作工艺包括以下三个部分:

(1) 样品池的制作,此样品池采用硅作为原料,通过光刻、显影及 ICP 工艺分别制作出上下二层,通过 PDMS 粘合在一起,最终形成开放式长、宽、高分别为 14 mm、4 mm、0.38 mm 的样品池。

(2) 探测光纤的处理,传感光纤选用芯径为 200 μm ,数值孔径为 0.38 的普通多模石英光纤作为基体,为了能够精确控制传感部分的长度,采用浓硫酸进行碳化的方法去除塑料包层,其长度略小于或等于样品池长度,经过去离子水反复冲洗后,将其用 PDMS 固定于样品池上。

(3) 传感部分的镀膜,对上步的固定好的光纤,采用标准的清洗工艺进行处理、烘干后,把光纤及其固定装置样品池,一起放入气相金属沉积台中,蒸镀 50 nm 的金膜。

测量时,首先探测未加入探测介质的光谱信号,即以大气为被测介质时的光谱信号作为光纤 SPR 传感器的基准信号,然后,光纤 SPR 传感器的样品池中加入被测介质,得到被测介质 SPR 光谱信号。将该信号与基准信号比较,以两者的比值作为光纤 SPR 的吸收谱线,以消除环境因素如供电电源不稳等的影响。探测结束后,要用去离子水反复清洗光纤表面及样品池,以免被测液的交叉污染。得到的吸收谱线通常会受到噪声的干扰,去噪处理后,采用线性模型进行估计,获得光滑的拟合曲线,求出 SPR 光谱共振波长的精确值。

3 实验结果及分析

选用甘油与去离子水不同配比的溶液,作为不同折射率的被测试剂,分别按照不同比例配置 10 种折射率不同的混合溶液。通过边加热边搅拌,使两者能较好混合后,利用阿贝折光仪对这 10 种液体的折射率进行多次测量取其平均值,测量结果如表 1 所示。随着甘油所占比例的逐渐增大,混合液体介质的折射率从 1.3362 逐渐增大到 1.3594。

表 1 甘油浓度-折射率

甘油浓度	折射率	甘油浓度	折射率
2 %	1.3362	12 %	1.3492
4 %	1.3391	14 %	1.3517
6 %	1.3428	16 %	1.3542
8 %	1.3441	18 %	1.3570
10 %	1.3468	20 %	1.3594

图 3 为 10 种不同折射率被测介质的 SPR 吸收谱线,由图可知,随着液体介质折射率的不断提高,SPR 的吸收谱线不断向右移动;其波长吸收峰越来越钝;吸收峰的吸收越来越弱。光纤 SPR 的共振波长与被测物的折射率成正比。共振波长相对变化量随着波长的增大而增大。其实验结果基本上与部分镀膜光纤 SPR 的理论分析相一致。

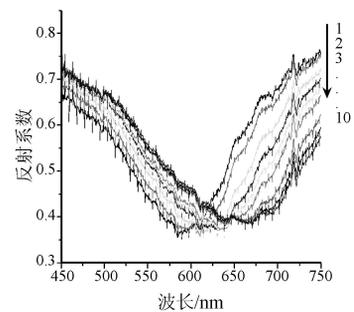


图 3 SPR 吸收谱线

(1-2 %; 2-4 %; 3-6 %; 4-8 %; 5-10 %; 6-12 %; 7-14 %; 8-16 %; 10-20 %)

图 4 给出了含有不同浓度甘油液体的折射率与共振波长的对应关系曲线。由图 4 可知,该传感器液体在折射率为 1.33 ~ 1.36 范围的测试中,被测介

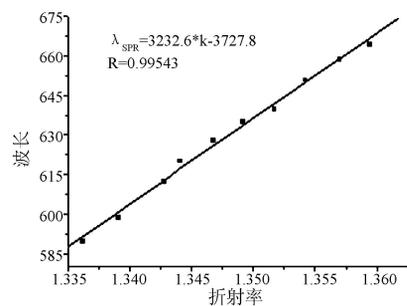


图 4 共振波长-折射率

质的折射率与共振波长间呈现近似线性关系,其线性拟合度为 0.99543,线性拟合结果为:

$$SPR = 3232.6 * k - 3727.8$$

(式中 SPR 为共振波长, k 为被测介质的折射率)。表面等离子波传感探头对外界环境折射率变化异常敏感,在光谱仪分辨率为 0.1 nm 时,其分辨率可达到 3×10^{-5} 折射率单位。

4 结论与讨论

针对光纤 SPR 的加工复杂,工艺性差的问题,本论文通过理论分析和实验研究,结合 MEMS 工艺,设计并制作出了一种部分镀膜 SPR 探测芯片,具有结构简单、工艺性好的特点,而利于实现批量化生产。测试结果表明:在一定的折射率范围内,该传感器的共振波长同折射率有着良好的线性关系,与理论分析结果相一致。采用波长式检测方法对光谱仪的波长分辨率要求较高。选择高分辨率的光谱分析仪将可进一步提高该类传感器的测量精度和灵敏度。

进一步工作将主要研究部分镀膜光纤 SPR 的性能优化,以及金属膜层的表面修饰,进行生物探测。

参考文献:

[1] Salamon z. Surface Plasmon Resonance Spectroscopy as a Tool

for Investigating the Biochemical and Biophysical Properties of Membrane Protein Systems I: Theoretical Principles[J]. Biochemical et Biophysical Acta,1997,1331:1 17-129.

- [2] Nylander C, Liedberg B, Lind T. Gas Detection by Means of Surface Plasmon Resonance[J]. Sensors and Actuators, 1982, 3:79-88.
- [3] Homola J, Yee S S, Gauglitz G. Surface Plasmon Resonance Sensors: Review[J]. Sens. Actuators B, 1999, 54:3-15.
- [4] Homola J. Present and Future of Surface plasmon resonance biosensors: review[J]. Anal. Bioanal. Chem, 2003, 377:528-539.
- [5] Piliarik M, Homola J, Man'kova' Z, tyroky' J. C. Surface Plasmon Resonance Sensor Based on a Single-Mode Polarization-Maintaining Optical Fiber[J]. Sens. Actuators B, 2003, 90: 236-242.
- [6] Obando L A, Booksh K S. Tuning Dynamic Range and Sensitivity of White Light Multimode Fiber-Optic Surface Plasmon Resonance Sensors[J]. Anal. Chem. 1999, 71:5116-5122.
- [7] Kim Y C, Peng W, Banerji S, Booksh K S. Tapered Fiber Optic Surface Plasmon Resonance Sensor for Analyses of Vapor and Liquid Phases[J]. Opt. Lett. 2005, 30: 2218-2220.
- [8] Iga M, Seki A, Watanabe K. Hetero-Core Structured Fiber Optic Surface Plasmon Resonance Sensor with Silver Film[J]. Sens. Actuator B, 2004, 101:368-372.
- [9] 曾捷,梁大开,曾振武,等.基于 SPR 光谱分析的液体折射率测量研究[J]. 光谱学与光谱分析,2006,26(4):723-727.
- [10] 曹振新,梁大开,郭明江.光纤表面等离子体波传感器中膜厚与共振波长关系的实验研究[J]. 光学学报,2003,23(1):125-128.



郝鹏(1982-)男,博士研究生,研究方向为微光机电集成系统, hp312@126.com.



吴一辉(1965-)女,中国科学院长春光学精密机械与物理研究所研究员,博士生导师,现任应用光学国家重点实验室副主任,应光室微光机电系统学科方向学术带头人。中国微米纳米技术学会理事,《光学精密工程》编委。近5年带领学科组承担并完成了973项目2项,863项目4项,自然科学基金面上1项,中科院预研、基金及二期创新工程项目3项, yihuiwu@ciomp.ac.cn.