

基于非完整表面缺陷模式的一维光子晶体高分辨率折射率传感器

闫江周^{1,2}, 吴一辉^{1*}, 宣明¹, 郝鹏¹

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 100049

摘要 介绍了一种新型一维光子晶体非完整表面缺陷模式折射率传感器的原理及方法, 并构建了高分辨率、高 Q 值传感器探测实验系统, 利用二甲苯溶液验证了这种传感器。实验结果表明, 该折射率传感器的灵敏度为 $3.025 \text{ nm} \cdot \text{RIU}^{-1}$ (Refractive index Unit), 当光谱仪的分辨率为 0.01 nm 时, 传感器的分辨率为 $3.3 \times 10^{-6} \text{ RIU}$ 。该传感器的 Q 值为 260, 并且在 $1.4 \sim 1.42$ 范围内具有良好的线性度 (线性度为 0.991 27)。文章分析了传感器 Q 值与光子晶体周期数及被探测液体厚度之间的关系。理论和实验证明这种全反射型光子晶体表面波传感器具有与 SPR 相似的无标、实时生物检测的特点且可获得更高的探测灵敏度、 Q 值和分辨率。

关键词 光子晶体; 折射率传感器; 表面态; 半无限

中图分类号: TP212.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)02-0565-05

引言

在化学和生物传感器中, 折射率传感器占有重要的地位, 它通过探测折射率的变化来确定化学物质的种类和含量。折射率传感器的主要类型是光学传感器, 这是因为光学传感器反应快捷、高灵敏度以及操作简便并且不受电磁和环境干扰。这些优点使光学传感器在生物分子探测、环境分析、医药开发等领域得到了广泛应用。

目前已商业化的无标记光学生物传感器中, 综合效果最好的是 SPR (surface plasmon resonance) 传感器^[1]。尽管 SPR 生物传感器已被广泛使用, 但其折射率分辨率只有 10^{-6} RIU 。SPR 传感器通常利用银膜或者金膜激发表面等离子体波, 但银膜很容易被氧化, 利用金膜构成的 SPR 传感器的尖峰的半带宽达 70 nm ^[1], 因而其 Q 值往往很低, 需要通过大量的数据处理, 才能获得较高的折射率探测分辨率, 增加了系统的复杂性, 降低了系统的响应速度。

不仅如此, 尽管目前已有部分 SPR 的折射率分辨率已优于 10^{-6} RIU , 对于分子量不小于 1000 da 的液体浓度探测检出限一般在几十 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 量级, 因而不能满足目前生物检测的需求, 特别是对小分子、表面积较小或不均匀的液体探测还存在很多问题。

近年来光子晶体的研究被广泛关注, 通过构成光子晶体的缺陷态可获得高 Q 值谐振腔模式且与 SPR 传感器只能用 P 偏振光不同, 光子晶体传感器可以使用 P 偏振光和 S 偏振光进行探测。文献[2]利用光子晶体多孔硅的折射率传感器原理是两个硅基光子晶体构成布拉格反射镜, 待探测的液体作为缺陷层, 当液体折射率变化时, 光子晶体反射尖峰发生移动从而达到探测折射率的目的, 但这种传感器操作复杂, 不能实时探测。

本文提出了一种在一维光子晶体表面构建由两层 SiO_2 和一层 Si 组成的不完整缺陷模式的方法, 并在课题组相关的波长调制 SPR 传感器研究的基础上搭建了表面液体折射率的实验探测平台。在此基础上研究了该半无限一维光子晶体的响应特性以及获得高分辨率、高 Q 值传感器的原理及方法。

1 传感器基本原理及理论分析

1.1 一维光子晶体非完整表面缺陷模式原理

光子晶体是由两种或者两种以上具有高低不同折射率的材料在空间按照一定的周期顺序排列所形成的有序结构材料。类似于半导体具有电子带隙, 光子晶体也有光子带隙^[3]。当在光子晶体引入缺陷时, 一定频率的光会通过光子

收稿日期: 2010-05-24, 修订日期: 2010-10-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(60971025); 国家高技术研究发展计划(863 计划)项目(2007AA042102)资助

作者简介: 闫江周, 1984 年生, 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所硕士研究生 e-mail: yanjz6@163.com

* 通讯联系人 e-mail: yihuiwu@ciomp.ac.cn

晶体,即光子晶体缺陷态(defect state)^[4,5]。

当光子晶体为半无限一维光子晶体(semi-infinite one-dimensional photonic crystal)时,即光子晶体周期不完整,电磁波会以表面波的形式存在于光子晶体表面层^[6,7]。表面电磁波沿着光子晶体与周围介质的界面传播,在垂直于光子晶体表面的方向上成指数衰减。目前激励这种电磁波的光子晶体结构主要是在光子晶体外表面引入缺陷层以及采用 Kretschmann 棱镜结构。

如图 1 所示,在光子晶体表面引入缺陷层,当光以一定角度由棱镜耦合进入光子晶体后,如果入射角 θ 大于棱镜与周围介质的临界角,光会在缺陷层与周围介质处发生全反射,由于光子晶体带隙的存在,发生全反射的光在返回光子晶体时再次被光子晶体反射,即在缺陷层内形成多次反射。发生全反射时,电磁波会以消逝场的形式存在于缺陷层与周围介质处,即光子晶体表面电磁波。不同于普通消逝场,表面电磁波因为经过多次全反射,因此消逝场得到加强,即局限于缺陷层内的电场得到加强,表面电磁波与周围介质的作用更加充分,因而决定了这种基于表面电磁波的传感器更加优于 SPR 传感器。

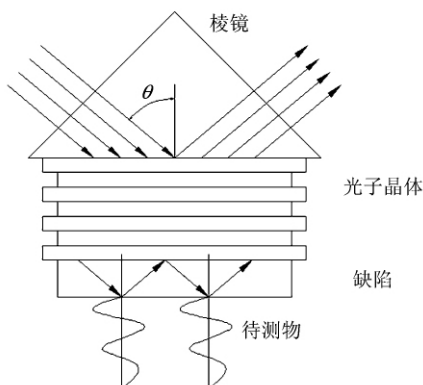


Fig 1 Schematic of the photonic crystal sensor

发生多次全反射的缺陷层构成了光子晶体谐振腔,也叫光子晶体表面缺陷态^[8]。通过调节缺陷层的厚度和折射率可以调制表面电磁波的共振频率(共振波长)。为了表征这种共振模式,在腔内引入了吸收介质,如图 2 所示,满足共振条件的光被吸收介质吸收,从而在反射曲线中出现尖峰(resonance dip),如图 3 所示。

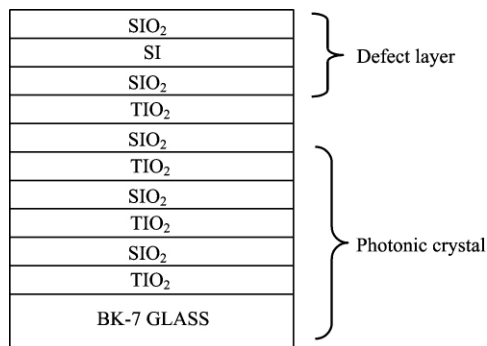


Fig 2 Photonic crystal sensor structure

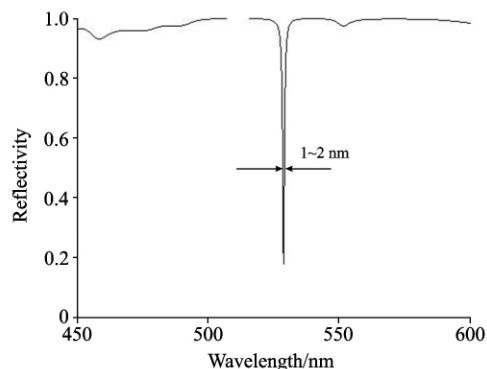


Fig 3 Photonic crystal optical spectrum

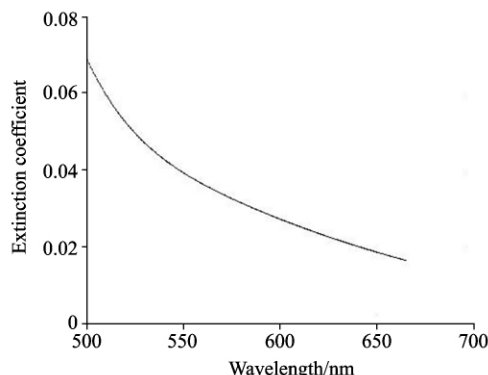


Fig 4 Extinction coefficient of Si

本文中的吸收介质采用的是常用弱吸收介质硅,这是因为在二氧化硅表面镀硅容易得到致密及均匀的薄膜层。图 4 给出了硅的折射率的虚部(k)在可见光随波长的变化曲线,由图可知,在 500~700 nm 硅有一个很小的虚部,这个虚部可以把局域在缺陷层内的光波吸收。由光子晶体结构可知,吸收介质只能选用虚部较小的介质,这是因为如果虚部过大(如金),光只有小部分透过缺陷层到达液体(大部分被金吸收),不能与液体充分接触,因而本实验采用了小虚部介质硅^[9]。

1.2 传感器高 Q 值及影响因素

图 3 中表明,这种共振腔形成的尖峰半带宽($\Delta\lambda$)很小,只有 1~2 nm,由 Q 值计算式(1)知,其 Q 值为 264,而 SPR 的半带宽一般为 70 nm^[1],因此这种光子晶体表面波传感器的 Q 值比 SPR 传感器高出许多。

$$Q = \frac{j_0}{\Delta j} = \frac{c/\lambda_R}{\frac{c}{(\lambda_R - \Delta\lambda)} - \frac{c}{(\lambda_R + \Delta\lambda)}} = \frac{1/530}{\frac{1}{530-1} - \frac{1}{530+1}} = 264.9991 \quad (1)$$

其中 j_0 表示尖峰中心, Δj 表示尖峰宽度, c 表示光速, λ_R 表示尖峰最低点的反射率。

影响该传感器 Q 值的因素主要是光子晶体的周期数 N ,层数越多尖峰半带宽越小,其 Q 值越高,如图 5 所示。但随着层数的增加光子晶体能带效应得到加强尖峰凹坑处的最小反射率变得很大,因而不利于测量。利用特征矩阵法对光子

晶体进行了优化^[10,11], 选择了由四层 TiO_2 和三层 SiO_2 组成的光子晶体。

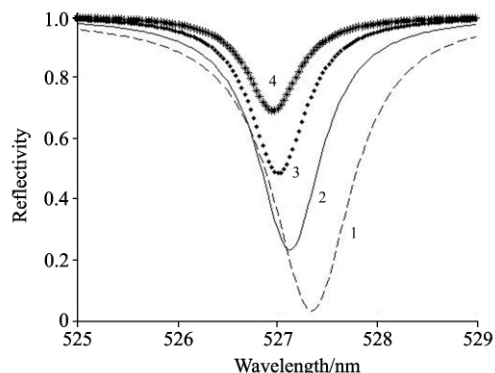


Fig 5 Relationship between the resonance dip and the number of the layer

1: 3 layers; 2: 4 layers; 3: 5 layers; 4: 6 layers

1.3 光子晶体折射率探测方法及灵敏度分析

消逝场可以用来探测折射率的变化^[12]。如图 1 所示, 当发生全反射时, 光在全反射界面存在 Goos-Hanchen 位移, 通过 Goos-Hanchen 位移推导出共振波长随周围介质折射率的变化关系。

缺陷层的厚度 d_x 由共振条件式(2)给出^[13]。

$$2 \cdot \frac{2\pi}{\lambda_R} n_x d_x \cos \theta_x + \alpha = (2m+1)\pi \quad (m=0, 1, 2, \dots) \quad (2)$$

式中的 λ_R 为共振波长, 即图 3 中尖峰位置, n_x 为缺陷层等效折射率, α 表示缺陷层介质与周围介质之间的 Goos-Hanchen 位移。对于 S 偏振光而言, 其 Goos-Hanchen 位移由式(3)给出^[15]

$$\alpha_S = -2 \tan^{-1} \left(\left(\frac{n_s^2 \sin^2 \theta_s - n_i^2}{n_s^2 - n_s^2 \sin^2 \theta_s} \right) \right) \quad (3)$$

n_s 为入射介质的折射率, 即棱镜的折射率, n_i 表示周围介质的折射率, 即待测物的折射率。

在入射角及光子晶体结构确定后, 由式(2)和式(3)可以得出 n_i 与 λ_R 之间的关系

$$n_i \uparrow \downarrow \Rightarrow \alpha_S \uparrow \downarrow \Rightarrow \lambda_R \uparrow \downarrow \quad (4)$$

由以上分析可知, 当发生全反射时, 消逝场与待测物发生作用, 待测物的折射率的改变引起了光子晶体 Goos-Hanchen 位移的变化, 从而使共振尖峰位置发生变化, 通过探测共振波长的变化从而达到测量折射率变化的目的。由式(4)可知, 待测物的折射率增大(减小), 引起共振波长右(左)移。

该传感器的灵敏度 S 如式(5)

$$S = \frac{\partial \lambda_R}{\partial n_i} = \frac{\partial \lambda_R}{\partial \alpha_S} \cdot \frac{\partial \alpha_S}{\partial n_i} = \frac{\lambda_R^2 n_i}{2\pi d_x (n_s^2 - n_i^2) \sqrt{n_s^2 \sin^2 \theta_s - n_i^2}} \quad (5)$$

当共振波长为 520 nm, 待探测液体折射率为 1.4 时, 由式(5)可算出灵敏度 S 为 $1671.5 \text{ nm} \cdot \text{RIU}^{-1}$ 。因而这种传感器的灵敏度很高。

2 光子晶体传感器实验

利用制作的一维光子晶体传感器测量了二甲基砷的折射率, 验证了以上的理论分析。

实验装置包括光源 (CREE XLamp LED, 波长范围为 430~750 nm), 蠕动泵 (保定兰格 OEM103/DG-2, $0.002 \sim 48 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), 光子晶体传感器芯片, 光谱采集系统及计算机软件分析系统。实验过程是由蠕动泵驱动不同折射率的液体注入样品流动池, 液体流过光子晶体表面, 由光源发出的白光以大于临界角 θ 的方向由半圆棱镜耦合进入光子晶体, 利用本实验室自制的微型光栅光谱仪 (经 lamda850 定标) 探测反射光, 光谱再经过光谱分析软件 MEMSpectro 进行分析。

本实验的待检测试剂采用的是不同折射率的二甲基砷溶液。用二甲基砷和等离子水配制了五种折射率的溶液, 用阿贝折射仪测得二甲基砷溶液的折射率分别是 1.415 0, 1.415 9, 1.417 6, 1.418 5 和 1.419 5。利用如图 6 所示的实验结构图测得五种溶液的反射率尖峰曲线。

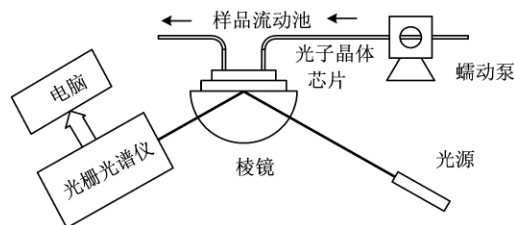


Fig 6 Experimental setup of the sensor

从图 7 中可以看出, 这种实际制作的光子晶体传感器的半带宽为 10 nm, 由式(1)可知该光子晶体传感器的 Q 值为 53, 因而这种光子晶体的 Q 值是传统 SPR 的 Q 值的 7 倍。由图 7 的中心波长的变化及图 8 中的拟合直线可以得出, 实验直线的斜率为 $3.025 \text{ nm} \cdot \text{RIU}^{-1}$, 理论直线的斜率为 $1.611 \text{ nm} \cdot \text{RIU}^{-1}$, 当光栅光谱仪分辨率在 0.01 nm 时这种光子晶体传感器的实验分辨率为 $3.3 \times 10^{-6} \text{ RIU}$ 。并且这种光子晶体表面波传感器的线性拟合度很好, 可以达到 0.991 27。

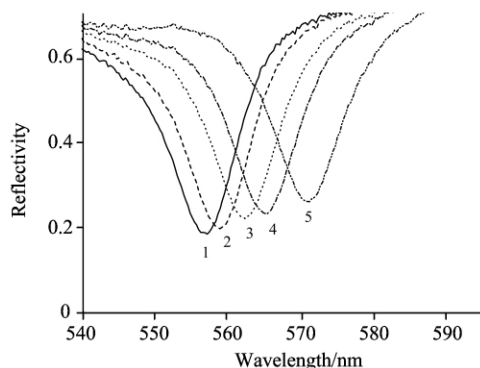


Fig 7 Resonance dip wavelength with the refractivity index

1: 1.415 0; 2: 1.415 9; 3: 1.417 6; 4: 1.418 5; 5: 1.419 5

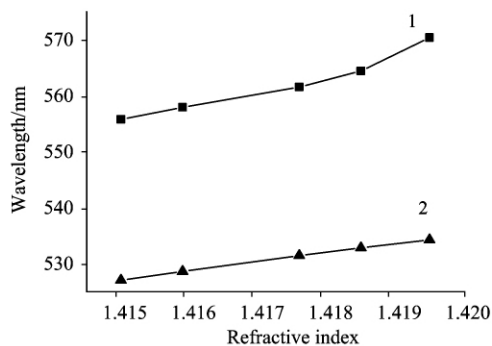


Fig 8 Experiment fitting of the sensor

1: Experiment fitting; 2: Theoretical fitting

3 讨 论

由以上实验可知,这种实际制作的光子晶体表面波传感器的灵敏度(拟合直线斜率)以及 Q 值与理论存在误差。

灵敏度存在误差主要是由于配制溶液过程中采用的是阿贝折射仪,而阿贝折射仪的精确值为小数点后三位,第四位为估读,而拟合直线中需要精确到第四位,因此光子晶体表面波传感器的灵敏度与理论设计存在误差,这种误差可以通过在配制溶液过程中采用更高分辨的折射仪或用浓度定标配比的方法解决。另外由于液体在不同的温度下有不同的折射率,因此灵敏度也受到环境温度的影响。实验中五种液体是在同一室温下进行且实验过程较短,在实验中忽略了温度的影响,因此传感器灵敏度的误差也会受到温度的影响。

光子晶体 Q 值的误差目前推测应该主要由液体厚度不均匀引起的。由光子晶体缺陷态理论可知,缺陷层厚度的变化会对光子晶体缺陷态产生影响,即引起尖峰移动。计算结果显示,该光子晶体传感器中,液体作为光子晶体的一层缺陷介质,其厚度变化时,光子晶体的共振尖峰发生移动,如图 9 所示。如果液体厚度不均匀,则不同厚度的液体产生不同的尖峰,当许多尖峰重合时,就会出现尖峰展宽的情况,实验半带宽大于理论值因而实验测得的 Q 值小于理论 Q 值。

由于实验中利用的是光栅光谱仪,因而减小这种误差的主要方式可以通过利用更细小的光栅及更高分辨的光谱仪。

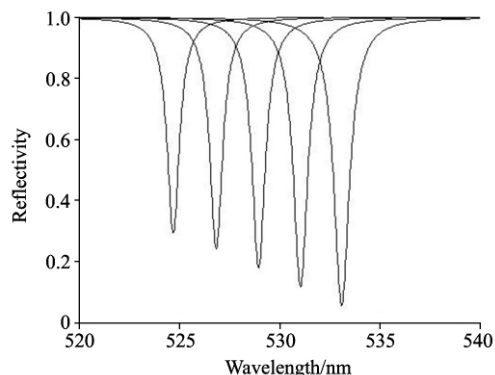


Fig 9 Relationship between the Resonance dip and the thickness of the liquid

由以上分析可知,被测液体折射率估计误差和液体厚度不均匀会带来 Q 值及灵敏度误差,因此这两个因素也会影响实验拟合曲线的线性度,从图 8 可知,理论拟合与实验拟合曲线存在误差。

4 结 论

理论和实验结果均证明该新型半无限一维光子晶体折射率传感器的灵敏度为 $3.025 \text{ nm} \cdot \text{RIU}^{-1}$,当光谱仪的分辨率为 0.01 nm 时,该传感器的分辨率为 $3.3 \times 10^{-6} \text{ RIU}$,并且这种传感器的 Q 值高达 260。由于分辨率以及 Q 值很高,这种光子晶体表面波传感器较 SPR 传感器更易实现高分辨探测,这是因为这种全反射结构使得不完整缺陷模式的消逝场被加强并与被探测物充分作用,因此可获得高折射率灵敏度。此外该传感器对被探测物的厚度亦极为敏感。这种构造简单、高分辨率、高 Q 值、良好线性关系及无标记的传感器表现出在高通量、芯片实验室及其他生化分析、医疗诊断及制药等方面具有良好的应用前景。

References

- [1] HAO Peng, WU Yi-hui, ZHUANG Xu-ye (郝 鹏, 吴一辉, 庄须叶). Chinese Journal of Sensors and Actuators (传感技术学报), 2008, 21(2): 211.
- [2] Ouyang H M, Philippe M F, Proc. of SPIE, 2005, 6005: 1.
- [3] Yablonovitch E. Phys. Rev. Lett., 1987, 58: 2059.
- [4] Yeh P, Yariv A, Hong C S. Opt. Soc. Am., 1977, 67: 423.
- [5] Mendieta F R, Halevi P. Opt. Soc. Am., 1997, 14: 370.
- [6] Villa F, Regalado L E. Optics Letters, 2002, 27: 646.
- [7] Valery N K, Elena V A. Analytical Chemistry, 2007, 79: 4729.
- [8] John D J, Steven G J, Joshua N W, et al. Photonic Crystal Molding the Flow of Light (Vol. 2). New Jersey: Princeton University Press, 2007. 58.
- [9] Ediward D P. Handbook of Optical Constants of Solids. Boston: Academic Press, 1991. 571.
- [10] Pochi Y. Optical Waves in layered Media. New York: John Wiley & Sons, 1988. 61.
- [11] WANG Hui, LI Yong-ping (王 辉, 李永平), Acta Phys. Sin. (物理学报), 2001, 50: 2172.
- [12] ZHUANG Xu-ye, WU Yi-hui, WANG Shu-rong, et al (庄须叶, 吴一辉, 王淑荣, 等). Acta Phys. Sin. (物理学报), 2009, 58: 2501.

[13] Guo Y B, Ye J Y, Charles D, et al. Proc. SPIE, 2009, 7188: 7188 0B.

High Resolution Refractive Index Sensor Based on the Non-Complete Surface State of 1-D Photonic Crystal.

YAN Jiang-zhou^{1, 2}, WU Yi-hui^{1*}, XUAN Ming¹, HAO Peng¹

1. State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract A novel refractive index sensor based on one-dimensional photonic crystal non-complete surface defect is introduced and the principle and the method of the sensor are discussed. The experiment system used to detect the refractive index was constructed to get high resolution and high Q-value. The sensor is verified by detecting the dimethyl sulphone solution. The experimental result indicates that this refractive index sensor's sensitivity is $3.025 \text{ nm} \cdot \text{RIU}^{-1}$, and when the resolution of spectrometer is 0.01 nm the resolution of this sensor is $3.3 \times 10^{-6} \text{ RIU}$. The Q value of this sensor is 260, and the sensor has good linearity in $1.4 \sim 1.42$ range (the linearity is 0.991 27). It was analyzed how the photonic crystal periodicity and liquid thickness affect the Q value of the sensor. The result proved that this kind of total reflection photonic crystal surface wave sensor is label free, which is similar with SPR sensor, and the sensor has high resolution, high Q-value and has real-time survey characteristic.

Keywords Photonic crystal; Refractive index sensor; Surface state; Semi-infinite

(Received May 24, 2010; accepted Oct. 9, 2010)

* Corresponding author