

文章编号 : 0253-2239(2002)09-1104-05

一种新型的振荡场光化学传感器^{*}

黄 澍¹⁾ 曹庄琪¹⁾ 刘选斌¹⁾ 沈启舜¹⁾ 沈玉全²⁾ 翟剑峰²⁾

(1), 上海交通大学物理系, 上海 200240
(2), 中国科学院理化技术研究所, 北京 100101

摘要: 利用法布里-珀罗振荡模构造了一种新型的光化学传感器。与传统的以表面等离子模和光导模为探针的迅衰场传感器不同, 这种新型结构中被传感介质处于法布里-珀罗腔的振荡场中, 其能量在全部入射光能中的比重占得很大, 使得这种传感器具有很高的灵敏度。实验证实这类传感器对葡萄糖溶液浓度和折射率的测量精度皆可达 10^{-5} 数量级以上。

关键词: 法布里-珀罗腔; 共振吸收峰; 迅衰场; 振荡场; 光束发散度

中图分类号: TP212 文献标识码: A

1 引 言

由于结构简单和高灵敏特点, 以表面等离子体共振 (SPR) 和波导模式为探针的光传感器^[1-5], 自 20 世纪 80 年代末以来受到了广泛的重视, 已发展了各种各样的传感装置, 用以探测不同样品的物理化学和生物参数。据知, 目前文献中报道的所有的表面等离子体共振^[1-3]和光波导^[4,5]传感器, 都是迅衰场传感器, 即这些装置中的被传感物质位于共振模的迅衰场区域。对基于单棱镜耦合、双棱镜耦合、光栅耦合和光纤技术的光波导传感器而言, 被传感物质往往作为光波导的覆盖层或衬底, 在这类迅衰场区域中, 光场能量仅占全部入射光能的百分之几。因此, 这类光波导传感器的严重缺陷是探测效率较低, 若能增加传感区域中入射光能的百分比, 则探测效率也将提高^[6,7]。而对表面等离子体共振传感器, 表面模传输于金属和被传感物质的界面, 传感区域中的光能量比重虽然通常大于 50%, 但由于另一部分光能处于有吸收的金属区域, 因此将引起极宽的反射吸收峰, 反射吸收峰的宽度直接影响探测灵敏度, 宽度越宽, 灵敏度越低。这就是表面等离子体共振传感器难以提高灵敏度的原因。

本文提出振荡场传感器的概念, 这类新型的传感器由玻璃棱镜、液体(或气体)样品和衬底玻片组成。在液体(或气体)样品的折射率比玻璃小的情况

下(多数液体和气体样品的折射率满足该条件), 使样品层中的光波满足驻波相干条件可激发法布里-珀罗共振模。由于被测样品处于占绝大部分光能的振荡场中, 极大地提高了探测效率。在该结构中样品层很薄, 通常只有几微米, 因而激发共振模对上下玻璃平整度的要求并不高, 一般采用较光滑的玻片和棱镜底就可构造该传感装置。经计算机模拟和实验证实用于探测的法布里-珀罗传感器中的一个共振模吸收峰(全反射角前的第二个峰)的半峰全宽 (FWHM) 低于 0.27° , 小于现有国外杂志中报道的基于表面等离子体共振技术的传感器的吸收峰半峰全宽(大于 0.44° , 有的甚至超过 1°)^[3], 且完全满足激光发散度的要求。因而, 该传感器具有很高的灵敏度。本文以葡萄糖溶液为例检验该传感装置的灵敏度, 对于发散度约为 0.6 mrad 的激光束, 该传感装置对葡萄糖溶液浓度和折射率的探测灵敏度可达 10^{-5} 数量级以上。

2 测量原理

法布里-珀罗共振模光学传感器结构如图 1 所示, 当激光束以一定的角度入射于棱镜底面, 且入射角小于棱镜介质和液体样品的全反射角时, 光将折射入液体的样品层。在该结构中, 液体样品层的折射率是最小的。对确定波长的激光束, 当入射角满足光波在样品层中的驻波相干条件时, 可使光场在样品层中产生共振, 入射光的能量将转移到共振模中。这时, 从棱镜另一侧反射的光能量将大幅降低, 形成若干个法布里-珀罗共振吸收峰。考虑如图 1

^{*} 国家自然科学基金(60047004)资助课题。

E-mail: shu Huangsjtu@yahoo.com

收稿日期 2001-09-28; 收到修改稿日期 2001-11-13

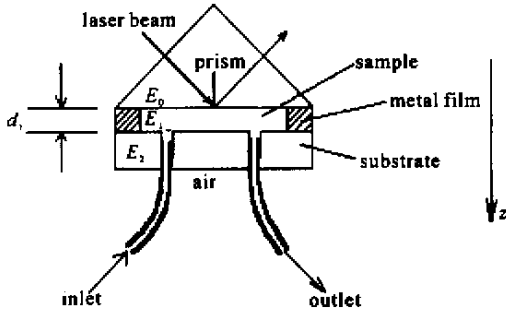


Fig.1 Structure of Fabry-Perot sensor in the experiment
所示的法布里-珀罗共振模光学传感器,设垂直于棱镜底的方向为 z 轴,则对 TE 模,可得反射系数

$$\gamma = \frac{\gamma_{01} + \gamma_{12} \exp(i2k_{z1} d_1)}{1 + \gamma_{01} \gamma_{12} \exp(i2k_{z1} d_1)}, \quad (1)$$

光强反射率

$$R = |\gamma|^2 = \frac{\gamma_{01}^2 + \gamma_{12}^2 + 2\gamma_{01} \gamma_{12} \cos 2k_{z1} d_1}{1 + \gamma_{01}^2 \gamma_{12}^2 + 2\gamma_{01} \gamma_{12} \cos 2k_{z1} d_1}, \quad (2)$$

其中

$$\gamma_{ab} = \frac{k_{za} - k_{zb}}{k_{za} + k_{zb}}, \quad (3)$$

对 TM 模,光强反射率的结果在形式上和 TE 模是一样的,但其中

$$\gamma_{ab} = \frac{k_{za}/\epsilon_a - k_{zb}/\epsilon_b}{k_{za}/\epsilon_a + k_{zb}/\epsilon_b}, \quad (4)$$

$\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2$ 分别为棱镜、样品层、衬底的介电系数, d_1 为样品层的厚度,而 k_{za} 和 k_{zb} 分别为 a 介质和 b 介质中沿 z 方向的传播常数。由计算机模拟算出的 TE 模和 TM 模的一系列共振吸收峰如图 2 所示。由于在法布里-珀罗共振模传感器中的样品处于振荡场中,且其中能量占全部入射光的比重很大,为 90% 以上,所以灵敏度很高。图 3 所示的是入射角为 63.05° 时(样品层厚度 5000 nm,样品层折射率 1.33,光源波长 780 nm,棱镜折射率 1.49,衬底折射率 1.50)用计算机模拟得到法布里-珀罗光学传感器中各层中的光能量分布情况。

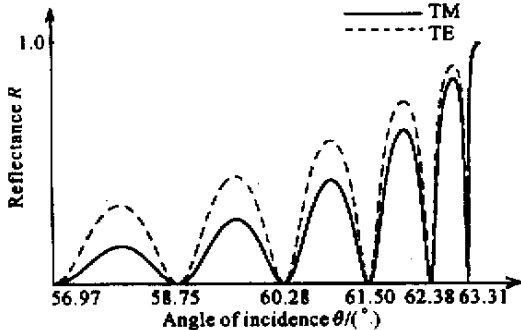


Fig.2 Computer simulated Fabry-Perot curve

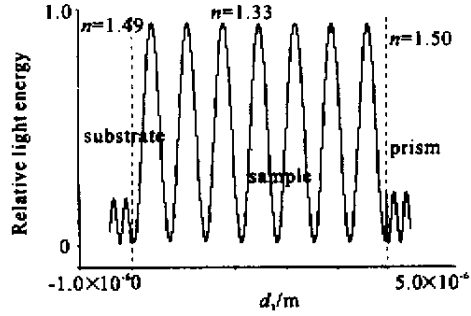


Fig.3 Light energy distribution of Fabry-Perot sensor.

Wavelength of incident light is 780 nm, incident angle is 63.05°

当待测样品浓度发生变化,并引起折射率(指的是折射率的实部,其虚部代表吸收,在这里暂不考虑,后面会有细述)变化时,相应的共振吸收峰会有不同程度的角度偏移,折射率变化越大其偏移越明显。测量样品浓度变化有两种较方便的方法:一是应用角度扫描技术测量共振吸收峰的位置并根据共振峰的位置确定样品的浓度和折射率;二是将激光入射角固定于吸收峰斜率较大、线性较好之处,则当待测样品浓度的微小变化不足以引起共振峰位置的明显变化,却能引起反射光强的明显变化时,由探测器在一定角度下精确测量反射光强的大小,就可以精密测得待测液体样品的浓度和折射率。图 4 表示因样品折射率变化而引起共振吸收峰的偏移。从中可以清楚看到,由于折射率变化较小,该峰的角度偏移小于 0.07° ,但若将入射角固定于 62.516° ,则由样品折射率变化引起反射光强的变化超过 0.3,测量起来非常容易。实际上只要反射率的变化在 0.005 以上用普通的硅探测器就能很容易很准确地探测到。所以,对于待测样品浓度变化很小,探测精度要求很高的情况,通常采用第二种方法,本实验即是采用第二种探测方法。

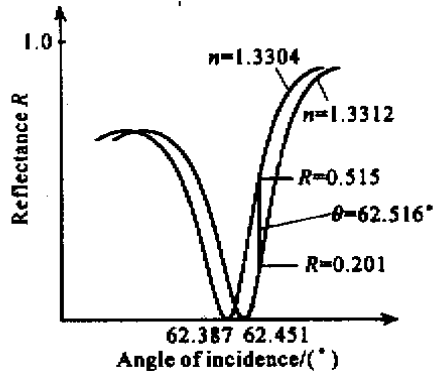


Fig.4 Computer simulated shift of resonance absorbing peak caused by variance of refractive index of sample layer. $\lambda = 780 \text{ nm}$, $n_{\text{prism}} = 1.4916$, $n_{\text{substrate}} = 1.50$, $d_{\text{sample}} = 5150 \text{ nm}$, peak width = 0.25 deg

在第二种探测方法下从共振吸收峰形态的角度可以把影响传感器灵敏度的因素分为两类^[8]。第一类是由于样品折射率变化造成的共振吸收峰的横向偏移程度。传统的光波导迅衰场传感器^[4,5]将被探测样品置于光能比重占得较小的区域,该区域物质(即样品物质)的折射率变化(相对于集聚大部分入射光能量的波导层而言)对整个反射吸收峰的横向偏移的影响是很有限的,因而限制了传感器的灵敏度。第二类是共振吸收峰本身的半峰全宽。传统的表面等离子体共振迅衰场传感器^[1~3]虽然被探测样品处于相对光能量较高的迅衰场中,但由于表面等离子模传输于有损耗的金属和传感物质的界面,引起较宽的共振吸收峰,共振吸收峰线性区的斜率较小,限制了传感灵敏度。激光光束发散度对传感器灵敏度的影响也属于第二类。对于发散度较大的入射光,图4中所示的共振吸收峰将明显变宽变浅^[4,9],其线性区的斜率将显著降低。因而由样品折射率的变化造成共振吸收峰某处反射率的变化程度也将大大降低,限制了传感器的探测灵敏度。

需要指出的是,在本文中所提到的样品折射率的变化实际上指的是样品折射率实部的变化。折射率的虚部代表吸收,样品吸收的变化将引起共振吸收峰宽度的变化,根据共振吸收峰半峰全宽的变化,可测出样品折射率虚部的变化^[4],发现这种变化也是相当灵敏的。显然样品吸收的改变也会使反射光强发生改变,因而在验证法布里-珀罗传感器的灵敏性时务必考虑所用样品葡萄糖溶液的吸收特性。图5是由型号为LAMBDA 20/2.0的紫外-可见分光光度计测得的0.05%浓度的葡萄糖溶液的吸收特性曲线。从图中看到,在光波长为780 nm处吸收几乎为0,可忽略不计。纯水溶液在780 nm光波长处的吸收也几乎为0,可忽略不计,因而在本实验中吸收的影响可不予考虑。利用法布里-珀罗传感装置探测样

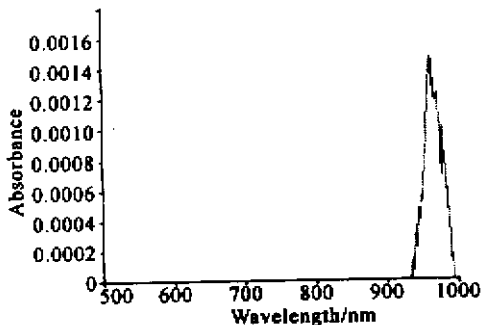


Fig. 5 Absorbance vs. wavelength for 0.05% concentration of glucose

品的吸收变化的探测也是该传感装置的一个重要应用,这方面的实验研究将是下一步工作的内容。

3 实 验

实验装置如图1所示,首先在棱镜底四周溅射一层薄金层,然后用电镀方法使金层加厚到几个微米左右以形成一个盛放样品的薄腔,并将作为衬底的玻片粘牢在金属层上;待测液体样品用蠕动泵通过玻片上的小孔注入薄腔,实验中待测样品采用葡萄糖溶液。所用光源为波长780 nm的带准直器的半导体激光器,光束发散度约为0.6 mrad。棱镜折射率是1.4916。衬底是折射率为1.50的玻片。样品层厚度根据纯水(在780 nm处20℃纯水折射率为1.32870)样品的一系列共振吸收峰的位置通过计算机计算所得。样品层厚度(即薄腔厚度)一般可控制在几个微米。过薄则吸收峰的半峰全宽太宽,探测灵敏度较低;太厚则吸收峰的半峰全宽太窄,虽可提高探测灵敏度,但对探测所用的激光器发散度的要求相应提高。本实验所用样品层厚度为5150 nm。实验光路如图6所示,将法布里-珀罗共振模传感器放置在旋转台(即 $\theta-2\theta$ 仪)中心位置上,首先测量反射光强随入射角 θ 的变化函数,然后固定入射角于某一吸收峰的线性工作区中。为了获得精密的实验数据,转台的转速和数据采集都由计算机控制。入射光的偏振方向由起偏器设置,反射光由硅探测器接收,经适当放大后输入计算机。图7为实验中以纯水为样品扫得的一个TM模共振吸收峰(为全反射角之前第二个吸收峰)。其中曲线峰底的电压示数为0.80 V,整个曲线最高处的电压示数为7.35 V,该峰的半峰全宽经测量为0.27°。可以看到,在大约为4 V的线性较好的工作区中,由样品折射率的变化引起的吸收峰的细微移动很容易通过反射光强的变化探测到。固定入射光角度为62.446°(由 $\theta-2\theta$ 仪经旋转后测得),在该处探测到的纯水及不同浓度的葡萄糖溶液的反射光强电压值和反射率的读数如表1所示。纯水及葡萄糖溶液样品浓度和所示电压的对应关系如图8所示。可以看到,在0.005%的浓度上其光强反射率的变化已经可以由硅探测器明显测出,浓度变化在0.05%内时曲线基本呈线性,证实了硅探测器所示值的变化很好地反映了样品浓度的变化。纯水的折射率在780 nm下20℃时是1.32870。由不同浓度溶液光强反射率间的差异,通过直接编程计算可得出在入

射波长为 780 nm 时,0.005% 浓度、0.01% 浓度、0.02% 浓度、0.04% 浓度、0.05% 浓度的葡萄糖溶液折射率分别比纯水约大 2×10^{-5} 、 5×10^{-5} 、 1.0×10^{-4} 、 1.8×10^{-4} 、 2.3×10^{-4} 。由表 1 可以看到,实

验中对葡萄糖溶液浓度和折射率的探测灵敏度已经达到了 10^{-5} 量级,这已经大大超过了传统的传感器(如表面等离子体共振传感器)或其他一些传统方法所能达到的 10^{-4} 量级的灵敏度^[10-12]。

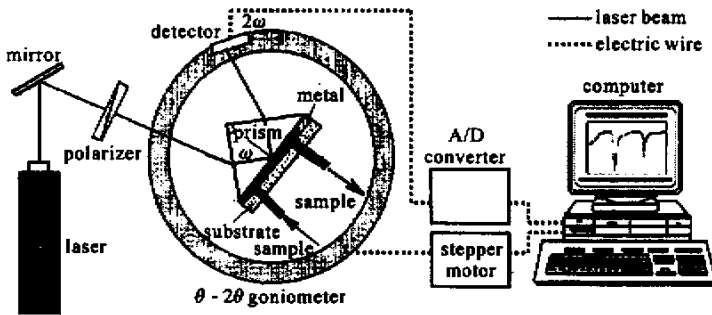


Fig. 6 Layout of the experiment

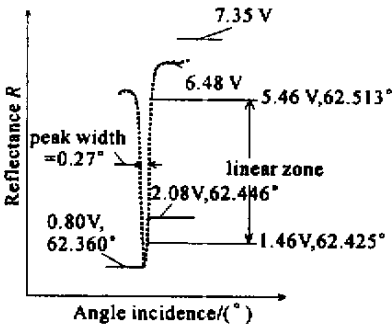


Fig. 7 One of experimental Fabry-Perot peaks based on pure water

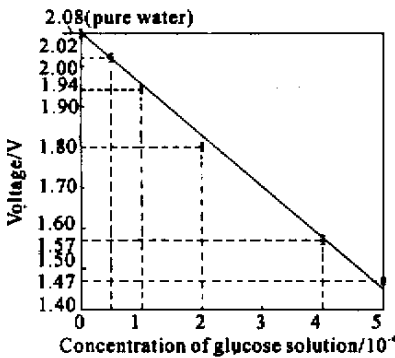


Fig. 8 Revealed voltage vs. concentration of glucose solution

Table 1. Revealed voltage, reflectivity and increment of refractive index based on different samples

sample	voltage /V	reflectivity	refractive index
pure water	2.08	0.195	1.32870
0.005% glucose	2.02	0.186	1.32872
0.01% glucose	1.94	0.174	1.32875
0.02% glucose	1.80	0.153	1.32880
0.04% glucose	1.57	0.118	1.32888
0.05% glucose	1.47	0.102	1.32893

结论与讨论 本文介绍了一种测量液体(或气体)浓度和折射率的新型传感结构,通过实验证实器件的探测灵敏度可达 10^{-5} 数量级,大大超过传统的迅衰场传感器或其他测量方法^[10-12],具有非常好的应用前景。在该传感器中,由于样品层处于振荡场,其中光能占全部入射能量的比重很大,因而当待测样品浓度有细微变化时共振吸收峰的移动较大,这是决定振荡场传感器在探测结构机制上优于传统的迅衰场传感器的原因。探测灵敏度还取决于共振吸收峰的半峰全宽,共振吸收峰半峰全宽度越小,装置的探测灵敏度就越高。由于在基于表面等离子体共振技术的传感器中,很大部分光能在传输过程中被金属层吸收,因而吸收峰半宽度较大,探测灵敏度远不如我们提出的振荡场传感器。

此外,激光束的发散度对探测灵敏度也有很大的影响,在激光束发散度较大情况下,将引起共振吸收峰角宽度加宽,从而影响探测灵敏度,因此实验中应保证激光束的发散度小于共振吸收峰的半峰全宽。在我们的实验中,由于 $\theta - 2\theta$ 仪精度的限制,本文采用了全反射角前第二个共振吸收峰,实际上第一个吸收峰的半宽度更小(小于 0.1°)。若进一步提高实验装置的精度,则可采用第一个共振吸收峰(经测算,其半宽度亦可满足激光发散度的要求),探测灵敏度还可进一步提高。

参 考 文 献

[1] Kano H, Kawata S. Surface-plasmon sensor for absorption-sensitivity enhancement. *Appl. Opt.*, 1994, 33(22): 5166 ~ 5170
 [2] Jorgenson R C, Jung C, Yee S S et al.. Multi-wavelength surface plasmon resonance as an optical sensor for

- characterizing the complex refractive indices of chemical samples. *Sensors and Actuators (B)*, 1993, **13** ~ **14** :721 ~ 722
- [3] Matsubara K , Kawata S , Minami S. Multilayer system for a high-precision surface plasmon resonance sensor. *Opt. Lett.* , 1990, **15**(1) :75 ~ 77
- [4] Okamoto T , Yamamoto M , Yamaguchi I. Optical waveguide absorption sensor using a single coupling prism. *J. Opt. Soc. Am. (A)*, 2000, **17**(10) :1880 ~ 1886
- [5] Qing Dekui , Yamaguchi I. Analysis of the sensitivity of optical waveguide chemical sensors for TM modes by the group-index method. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1999, **16**(9) :1359 ~ 1369
- [6] Homola J , Yee S S , Gauglitz G. Surface plasmon resonance sensors : Review. *Sensors and Actuators (B)*, 1999, **54** 3 ~ 15
- [7] Lambeck P V. Integrated opto-chemical sensors. *Sensors and Actuators (B)*, 1992, **8** :103 ~ 106
- [8] Kolomenskii A A , Gershon P D , Schuesslet H A. Sensitivity and detection limit of concentration and absorption measurements by laser-induced surface-plasmon resonance. *Appl. Opt.* , 1997, **36**(25) :6539 ~ 6547
- [9] Villatoro J , Garcia-Valenzuela A. Sensitivity of optical sensors based on laser-excited surface-plasmon waves. *Appl. Opt.* , 1999, **38**(22) :4837 ~ 4844
- [10] Matsubara K , Kawata S , Minami S. Optical chemical sensor based on surface plasmon measurement. *Appl. Opt.* , 1988, **27**(6) :1160 ~ 1163
- [11] Jiang Hong , Yu Xinglong. Liquid refractive index measurement using phase detection of surface plasmon wave. *Opt. Techniq. (光学技术)*, 2000, **26**(1) :41 ~ 45 (in Chinese)
- [12] Zheng Jianbang , Zhou Wangming , Zhong An. An accurate method of measuring the refractive index of liquid. *Phys. Exper. Colleg. (大学物理实验)*, 1998, **11**(3) :22 ~ 26 (in Chinese)

A Novel Optical Chemical Sensor Based on Resonance Modes

Huang Shu Cao Zhuangqi Liu Xuanbin Shen Qishun

(*Department of Physics , Shanghai Jiaotong University , Shanghai 200240*)

Shen Yuquan Zhai Jianfeng

(*Technical Institute of Physics and Chemistry , The Chinese Academy of Sciences , Beijing 100101*)

(Received 28 September 2001 ; revised 13 November 2001)

Abstract : A novel prism coupled device as an Fabry-Perot oscillating field sensor has been developed. In the proposed configuration , liquid or gaseous sample to be probed supports oscillating field in Fabry-Perot cavity , rather than evanescent field as in the conventional SPR sensors or the waveguide mode sensors. Because most energy of incident light is coupled in oscillating field , the sensor's detection sensitivity is very high. Prototype sensor based on this approach has been successfully fabricated and tested. The detection limity for glucose solution is 10^{-5} (mass fraction) in the experiments with the system.

Key words : Fabry-Perot ; resonance absorbing peak ; evanescent field ; oscillating field ; beam divergence