

文章编号: 1000-5862(2016)02-0111-05

# 空芯金属包覆波导传感器特性及应用领域分析

曹庄琪

(上海交通大学物理与天文系, 上海 200240)

**摘要:** 不同于一般的光波导, 空芯金属包覆波导中超高阶导模的有效折射率可处于  $0 < N < 1$  区域, 该特征不仅使导模的激发可采用简单易行的自由空间耦合技术, 而且使超高阶导模具有高功率密度、高品质因子( $Q$ 值)和高灵敏度等特性. 利用这些优点, 分析了空芯金属包覆波导在环境保护、食品安全、生物分子相互作用和拉曼、荧光增强等传感领域的应用.

**关键词:** 空芯金属包覆波导; 超高阶导模; 自由空间耦合技术; 高功率密度; 高品质因子; 高灵敏度

**中图分类号:** TN 253 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2016.02.01

## 0 引言

20世纪80年代初, S. R. Goldstein等<sup>[1]</sup>首先报道了用于测定体液pH值的光纤化学传感器, 开创了光学生化传感器的先河. 在此之后, 由于光学技术的发展, 陆续推出了共振镜(RM)<sup>[2]</sup>、表面等离子共振(SPR)<sup>[3]</sup>、长程表面等离子共振(LRSPR)<sup>[4]</sup>、泄漏模波导(LMW)<sup>[5]</sup>、反对称波导(RSW)<sup>[6]</sup>、金属包覆波导(MCWG)<sup>[7]</sup>和以光纤技术为基础的小型化传感器<sup>[8]</sup>. 这类传感器的一个共同特点是待测样品处于共振模(表面等离子波和光导波等)的倏逝场(evanescent sensors)区域. 因此, 这类传感器也被称为表面等离子共振和光波导倏逝场生化传感器, 又称倏逝场传感器. 由于倏逝场指数衰减的特点, 这类传感器的灵敏度和探测深度受到较大的限制, 同时只能给出生物系统在一定静态条件下的空间结构信息.

即使如此, 近年来, 有关这类传感器的研究成倍增长, 而且增长趋势不减. 利用SPR共振开发的传感器目前已有好几家公司(例如GE的Biacore生物大分子相互作用分析仪、美国的BI系列生物传感器、TI德州仪器的Spreeta等)生产并实现了商品化, 同时进入我国科学研究、医学和化工等领域. 据不完全统计, 我国已以昂贵的价格购买Biacore仪器超过上百台.

笔者通过多年的研究, 提出了一种具有自主知识产权的空芯金属包覆光波导振荡场传感器. 与倏逝场传感器不同: (i) 在这种新型传感器中, 待测样品处于功率密度较大的光波导振荡场区域, 即波导芯区; (ii) 不是利用低阶模而是利用灵敏度极高的超高阶导模为探针. 由于以上2个原因, 使这种光波导振荡场生化传感器的性能远超过倏逝场传感器, 具有高功率密度、高品质因子( $Q$ 值)和高灵敏度的“三高”特征. 由于这种“三高”特征, 空芯金属包覆光波导振荡场传感器可广泛应用于生物化学的各个领域, 比如环境污染中致癌物质的检测、食品中添加剂的浓度检测, 比如观察生物分子相互作用的过程、人体癌细胞与药物的结合等. 光波导振荡场生化传感器将提供更好的方法支持相关的研究.

## 1 空芯金属包覆光波导与自由空间耦合技术

如图1所示, 空芯金属包覆波导由3层玻璃和2层金属膜组成, 中间一层厚约0.7 mm的玻璃中心开孔后分割成两半. 圆孔即为样品室, 预留的方形槽为样品输入和输出通道. 下层玻璃的上表面镀一层厚约300 nm的金膜作为波导的下包层, 又由于其足够厚, 光场无法穿透, 可看作无限厚. 而上层玻璃约0.3 mm, 镀于其表面的厚约30 nm的银膜既是波导的上包层, 又是光的耦合层, 上层玻璃和样品构成波

收稿日期: 2015-12-30

基金项目: 国家自然科学基金(11264016, 61265001)资助项目.

作者简介: 曹庄琪(1945-), 男, 上海市人, 教授, 博士生导师. 主要从事导波光学、表面电磁波、聚合物光电器件和光学传感器等方面研究.

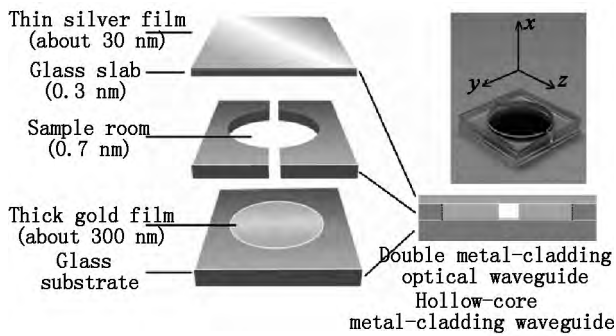


图1 空芯金属包覆光波导结构

导的导波层,这种结构称为空芯金属包覆波导.由于这种波导导波层的厚度可达毫米量级,对可见和近红外波长,这种波导可容纳几千甚至几万个导模.其中一部分高阶导模的有效折射率存在范围为

$$0 < N < 1, \quad (1)$$

而这种性质在其他波导中是不存在的,称  $N \rightarrow 0$  的导模为超高阶导模<sup>[9]</sup>.

由(1)式可知,超高阶导模的激发不需要棱镜或光栅等耦合元件,激光束可直接从空气射入波导的表面,当入射角满足匹配条件时,即

$$N = n_0 \sin \theta_i, \quad (2)$$

其中  $n_0$  为空气折射率,  $\theta_i$  为入射角.

探测时聚焦入射光束在匹配角附近入射,则光可由表面金属薄膜耦合进入导波层.而发散的反射光束中将包含一条低反射率的衰减全反射(ATR)曲线,在探测器 CCD 上显示一条黑线.随样品折射率的变化,匹配角会随着变化,从而使黑线发生移动.自由空间耦合与探测技术<sup>[10]</sup>如图2所示.

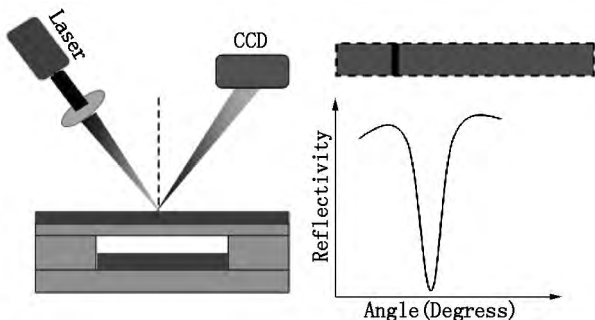


图2 自由空间耦合与探测技术

## 2 超高阶导模特性

为简化分析,图2所示双层介质金属包覆波导可用一单介质金属包覆波导代替,则该波导满足的色散方程可写为

$$\kappa_1 h = m\pi + 2 \tan^{-1}(\eta \alpha_2 / \kappa_1), \quad (3)$$

$$\eta = \begin{cases} 1, & \text{for TE mode,} \\ n_1^2 / \varepsilon_2, & \text{for TM mode,} \end{cases} \quad (4)$$

其中  $m = 0, 1, 2, \dots, \kappa_1 = (2\pi/\lambda) \sqrt{n_1^2 - N^2}$ ,  $\alpha_2 = (2\pi/\lambda) \sqrt{N^2 - \varepsilon_2}$  为激光波长,  $n_1$  和  $\varepsilon_2$  分别为介质折射率和金属介电系数,而  $h$  为导波层(样品室)的厚度.

为说明超高阶导模的“三高”(高功率密度、高灵敏度和高品质因子)特性,本文以表面等离子共振(TM<sub>0</sub>模)为比较对象.

### 2.1 高功率密度

空芯金属包覆波导中导模如图3所示呈振荡场分布,对超高阶导模,振荡频率即为模阶数( $m \sim 10^4$ ).因此,导模的光功率基本上约束于导波层.所以,作为导波层样品中的光功率密度极高,约为空气层功率密度的100倍<sup>[11]</sup>,而且,由于振荡频率极高,场基本上是均匀的.

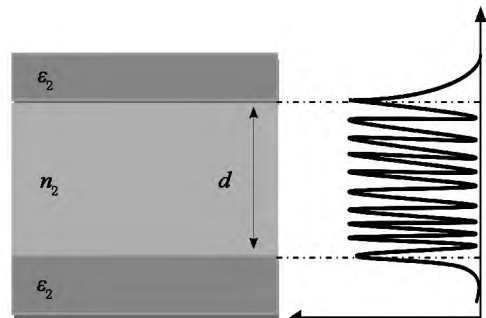
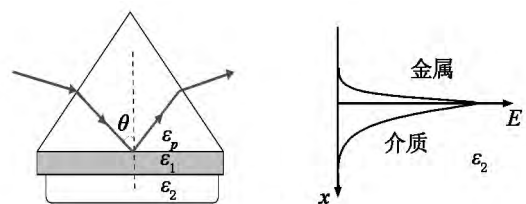
图3 超高阶导模(TM<sub>m</sub>,  $m \sim 10^4$ )的振荡场分布

图4为表面等离子共振(TM<sub>0</sub>模)在金属和介质(待测样品)中的倏逝场分布,由图4可见,在金属和待测样品界面上光功率密度较强.但由于倏逝场衰减速度较快,一般认为,这种传感器的探测深度仅为200 nm左右,对于微米量级的病毒和细胞等,这种传感器是无能为力的.相反,空芯金属包覆波导的样品层可达毫米量级,不仅微米级的细胞、甚至10 μm左右的藻类,都可作为样品得到有效分析.

图4 表面等离子共振(TM<sub>0</sub>模)的倏逝场分布

### 2.2 高灵敏度

以样品浓度(可用样品折射率  $n_i$  表征)为例,  $dN/dn_i$  表示 ATR 峰随样品浓度变化的大小,即传

传感器的灵敏度. 利用(3)式, 可得到

$$dN/dn_i = (n_i/N) (p_i/p_{\text{total}}), \quad (i=1, 2), \quad (5)$$

其中  $p_i$  是样品区的光功率密度, 而  $p_{\text{total}}$  是整个波导区域的光功率密度.  $i=1, 2$  分别代表导波层和覆盖层. 根据(5)式, 对表面等离子共振 ( $\text{TM}_0$  模), 有  $p_i \ll p_{\text{total}}$  和  $n_i < N$ . 而对超高阶导模 ( $m \sim 10^4$ ), 有  $N \rightarrow 0$ , 因此有  $n_i \gg N$ , 而且因  $p_i/p_{\text{total}} \cong 1$ , 因此, 超高阶导模 ( $m \sim 10^4$ ) 的灵敏度远高于表面等离子共振 ( $\text{TM}_0$  模) 的灵敏度<sup>[12]</sup>.

除了折射率之外, 超高阶导模对消光系数 (折射率虚部)、导波层厚度和光波长同样具有高灵敏度特性.

### 2.3 高品质因子 ( $Q$ 值)

对光学谐振腔来说, 可利用无源腔的品质因子 ( $Q$  值)<sup>[13]</sup> 来描述谐振腔的损耗大小. 谐振腔的损耗小, 则  $Q$  值高, 表明腔的储能性能好, 共振波具有较高的灵敏度. 以下同样以表面等离子共振和空芯金属包覆波导的超高阶导模为例. 根据激发这些共振波的衰减全反射 (ATR) 曲线, 可定义品质因子为

$$Q = \lambda / \Delta\lambda, \quad (6)$$

其中  $\lambda$  为激发光的波长, 而  $\Delta\lambda$  为 ATR 曲线的谱宽 (FWHM).

激发表面等离子共振 (SPR) 的结构如图4所示, 设入射激光的波长  $\lambda = 650 \text{ nm}$ , 玻璃棱镜的折射率  $n_p = 1.75$ , 镀于棱镜底面的金膜的厚度  $h_1 = 49 \text{ nm}$ , 介电系数为  $\varepsilon_1 = -12 + i1.2$ . 与金膜接触的介质可以是待测样品, 其折射率  $n_2 = 1.45$ . 图5是 SPR 的衰减全反射 (ATR) 曲线, 由图5可见, 共振角  $\theta_{\text{ATR}} = 65.561^\circ$ .

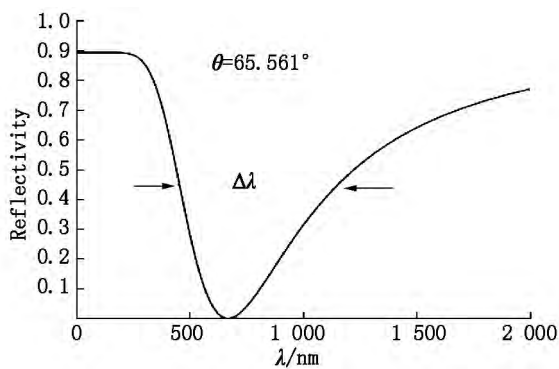


图5 SPR 的反射率-波长曲线

由图5可知, 表面等离子共振 (SPR) 的品质因子为

$$Q = \lambda / \Delta\lambda = 650 / 665 < 1.$$

激发超高阶导模的空芯金属包覆波导如图1所示, 设入射激光的波长  $\lambda = 650 \text{ nm}$ , 玻璃的折射率

$n = 1.50$ , 镀于上下层玻璃表面的金膜的厚度分别为  $30 \text{ nm}$  和  $300 \text{ nm}$ , 介电系数为  $\varepsilon = -12 + i1.2$ , 样品折射率  $n = 1.33$ . 上层玻璃和芯片厚度分别为  $0.3 \text{ mm}$  和  $0.7 \text{ mm}$ . 图6是某一超高阶导模的衰减全反射 (ATR) 曲线, 由图6可见, 共振角为  $\theta_{\text{ATR}} = 5.541^\circ$ .

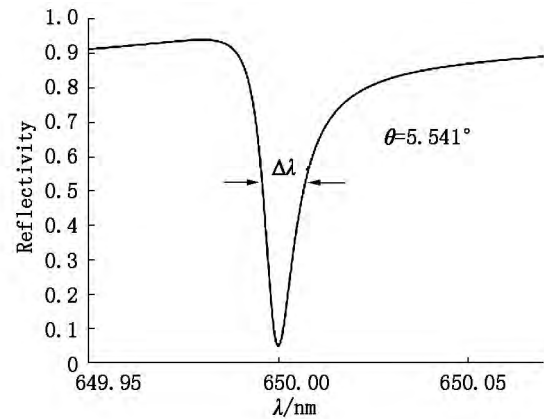


图6 超高阶导模的衰减全反射 (ATR) 曲线

由图6可得反射率-波长曲线的谱宽 (FWHM)  $\Delta\lambda = 0.01 \text{ nm}$ , 因此, 该超高阶导模的品质因子为  $Q = \lambda / \Delta\lambda = 650 / 0.01 = 6.5 \times 10^4$ .

## 3 应用领域

利用空芯金属包覆波导中具有以上优越特性的超高阶导模作为一种传感信号, 通过全反射共振峰的角度或强度变化来测量处于共振场中待测样品的浓度变化, 可在食品安全、环境保护、生物医药和战场防护等领域得到广泛的应用.

### 3.1 饮用水中有毒有害物质的检测

铬通常在不锈钢的生产、制革、电镀和色素制造业等工业生产过程排放而进入环境, 严重污染水体和环境. 铬能以六价和三价2种形式存在于水中, 其中六价铬剧毒, 容易被人体吸收, 有致癌的危害. 因此, 快速、精确地测量饮用水中六价铬的浓度已成为目前刻不容缓的任务.

本文利用空芯金属包覆波导结构和图2所示的光路结构, 并结合二苯碳酰二肼显色的紫外-可见分光光度法, 通过消光系数的探测来确定饮用水中的痕量  $\text{Cr(VI)}$  的浓度. 理论研究表明, 反射率的极小值可表示为<sup>[14]</sup>

$$R_{\min} \propto \left( 1 - \frac{4\text{Im}(\beta^0)\text{Im}(\Delta\beta^L)}{(\text{Im}(\beta^0) + \text{Im}(\Delta\beta^L))^2} \right), \quad (7)$$

其中  $\text{Im}(\beta^0)$  和  $\text{Im}(\Delta\beta^L)$  分别表示本征损耗和辐射损耗, 本征损耗与波导本身材料的吸收相关, 而辐射

损耗基本上取决于耦合层(上层金属膜)的厚度.显然,当  $\text{Im}(\beta^0) = \text{Im}(\Delta\beta^L)$  时,有  $R_{\min} = 0$ .若这时改变溶液的浓度,则会改变溶液的显色,从而改变溶液的消光系数,即增加波导的本征损耗,而波导的辐射损耗不变,引起  $R_{\min}$  的增加.研究结果表明测量分辨率可达到  $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 低于现有国际标准( $1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 的 10 倍.

利用同样的原理和实验光路,还利用亚硝酸盐这种显色剂测量了水中草甘膦的浓度,达到了相似的分辨率<sup>[15]</sup>.

### 3.2 有害气体的检测

随着我国国民经济的发展,环境污染的问题日益突出.比如在煤矿中的瓦斯爆炸、高速公路上汽车尾气的严重超标等会引起人体一系列的不适反应.这些气体的主要成分是  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$ , 而这些气体分别在  $1579.737$ 、 $1579.574$  和  $1650.95 \text{ nm}$  处具有特征吸收.采用相应的近红外激光器和空芯金属包覆波导,使待测气体进入波导的芯层.在特定角度下激发超高阶导模,则可利用(7)式显示的原理灵敏地检测这些气体的浓度.对  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  的初步试验结果表明,分辨率可高于 SPR 技术一个数量级<sup>[16]</sup>.

### 3.3 生物分子相互作用

分子间相互作用是一切生命活动的基础,相互作用分析是生命科学研究的的核心技术手段.生物体的一切生命活动过程,从生长发育到重要疾病的发生发展,都是通过分子间相互作用来实现的,因此,研究分子间的相互作用是理解生命活动规律的必要手段.不管是研究致病机理,还是新药开发,都离不开分子相互作用研究技术.

而生物分子的相互作用意味样品浓度的变化,可利用 ATR 峰的移动和  $R_{\min}$  的变化测量样品折射率和消光系数,从而实现样品浓度的测量.另外,由于这种方法可检测 ATR 峰随时间的变化,因而可实现样品浓度的动力学过程的分析.包括蛋白质-蛋白质、DNA-蛋白以及病毒与宿主之间的相互作用等研究.

### 3.4 荧光增强和拉曼增强

荧光光谱在生化和医药领域有着广泛的应用.人们可以通过化学反应把具有荧光性的化学基团粘到生物大分子上,然后通过观察示踪基团发出的荧光来灵敏地探测这些生物大分子.而拉曼光谱可以得到分子振动、转动方面信息,是应用于分子结构研究的一种分析方法.通常,这些光谱仪的样品室只是一个普通的比色皿,没有采取积聚光能的措施.而利

用笔者提出的空芯金属包覆波导和自由空间耦合技术,使光能累积于波导腔,形成极高的功率密度,使荧光和拉曼散射光得到极大的增强.初步的实验已证实上述预言<sup>[17-18]</sup>.

## 4 结论

除了高功率密度、高  $Q$  因子和高灵敏度之外,空芯金属包覆波导传感器还具有以下优点:

1) 波导腔中样品不需要固相偶联,是一种纯液相的状态;

2) 以波导中具有极高灵敏度的超高阶导模(有效折射率  $N \rightarrow 0$ ) 为探针,可采用不需要棱镜和光栅的自由空间耦合技术;

3) 光路简单、安全可靠、快速直读和可连续监测.这种新型传感器的研制成功将对我国环境保护、食品安全和等生命科学等领域的发展产生重要的影响.

## 5 参考文献

- [1] Goldstein S R, Peterson J L, Fitzgerald R V. A miniature fiber optic pH sensor for physiological use [J]. Journal of Biomechanical Engineering, 1980, 102(2): 141-146.
- [2] Buckle P E, Davies R J, Kinning T, et al. The resonant mirror: a novel optic sensor for direct sensing of biomolecular interactions part II: applications [J]. Biosensors & Bioelectronics, 1993, 8(7/8): 355-363.
- [3] Han Zhiqiang, Li Qi, Shen Gangyi, et al. Determination of chromium(VI) by surface plasmon field-enhanced resonance light scattering [J]. Analytical Chemistry, 2007, 79(15): 5862-5868.
- [4] Chun-Jen H, Jakub D, Angela S, et al. Long-range surface plasmon-enhanced fluorescence spectroscopy biosensor for ultrasensitive detection of *E. coli* O157: H7 [J]. Analytical Chemistry, 2011, 83(3): 674-677.
- [5] Okamoto T, Yamamoto M, Yamaguchi I. Optical waveguide absorption sensor using a single coupling prism [J]. Journal of the Optical Society of America: A Optics Image Science & Vision, 2000, 17(10): 1880-1886.
- [6] Horváth R, Pedersen H C, Larsen N B. Demonstration of reverse symmetry waveguide sensing in aqueous solutions [J]. Applied Physics Letters, 2002, 81(12): 2166-2168.
- [7] Zourob M, Goddard N J. Metal clad leaky waveguides for chemical and biosensing applications [J]. Biosensors & Bioelectronics, 2005, 20(20): 1718-1727.
- [8] Obando L A, Booksh K S, Chem A. Tuning dynamic range

- and sensitivity of white-light ,multimode ,fiber-optic surface plasmon resonance sensors [J]. Analytical Chemistry ,1999 ,71( 22) : 5116-5122.
- [9] Lu Haifeng ,Cao Zhuangqi ,Li Honggen ,et al. Study of ultrahigh-order modes in a symmetrical metal-cladding optical waveguide [J]. Applied Physics Letters ,2004 ,85 ( 20) : 4579-4581.
- [10] Li Honggen ,Cao Zhuangqi ,Lu Haifeng ,et al. Free-space coupling of a light into a symmetrical metal-cladding optical waveguide [J]. Applied Physics Letters ,2003 ,83 ( 14) : 2757-2759.
- [11] Yuan Wen ,Chen Yin ,Xiao Pingping ,et al. Microsecond-scale switching time of magnetic fluids due to the optical trapping effect in waveguide structure [J]. Microfluidics & Nanofluidics 2011 ,11( 6) : 781-785.
- [12] Xiao Pingping ,Wang Xianping ,Sun Jingjing ,et al. Biosensor based on hollow-core metal-cladding waveguide [J]. Sensors & Actuators A Physical 2012 ,183( 4) : 22-27.
- [13] Ran Maowu ,Wang Xianping ,Cao Zhuangqi ,et al. Study on the symmetrical metal-cladding waveguide-enhanced quality factor [J]. Journal of Modern Optics ,2015 ,62( 16) : 1-6.
- [14] Wang Yang ,Huang Meizhen ,Cao Zhuangqi ,et al. Determination of trace chromium ( VI) using a hollow-core metal-cladding optical waveguide sensor [J]. Optics Express , 2013 21( 25) : 31130-31137.
- [15] Dai Hailang ,Sang Minghuang ,Wang Yuxing ,et al. Determination of trace glyphosate in water with a prism coupling optical waveguide configuration [J]. Sensors & Actuators A Physical 2014 218( 10) : 88-93.
- [16] 袁文. 毫米尺度对称金属包覆波导及其应用研究 [D] 上海: 上海交通大学 2011.
- [17] Xu Tian ,Huang Liming ,Cheng Yin ,et al. Enhanced Raman scattering assisted by ultrahigh order modes of the double metal cladding waveguide [J]. Applied Physics Letters 2014 ,105( 16) : 163703-163707.
- [18] Cheng Yin , Lu Yan , Xu Tian , et al. Enhanced raman scattering based on fabry-perot like resonance in a metal-cladding waveguide [J/OL]. [2015-42-45]. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jrs.4850/epdf>.

## Performance of Hollow-Core Metal Cladding Waveguide Sensors and Its Application Areas

CAO Zhuangqi

( Department of Physics and Astronomy , Shanghai Jiao Tong University , Shanghai 200240 , China)

**Abstract:** Different from the general optical waveguides , the effective index of the ultrahigh order modes in the hollow-core metal cladding waveguide may exist the area of  $0 < N < 1$  , which not only makes it possible to use the free-space coupling technique , but also greatly enhance the power density , quality factor and sensitivity of the ultrahigh order modes. With these performance the application analysis of the environmental protection , food security , biomolecular interaction and enhancement of Raman and fluorescence spectrum are carried out.

**Key words:** hollow-core metal cladding waveguide; ultrahigh order modes; free-space coupling technique; high power density; high quality factor; high sensitivity

( 责任编辑: 冉小晓)