镜像对称多孔硅光子晶体的折射率传感特性

陈 颖' 韩洋洋' 曹会莹' 朱奇光° 毕卫红°

¹燕山大学电气工程学院河北省测试计量技术及仪器重点实验室,河北秦皇岛 066004 ²燕山大学信息科学与工程学院河北省特种光纤与光纤传感重点实验室,河北秦皇岛 066004

Index Sensing Characteristics for Mirror Symmetrical Porous Silicon Photonic Crystals

Chen Ying¹ Han Yangyang¹ Cao Huiying¹ Zhu Qiguang² Bi Weihong²

¹Hebei Provincial Key Laboratory of Test/Measurement Technology and Instrument, School of Electrical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao, Hebei 066004, China

²Hebei Provincial Key Laboratory of Special Fiber and Fiber Sensing, School of Information Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao, Hebei 066004, China

Abstract Based on the local characteristics of photonic crystals and the optical sensing principle of porous silicon, the mirror symmetrical porous silicon photonic crystal index sensing structure is proposed. The sensing theoretical model is obtained based on layered transfer matrix method. The relationship between the resonant wavelength and the structural parameters of the porous silicon photonic crystal is deduced. By adjusting the structure parameters of porous silicon for both high and low refractive index layers, the full width at half maximum of the band gap will be narrowed and the quality factor (Q value) can be improved. Based on the transfer matrix method, when the methanol vapors with different concentrations enter the porous silicon photonic crystal index sensor structure, the theoretical simulation is performed using MATLAB. The relationship model between the change of the resonant peak wavelength and the variation of the effective refractive index for the porous silicon layer is established, and the refractive index sensing structure is 3114.75 and the sensitivity can attain to 903.9 nm/RIU, which demonstrate the effectiveness of the sensing structure, and it can provide certain practical reference value for the design of high Q and high sensitive refractive index sensors.

Key words optical devices; refractive index; porous silicon photonic crystal; mirror symmetric; defect peak; transfer matrix method

OCIS codes 230.5298; 160.5320; 160.5298; 040.6040

收稿日期: 2015-09-15; 收到修改稿日期: 2015-11-24

基金项目:国家自然科学基金(61201112,61172044,61475133)、河北省自然科学基金(F2013203250)、河北省普通高校学校 青年拔尖人才计划项目(BJ2014056)、燕山大学青年教师自主研究计划项目(14LG013)

作者简介: 陈 颖(1980--), 女, 博士, 教授, 主要从事光子晶体应用技术等方面的研究。E-mail: chenying@ysu.edu.cn

1 引 言

光子晶体是一种介电常数在空间上呈周期性排布的人工光学材料,它所具有的光子禁带特性使其在光学 传感与通信¹¹的发展中具有举足轻重的地位。因此,许多学者与研究人员结合理论与实验分析对光子晶体的 光学特性进行了深入研究,结果表明通过改变光子晶体周期性介电材料的物理参数可以改变其光学特性。光 子晶体应用广泛,主要包括光子晶体滤波器¹²⁻³¹、光子晶体全反射镜、光子晶体生物传感器¹⁴⁻⁵¹、光子晶体光开关、 无阈值激光器等。研发创新型光子晶体应用器件已经成为光学传感与通信领域的发展趋势。

多孔硅是一种常见的纳米硅基材料,具有超大比表面积、制作工艺较为成熟、材料易获取且吸附特性较好、生物兼容性好等特点,因此在各种传感系统中得到广泛应用¹⁶。当多孔硅表面吸附不同物质时,其物理结构将发生变化,其光学特性也会受到调制。在生产制作过程中,控制多孔硅的制备条件可以改变其孔隙率,进而实现对多种环境折射率的实时检测¹⁷。根据孔径大小可以分为大孔多孔硅、介孔多孔硅和微孔多孔硅,多孔硅的孔径尺寸可由制备条件来控制,并可借此达到扩大其传感检测范围的目的。早在1956年,Uhir¹⁸在研究晶体硅在 HF中的电化学腐蚀特性时发现了多孔硅。1997年,Lin等¹⁹将多孔硅应用于生物传感领域。因其内表面积巨大(>500 m²/cm³),相比于现阶段研究较为成熟的平面式生物传感器[例如表面等离子体共振(SPR)传感器¹¹⁰⁻¹²],多孔硅生物传感器具有更大的传感检测范围以及更高的品质因数(Q值)。另外,多孔硅层可直接通过在硅基底生长得到,原材料丰富,容易获取,而且制作过程也较为简单。

基于以上分析,结合光子晶体的光子局域特性与多孔硅材料特有的光学特性,本文提出了一种镜像对称多孔硅光子晶体折射率传感结构。引入多孔硅镜像结构,使该传感结构中心处形成缺陷,从而在禁带中 形成缺陷模。反射谱缺陷尖峰波长的漂移即可反映多孔硅结构材料折射率的改变,进而实现对待测样本浓 度等信息的监测,并可实现扩大传感检测范围、提高Q值及灵敏度的要求。

2 传感器结构与理论分析

2.1 一维多孔硅光子晶体光学特性分析

一维多孔硅光子晶体基本结构 (AB)_n 如图 1 所示,由电化学的腐蚀原理可知,多孔硅的多孔率 ρ 主要取 决于电化学阳极腐蚀的电流密度,厚度则取决于腐蚀时间。多孔硅光子晶体由不同多孔率的多孔硅(A 和 B) 周期性排列而成, $\rho_A > \rho_B$,高多孔率对应低折射率,低多孔率对应高折射率,即 $n_A < n_B$ 。对 (AB)_n 结构光子晶体的光谱特性进行分析,结果如图 2 所示。可以发现,同时减小 A 和 B 的多孔率(即改变其折射率比),禁带变



Fig.2 Reflectance spectra of different refractive index ratios. (a) $\rho_A = 69\%$, $\rho_B = 87\%$; (b) $\rho_A = 63\%$, $\rho_B = 81\%$; (c) $\rho_A = 51\%$, $\rho_B = 69\%$; (d) $\rho_A = 45\%$, $\rho_B = 63\%$

窄,边缘愈发陡峭,表明禁带特性变化显著。

2.2 镜面对称多孔硅光子晶体光学传感特性分析

通常情况下,缺陷态光子晶体 (AB)"C(BA)"可以通过在周期层中间加入缺陷层的方法得到,这种缺陷的 引入可以使光子晶体禁带中心处出现缺陷峰。改变缺陷层参数,中间缺陷峰将出现漂移,可基于此实现缺 陷态光子晶体的传感特性,然而其制作工艺相对复杂。同时,由于多孔硅特有的孔隙结构,晶体的周期层与 缺陷层均会受到待测气体或液体样本的影响,从而导致分析变得复杂。而如果采用镜像对称结构 (AB)"(BA)",晶体的右边区域是左边区域的镜像,相当于在中心处插入了一个缺陷层,因此在光子禁带中心波 长处将出现缺陷模。但是,相比于一维光子晶体微腔结构,这种结构晶体的制作和光谱特性分析^[13]都将变得 简单。基于以上分析,提出了一种镜像对称多孔硅光子晶体结构 (AB)"(BA)", 如图3所示。



图3 镜面对称多孔硅光子晶体结构示意图

Fig.3 Structural schematic of mirror symmetry porous silicon photonic crystals

多孔硅的孔隙结构使其具有巨大的内表面积,将其置于有机蒸汽(或溶液)中,蒸汽分子(或液体分子)将被多孔硅吸附,多孔硅的折射率变大,从而影响其光学特性。保持A和B的物理厚度不变,其中 d_A = 70 nm, d_B = 110 nm,因多孔率直接影响介质层折射率,所以改变A和B的多孔率,观察晶体的禁带及缺陷峰位置的 变化(图4)。可以看到,随着A和B的多孔率同时增大,整体禁带变窄,缺陷峰的半峰全宽减小,同时缺陷峰 出现明显的蓝移,所以可以通过观察缺陷峰的移动来实现折射率的传感特性的分析。



(c) $\rho_{\lambda} = 54\%$, $\rho_{\mu} = 84\%$; (d) $\rho_{\lambda} = 60\%$, $\rho_{\mu} = 89\%$

Fig.4 Influence of refractive index change on the reflectance spectra. (a) $\rho_A = 36\%$, $\rho_B = 66\%$; (b) $\rho_A = 42\%$, $\rho_B = 72\%$;

(c) $\rho_{A} = 54\%$, $\rho_{B} = 84\%$; (d) $\rho_{A} = 60\%$, $\rho_{B} = 89\%$

2.3 一维多孔硅光子晶体结构折射率传感机理分析

在近红外光学波段,多孔硅可视为一种空气与硅互相填充的光学材料,因为多孔硅的孔洞尺寸为纳米级别,相较于入射光波长可忽略不计。多孔硅的光学特性主要由物理参数以及占空比决定。在多孔硅未受外界环境影响之前,由 Bruggeman 介电函数近似模型可知,其等效折射率¹¹⁴¹n_{eff} 可表示为

$$(1-\rho)\frac{n_{\rm si}^2 - n_{\rm eff}^2}{n_{\rm si}^2 + 2n_{\rm eff}^2} + \rho \frac{n_{\rm air}^2 - n_{\rm eff}^2}{n_{\rm air}^2 + 2n_{\rm eff}^2} = 0 , \qquad (1)$$

式中 ρ 为多孔硅的多孔率, n_{air} 为空气折射率, n_{air} 为硅的折射率。

当外界条件为一定浓度的待测样本时,待测样本可通过扩散作用到达多孔硅内部,多孔硅的结构参数 也将随之发生变化,这个变化过程就是典型的多孔材料物理吸附机制。当有机物蒸汽连续充入放有多孔硅 微腔的气室中时,会在微腔的各多孔层发生毛细冷凝作用,最终达到动态平衡,并将在多孔硅微腔的每一层 形成一个均匀的浓度分布。由密闭容器内气体平衡压力原理可知,当待测蒸汽稳定填充时,其体积分数为 恒定值 V。而达到这个平衡的时间一般较短,在几秒到十几秒之间^[15]。由 Bruggeman 介电函数近似模型可 知,若计算其等效折射率,则此时多孔硅的光学参数可视为硅、空气和待测气体分子的等效体,即吸附有机 蒸汽后其有效折射率满足如下关系^[16]:

$$(1-\rho)\frac{n_{\rm si}^2 - n_{\rm eff'}^2}{n_{\rm si}^2 + 2n_{\rm eff'}^2} + (\rho - V)\frac{n_{\rm air}^2 - n_{\rm eff'}^2}{n_{\rm air}^2 + 2n_{\rm eff'}^2} + V\frac{n_{\rm g}^2 - n_{\rm eff'}^2}{n_{\rm g}^2 + 2n_{\rm eff'}^2} = 0 , \qquad (2)$$

式中 n_g为待测蒸汽的折射率, V 为饱和时待测蒸汽的体积分数, n_{eff} 为等效体的等效折射率。

对于镜像多孔硅光子晶体 (AB)"(BA)",其中心处 BB可作为一维多孔硅光子晶体缺陷腔,周期性多孔硅 层A、B均为辅助传感层,且光子晶体的周期层可以看作以低多孔率B为腔体的级联法布里-珀罗腔,所以该 光子晶体缺陷峰的位置将由周期层多孔硅AB和缺陷层多孔硅BB共同决定。当光波进入周期性敏感介质B 后,会在该层前后两个界面发生多次反射和透射,根据光学薄膜干涉原理,满足如下条件时可形成谐振¹⁰⁷:

$$2n_{\rm B}d_{\rm B}\cos\theta_{\rm B} = m\lambda, k = 1, 2, 3, \cdots,$$
(3)

同理,对于缺陷层BB,若满足如下条件可形成谐振:

$$2n_{\rm B}(2d_{\rm B})\cos\theta_{\rm B} = m\lambda, k = 1, 2, 3, \cdots,$$
⁽⁴⁾

(3)式和(4)式中, n_B代表 B 层多孔硅的等效折射率, d_B代表 B 层多孔硅厚度, θ_B代表入射到 B 层表面光波的 入射角, m 为干涉级数(取整数)。

结合(3)式和(4)式可以得出,多孔硅敏感层B若满足(4)式,则光波通过整个镜面对称多孔硅光子晶体时 将产生谐振。与此同时,当 *d*_B和 θ_B不变时, *n*_B与缺陷峰值波长为线性关系。如果外界环境的变化引起多孔 硅有效折射率的变化,就会使其反射特性发生改变,这样就可以通过缺陷峰值波长的漂移来感知待测样本 浓度的变化。

3 数值模拟与性能分析

3.1 Q值分析

一维镜像多孔硅光子晶体传感结构 (AB)_n(BA)_n是由不同多孔率的多孔硅层交替排列组成的,A 层和 B 层的多孔率分别为 $\rho_A = 57\%$, $\rho_B = 78\%$, $n_{si} = 3.4$, $n_{sir} = 1$,由等效折射率公式(1)式可知,A 层和 B 层的等效折射率分别为 $n_A = 2.1$, $n_B = 1.35$ 。镜面中心由低多孔率的多孔硅 BB 构成缺陷层,中心波长 $\lambda_0 = 1310$ nm 时,由布拉格反射镜原理可知,若要获得理想的光谱响应特性,镜像光子晶体周期层的光学厚度应满足:

$$n_{\rm A}d_{\rm A} = n_{\rm B}d_{\rm B} = \lambda_0/4 , \qquad (5)$$

据此推算出 A 层和 B 层的厚度分别为 d_A = 156 nm, d_B = 223 nm。MATLAB 仿真结果显示,镜面层数 N 对 Q 值 的影响较大(图 5),可以看出,随着周期层数的增加,禁带边缘变陡峭,缺陷尖峰更为尖锐,Q 值变大。但与此同 时,反射率随周期层数的增加变得越来越不理想。综合以上分析,选定此传感器基本结构的周期层数 N=8。

图 5(c)为利用传输矩阵法进行数值模拟后得到的周期层数 N=8时的一维镜像对称多孔硅光子晶体的反射谱,分析可知,透射率 T=0.99,尖峰波长 $\lambda_0=1245.9$ nm,缺陷尖峰的半峰全宽 $\Delta\lambda=0.4$ nm,即 Q 值为

$$Q = \frac{\lambda_0}{\Delta \lambda} \approx 3114.75 , \qquad (6)$$

可以看到,多孔硅光子晶体传感结构的Q值较大,可以作为高精度传感器来使用。



3.2 甲醇蒸汽浓度变化的光谱响应特性分析

镜像多孔硅光子晶体折射率传感器整体结构如图6所示,传感器由三大模块构成,分别为待测蒸汽吸附

模块(主要包括镜像多孔硅传感核心器件和结构基座)、光束发射模块(主要包括光源发射器、偏振调节片、光 纤束和反射式光纤检测器)和结果分析处理与显示模块(主要包括光谱仪和计算机信号采集器)。



图6 镜面对称多孔硅光子晶体折射率传感器结构框图

Fig.6 Structure diagram of mirror symmetry porous silicon photonic crystal refractive index sensor

待测气体使用甲醇蒸汽,甲醇又称木醇,其化学式为CH4O。实验分析发现,当多孔硅的孔洞直径约为甲醇蒸汽分子半径的10倍时,扩散与实验效果较好。根据等效折射率Lichtennecher方法可以得到不同浓度甲醇蒸汽的折射率n满足如下关系^[17]:

$$\ln n = \rho \times \ln n_{\rm A} + (1 - \rho) \times \ln n_{\rm B} , \qquad (7)$$

式中 ρ 为甲醇的浓度, n_A 为甲醇的折射率, n_B 为空气的折射率。由(7)式可知,浓度的变化影响着甲醇蒸汽的折射率,浓度越大其折射率越大。选取质量分数分别为5%,10%,15%,20%,25%的甲醇蒸汽,由(2)式和(7)式可知,充入不同浓度的甲醇蒸汽时,传感器A层和B层所对应的折射率 n_A 与 n_B 分别为 n_{effA} =2.5737与 n_{effB} =1.7892, n_{effA} =2.5734与 n_{effB} =1.7885, n_{effA} =2.5731与 n_{effB} =1.7878, n_{effA} =2.5728与 n_{effB} =1.7869, n_{effA} =2.5725与 n_{effB} =1.7861。通过计算机数值模拟(图7)可以得到不同浓度甲醇蒸汽对应的缺陷峰波长分别为1522.4,1548.5,1559.1,1565.6,1576.1 nm。随着甲醇蒸汽浓度的不断增大(即折射率的不断增大),缺陷尖峰明显红移,这与先前理论推导结果一致。

当甲醇蒸汽浓度改变即折射率变化时,从图7中计算出缺陷峰波长的漂移量,进而可得该折射率传感器的灵敏度S为

$$S = \frac{\Delta\lambda}{\Delta n} = 903.9 \text{ nm/RIU}, \tag{8}$$

因此,该镜像对称多孔硅光子晶体传感器可以实现高灵敏度折射率检测,可应用到待测气体或溶液实时监测领域。



Fig.7 Defect peaks corresponding to methanol vapor with different concentrations

4 结 论

提出了一种一维镜像多孔硅光子晶体折射率传感器结构,该结构利用多孔硅层代替传统的周期性介质 材料,且镜像结构本身就在其中心处形成缺陷,通过对多孔硅孔隙率的调控可满足折射率周期排布及传感 的要求,其Q值可达3114.75。利用分层传输矩阵法建立了一维镜像多孔硅光子晶体反射率与其结构参数之 间的关系模型,并采用计算机模拟得出其反射特性曲线。将甲醇蒸汽作为待测气体,观察传感器结构放入 待测气体前后缺陷尖峰的漂移情况,计算得出其灵敏度 *S*为903.9 nm/RIU。该折射率传感结构具有微型化、 高灵敏度和制备简单等特点,可为有机蒸汽浓度的检测提供一定的理论和实际应用参考。

参考文献

1 Tong Kai, Zeng Wenzhi, Gu Chaocong, *et al.*. Effects of coating on sensitivity of photonic crystal biosensor[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(2): 0214002.

童 凯,曾文智,谷朝聪,等. 覆层介质对光子晶体生物传感器灵敏度的影响[J]. 中国激光, 2013, 40(2): 0214002.

2 Liu Yanhong, Dong Lijuan, Liu Lixiang, *et al.*. Narrow bandpass angular filter based on anisotropic photonic band gap[J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(8): 0823001.

刘艳红, 董丽娟, 刘丽想, 等. 基于各向异性光子晶体带隙的窄带带通角度滤波器[J]. 光学学报, 2013, 33(8): 0823001.

- 3 Liu Y J, Si GY, Leong E S, et al.. Optically tunable plasmonic color filters[J]. Applied Physics A, 2011, 107(1): 49–54.
- 4 Rahmat M, Maulina W, Rustami E, et al.. Performance in real condition of photonic crystal sensor based NO₂ gas monitoring system[J]. Atmospheric Environment, 2013, 79(7): 480-485.
- 5 Chen Ying, Wang Wenyue, Bi Weihong. Sensitivity property analysis of biosensor based on particle swarm optimization[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(6): 0614002.

陈 颖, 王文跃, 毕卫红. 基于粒子群优化的生物传感器灵敏度特性分析[J]. 中国激光, 2014, 41(6): 0614002.

- 6 Kim H J, Kim Y Y, Lee K W, *et al.*. A distributed Bragg reflector porous silicon layer for optical interferometric sensing of organic vapor [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011, 155(2): 673-678.
- 7 Zhang H Y, Jia Z H, Lv X Y, *et al.*. Porous silicon optical microcavity biosensor on silicon-on-insulator wafer for sensitive DNA detection [J]. Biosens Bioelectron, 2013, 44(23): 89–94.
- 8 Uhir A. Electrolytic shaping of germanium and silicon[J]. Bell Syst Technol J, 1956, 35(2): 333-347.
- 9 Lin V S, Motesharei K, Dancil K P, et al.. A porous silicon-based optical interferometric biosensor[J]. Science, 1997, 278(5339): 840-843.
- 10 Zhang H Y, Yang L Q, Meng L, *et al.*. Real time detection of antibody-antigen interaction using a laser scanning confocal imaging-surface plasmon resonance system[J]. Chin Phys B, 2012, 21(2): 020601.
- 11 Jiang X, Gu Q, Wang F, et al.. Fabrication of coaxial plasmonic crystals by focused ion beam milling and electron-beam lithography[J]. Materials Letters, 2013, 100: 192–194.
- 12 Si G J, Zhao Y H, Lv J T, *et al.*. Direct and accurate patterning of plasmonic nanostructures with ultrasmall gaps[J]. Nanoscale, 2013, 5(10): 4309-4313.
- 13 Shen Jie, Ma Guohong, Zhang Zhuangjian, *et al.*. Research on two-photon absorption enhancement in one-dimensional photonic crystals with double defect mode[J]. Acta Optica Sinica, 2006, 26(9): 1404-1408.

沈 杰,马国宏,章壮健,等.双缺陷模一维光子晶体的双光子吸收增强研究[J].光学学报,2006,26(9):1404-1408.

- 14 Zhang D L, Cherkaev E, Lamoureux M P. Stieltjes representation of the 3D Bruggeman effective medium and Padé approximation[J]. Applied Mathematics & Computation, 2011, 217(17): 7092-7107.
- 15 Li Zhiquan, Zhang Ran, Zhang Lexin, *et al.*. Study on a gas sensor based on the optical character of porous silicon microcavities[J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators, 2007, 20(1): 54–57.

李志全,张 冉,张乐欣,等.一种基于多孔硅微腔光学特性的气体传感器的研究[J].传感技术学报,2007,20(1):54-57.

16 Meng Qingsheng, Ouyang Zhengbiao, Wang Zhongchun, *et al.*. Mode types and their related properties of one-dimensional photonic crystal resonant cavity[J]. Acta Optica Sinica, 2007, 27(7): 1290-1294.

孟庆生,欧阳征标,王仲淳,等.一维光子晶体谐振腔的模式类型及其性质[J].光学学报,2007,27(7):1290-1294.

17 Chen Ying, Lu Bo, Fan Huiqing. The refractive index sensing properties of SiO₂-Al₂O₃-SiO₂ photonic crystal defect cavity[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(6): 0605003.

陈 颖, 卢 波, 范卉青. SiO₂-Al₂O₃-SiO₂光子晶体缺陷腔的折射率传感特性[J]. 中国激光, 2014, 41(6): 0605003.

栏目编辑:韩 峰