

基于 α - MoO_3 的可调谐法布里-珀罗谐振腔比色生物传感器

魏晨威 曹暉

α - MoO_3 based tunable Fabry-Pérot cavity colorimetric biosensor

Wei Chen-Wei Cao Tun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 048701 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201548

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201548>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

芯内双微孔复合腔结构的光纤法布里-珀罗传感器研究

Dual micro-holes-based in-fiber Fabry-Perot interferometer sensor

物理学报. 2018, 67(20): 204203 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180528>

基于游标效应的增敏型光纤法布里-珀罗干涉仪温度传感器

Sensitivity-enhanced temperature sensor with fiber optic Fabry-Perot interferometer based on vernier effect

物理学报. 2017, 66(9): 094205 <https://doi.org/10.7498/aps.66.094205>

基于十字连通形环形谐振腔金属-介质-金属波导的折射率传感器和滤波器

Refractive index sensor and filter of metal-insulator-metal waveguide based on ring resonator embedded by cross structure

物理学报. 2018, 67(19): 197301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180758>

光纤法布里-珀罗干涉温度压力传感技术研究进展

Research progress of in-fiber Fabry-Perot interferometric temperature and pressure sensors

物理学报. 2017, 66(7): 070708 <https://doi.org/10.7498/aps.66.070708>

开放式多通道多芯少模光纤表面等离子体共振生物传感器

Multi-channel few-mode multicore fiber based surface plasmon resonance biosensor with open air-hole

物理学报. 2020, 69(13): 137802 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200353>

Rubrene : MoO_3 混合薄膜的制备及光学和电学性质

Preparation, optical, and electrical properties of rubrene : MoO_3 films

物理学报. 2019, 68(17): 178101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190035>

基于 α - MoO_3 的可调谐法布里-珀罗谐振腔 比色生物传感器

魏晨崑¹⁾ 曹暉^{1)2)†}¹⁾ (大连理工大学生物医学工程学院, 大连 116000)²⁾ (大连理工大学光电工程与仪器科学学院, 大连 116000)

(2020 年 9 月 17 日收到; 2020 年 10 月 13 日收到修改稿)

生物传感器是近年来的热点研究方向, 其中基于折射率变化的光学传感器在灵敏度方面具有很大优势. 本文基于 α - MoO_3 设计了一种集成微流腔的法布里-珀罗谐振腔比色生物传感器. 理论分析了 $\text{BK7}/\text{Ag}/\text{SiO}_2$ 作为谐振腔反射面的可行性, 并进一步用传输矩阵法分析了所设计的比色生物传感器的透射光谱. 当微流腔通过不同浓度的 NaCl 溶液时, 比色生物传感器显示出明显的颜色变化. 该比色生物传感器灵敏度最高可达 $600 \text{ nm}/\text{RIU}$, 可分辨 NaCl 溶液 9‰ 的浓度变化. 由于 α - MoO_3 具有独特的各向异性的光学性质, 该比色传感器可以通过简单的旋转设备实现工作波长的调节以更好地适应人眼的光敏感区. 另一方面, 调节微流腔的厚度也改变该比色生物传感器的工作波长. 该比色生物传感器具有结构简单、易于集成、操作成本低、实时检测等优点, 为以后设计可调谐比色传感器提供了一种新的选择.

关键词: 生物传感器, 法布里-珀罗谐振腔, α - MoO_3 , 比色传感器**PACS:** 87.85.fk, 42.55.Sa, 42.66.Ne**DOI:** 10.7498/aps.70.20201548

1 引言

近年来, 生物医学和医疗保健领域对检测液体中生物成分和化学成分的需求逐渐增长^[1–3]. 在现阶段多种的传感分析技术中, 基于折射率变化的光学传感技术在灵敏度方面有很大的优势. 例如, 通过检测葡萄糖溶液的折射率变化可以确定葡萄糖溶液的浓度, 进而可以用于控制糖尿病^[4]. 在过去的研究中, 已有多种传感器用于检测溶液折射率的变化, 其中最主要的类型是结构简单且尺寸紧凑的光纤生物传感器. 然而这种光纤生物传感器仍存在一些缺点, 比如灵敏度相对较低 (基于光栅的光纤)、机械强度和耐久性较弱 (锥形光纤传感器)、昂贵的微加工程序^[5–7]. 另一方面, 基于表面等离子共振的光学生物传感器已被证实具有高灵敏度和

实时响应能力^[8], 但这种传感器造价高昂且对环境温度敏感.

法布里-珀罗谐振腔 (Fabry-Pérot, FP) 谐振腔有着悠久的历史, 1899 由 Péroet 和 Fabry 提出并设计^[9]. 在光学领域中, FP 谐振腔是指由两片平行反射面 (反射镜) 构成的光学腔. 只有满足 FP 谐振腔的共振条件, 光波才能穿过该谐振腔^[10]. FP 谐振腔具有控制、测量光波的能力, 广泛应用于通讯、激光、光谱学、传感器等领域^[11–14]. 随着加工制造技术的提高, 多种可调谐 FP 谐振腔被设计制造^[15,16] 出来. 最近, 一种集成微流腔的 FP 生物传感器被提出. 通过调节 FP 谐振腔两面反射镜间的有效介质, FP 谐振腔可以揭示其对相移改变或吸收率改变的敏感度^[13,14]. 因此, FP 谐振腔是一种设计无标签生物传感器的优秀方法. FP 谐振腔传感器结构简单, 制备成本低, 可以有效地替代其他

† 通信作者. E-mail: caotun1806@dlut.edu.cn

用于检测溶液中生物成分的光学生物传感器。

二维范德瓦尔斯 (2D van der Waals, 2D vdW) 材料吸引了大量的研究. 2D vdW 材料是由层状晶体构成, 层与层之间通过范德瓦尔斯力约束, 具有很多独特的光学性质. 自从石墨烯于 2004 年被成功制备^[17]以来, 越来越多的 2D 材料加入了 2D vdW 材料这个大家庭. 石墨烯具有典型的对称晶体结构, 表现出各向同性的物理性质. 另一类 2D vdW 材料的晶体结构呈现不同程度的不对称性, 如黑磷 (black phosphorus, BP)^[18–23]、碲化镓 (gallium telluride, GaTe)^[24–26]、六角氮化硼 (hexagonal boron nitride, hBN)^[27,28]. 由于晶体结构的不对称性, 这类 2D vdW 材料不仅能如各向同性的石墨烯一样具有高开关比、高电子移动性等 2D 材料的性质, 还可以表现出电学、光学、热学等方面的各向异性. 这种各向异性丰富了物理学应用, 并为设计可调谐装置提供了新的维度. 其中, 光学 2D vdW 材料是设计实现新型光学极性设备的优良选择^[29–32]. α 型三氧化钼 (α -phase Molybdenum trioxide, α -MoO₃) 是其中的佼佼者, 作为一种新兴天然 2D vdW 材料, 具有非对称晶体结构, 表现出独特的各向异性光学性质. 相较于其他双折射率材料, 比如 BP 和 CaCO₃, α -MoO₃ 实现了低光学耗散和高折射率比的良好平衡. 最近, Zheng 等^[33]在近红外波段证实了通过照射极性材料—— α -MoO₃ 可以产生一种混合准粒子, 即声子极化子 (phonon polaritons, PhPs). 这一研究引起了广泛关注, α -MoO₃ 的 PhPs 得到了进一步深入的研究, 多种新型纳米光学设备得以发展, 比如宽谱吸收器、高品质因数极化子谐振器、亚波长光学调谐和聚焦设备^[33–36]. 与人工超材料相比, 天然 2D vdW 通常具有更低的光学损耗, 也不需要复杂的光刻技术来实现功能.

比色生物传感器是一种以颜色变化为检测分析基础, 可以通过肉眼或分光光度计进行观察、检测, 进而对待测目标物进行定性或定量检测的光学生物传感器. 比色生物传感器有诸多优势, 比如肉眼可见、操作成本低、设计制备成本低、实时检测、不需要配备昂贵的精密分析仪器等. 另一方面, 由于人眼中视锥细胞的数量不同, 人眼对不同波长的可见光敏感度不同, 进而对不同颜色的分辨能力不同. 一般而言, 人眼对绿光 (580 nm) 的敏感度最强. 故在比色生物传感器中实现工作波长的调谐显

得尤为重要, 通过调节工作波长可以使比色生物传感器尽可能工作在人眼的颜色敏感区. 可调谐光学设备通常集成相变材料实现调谐功能, 为使相变材料相变, 需额外附加结构进行加热等操作^[37,38]. 本文在可见光波段设计基于 α -MoO₃ 的 FP 谐振腔比色生物传感器, 颜色可随着 NaCl 溶液折射率的变化而变化. 通过改变器件的方向 (或入射光的偏振角) 即可实现调谐, 从而更好地匹配人眼对光的敏感区间. 另一方面, 改变 FP 谐振腔比色生物传感器中微流腔的层厚可以拓展该传感器的工作区间至整个可见光波段. 我们设计的比色传感器能实现最高 600 nm/RIU 的检测灵敏度, 品质因数达到 23.1, 最高可以分辨 NaCl 溶液约 9‰ 的浓度变化. 我们设计的生物传感器结构简单易于集成, 在可见光波段实现了较高的可调检测灵敏度, 通过人类视觉系统的比色能力实现方便快捷的生物检测功能, 为以后设计可调谐比色传感器提供了一种新的思路.

2 基于 α -MoO₃ 的 FP 腔生物传感器的结构设计

图 1 所示为基于 α -MoO₃ 的 FP 谐振腔生物传感器 3D 示意图和剖面示意图, 主要由 Ag 层 (防氧化 SiO₂ 镀膜) 反射镜和微流腔构成, 下层 Ag 层上还集成了 α -MoO₃ 以增强共振效果并实现调谐功能. 层状斜方晶 α -MoO₃ 结构 (图 1(a) 插图) 由双层非对称 MoO₆ 八面体晶格组成, 具有高度各向异性的晶体结构. MoO₆ 八面体结构包含 [001] 方向上的边共享模式和 [100] 方向上的角共享模式, 在竖直 [010] 方向上则由弱范德瓦尔斯力约束. FP 腔集成了微流腔从而使待测生物样本可以从腔中通过. Ag 层用于提升共振信号强度从而提供通过 FP 腔中的液体成分的高灵敏度、高分辨率实时响应. 使用微流腔避免了将生物样本与传感区域贴合所需的辅助压力装置^[39], 同时增强了光-物质相互作用从而可以更准确地检测较小体积的生物样本^[4,40]. 通过检测透射谱的峰值波长的位移即可监控 FP 腔中生物样本折射率的变化. 在 FP 谐振腔生物传感器中的下层 SiO₂/Ag 薄膜上集成了 α -MoO₃, 从而实现了可调谐光学生物传感器, 只需改变器件的方向 (或入射光的偏振角) 即可实现调谐, 将 FP 谐振腔生物传感器的工作频段转移, 亦可实现一定

程度上的灵敏度切换. 本文定义晶体结构方向 [100] 和 [001] 分别为笛卡尔坐标系下的 x 方向和 y 方向, 偏振角 $\varphi = 0^\circ$ 为 x 偏振方向, $\varphi = 90^\circ$ 为 y 偏振方向, 入射角 $\theta = 0^\circ$ 为垂直入射, 入射光波长为可见光波段 (450 — 750 nm). 常见的可调谐传感器装置通常通过集成相变材料实现^[37,41,42], 相变材料需要外接设备以加热等方式完成相变从而实现传感器的调谐. 利用 α -MoO₃ 作为调谐器件则无需复杂的外接设备, 极大地降低了传感器的制造成本. 若在上层 Ag/SiO₂ 薄膜上也集成 α -MoO₃ 形成对称结构, 由于 α -MoO₃ 在可见光波段折射率虚部极小, 可以看作透明材料, 故此时 Ag/SiO₂/ α -MoO₃ 整体将视为 FP 谐振腔的两面反射镜, 降低了 α -MoO₃ 的调谐能力, 所以采用非对称结构, 只在下层 SiO₂/Ag 薄膜上集成了 α -MoO₃. 本文中设计的基于 α -MoO₃ 的 FP 谐振腔生物传感器工作在可见光波段, 具有快速实时响应、高机械强度、高灵敏度、高准确性、可调谐等优点, 这种传感器制备相对简单, 无需复杂的光刻技术. 在医学领域, 糖尿病病人需要时刻监控体内关键电介质 (NaCl 和 KCl) 的浓度^[43], 故本文以 NaCl 溶液为例测试所设计的基于 α -MoO₃ 的 FP 腔生物传感器的灵敏度.

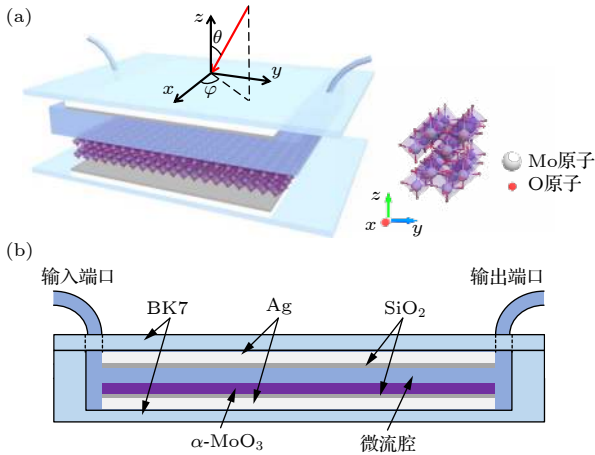


图 1 基于 α -MoO₃ 的 FP 谐振腔生物传感器 (a) 3D 示意图; (b) 剖面示意图. 插图为层状斜方晶 α -MoO₃ 结构示意图, 层间由范德瓦尔斯力约束

Fig. 1. Schematic of FP cavity biosensor based on α -MoO₃: (a) 3D view; (b) cross-sectional view. The inset is the illustration of orthorhombic α -MoO₃ with layered structure held by van der Waals' forces.

传输矩阵法 (transfer-matrix method, TMM) 是电磁学和光学中常用的数学方法, 可以计算任意平面波 (不同传播方向、入射角、极性) 通过多层平

板结构的透射谱、反射谱等光谱特征^[44,45]. 利用 TMM 可以在确定初始界面的输入电场的条件下通过一系列矩阵操作得出输出电场. 多层结构可以看作是一个系统矩阵, 表示为单层矩阵的乘积. 最后通过转换系统矩阵即可得出输出光谱的透射系数和反射系数. 本文设计的 FP 谐振腔的反射镜面由 BK7/Ag/SiO₂ 构成. 首先利用 TMM 计算了三种结构 (单层 BK7, BK7/Ag 和 BK7/Ag/SiO₂) 的透射光谱, 如图 2 所示. 由于 BK7 基底在可见光波段具有较大的带隙且几乎没有吸收, 入射光通过单层 BK7 基底时的透射率可达 0.95 左右. 当 Ag 层薄膜 (30 nm) 覆盖在 BK7 基底上时, 透射率显著下降. 这是因为入射光的光子会与金属的原子发生交互作用产生一系列反射、透射等, Ag 层薄膜也会对可见光波段的光子有一定的吸收作用. 由于 Ag 层薄膜在空气中易氧化, 故在 Ag 层薄膜上再镀膜一层 SiO₂ 薄膜 (3 nm) 防氧化. SiO₂ 在可见光波段一般可以认为是透明材料且 SiO₂ 薄膜极薄, SiO₂/Ag 薄膜的透射率只相对下降少许. 入射光在到达 Ag 层薄膜表面时会诱发 Ag 中部分电子振荡, 由于光子和自由电子的相互作用产生了金属原子通过弱键合作用构造出的负电子云. 这些电子随着入射光波长改变而振荡从而增强了反射. 一些具有不同能量的光子不会与松散键合的电子发生相互作用, 从而成为了透射光和能量耗散 (吸收). 透射和反射光谱取决于整体有效折射率, 而 SiO₂ 由于极薄故在有效折射率中贡献很小. 在 BK7 基底和 SiO₂ 中, 电子被牢牢地键合, 只能在其正常位置附近振荡. 这一运动影响了入射光的传播, 降低了入射光的波速, 还会引发小的能量耗散. 整体而

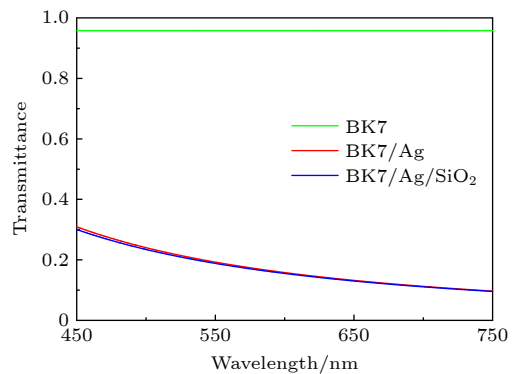


图 2 三种结构的透射光谱, 包括单层 BK7, BK7/Ag 和 BK7/Ag/SiO₂

Fig. 2. Transmittance spectrum of three different structure, including single layer BK7, BK7/Ag and BK7/Ag/SiO₂.

言, 整体有效折射率的改变是由光子与 Ag 层薄膜自由电子、SiO₂ 的束缚电子、液态生物样本的相互作用决定的, 这一相互作用与入射光的波长高度相关, 进一步影响折射率. 在基于 α -MoO₃ 的 FP 腔生物传感器中, 选取窄波长范围进行传感监测, 从而使得入射光波长对折射率传感测量的影响较小, 可以忽略.

运用 TMM 计算不同浓度 NaCl 溶液通过基于 α -MoO₃ 的 FP 谐振腔生物传感器的透射率. TMM 中特征矩阵考虑到了 FP 谐振腔各层厚度、折射率在不同入射光波长下的影响. NaCl 溶液不同浓度下的折射率来源于前人的工作^[46]. 选取入射角 $\theta = 75^\circ$. 由于消光系数和色散效应在可见光波段对折射率的影响较小, 可以忽略, 故在计算中设消光系数为 0, 忽略色散效应. SiO₂ 的厚度只有 3 nm, 故 SiO₂ 在可见光波段的吸收效应也可以忽略. 在 FP 谐振腔比色传感器设计中, Ag 层太厚会阻止入射光穿过 FP 谐振腔使透射率太低, Ag 层太薄则难以形成良好的谐振, 即透射谱共振峰品质因数低. 本文设计的基于 α -MoO₃ 的 FP 谐振腔比色传感器中 Ag 层薄膜的厚度选为 30 nm, 兼顾了透射率和品质因数. SiO₂ 层薄膜的厚度为 3 nm, 可以保证 Ag 层不被氧化同时不会过多影响 FP 谐振腔. α -MoO₃ 层太厚时生物样本溶液折射率改变对整体 FP 谐振腔内有效折射率的影响会降低, 即生物传感器的灵敏度会降低, 若 α -MoO₃ 层太薄, 则生物

传感器的调谐性能下降. 本文选取 α -MoO₃ 层的厚度为 100 nm, 兼顾了调谐性和灵敏度. 表 1 总结了仿真计算中所有的各层材料的参数.

3 FP 腔生物传感器的光谱及传感性能表征

通过改变 FP 谐振腔中集成的微流控的生物样本空间的厚度, 本文所设计的基于 α -MoO₃ 的 FP 谐振腔生物传感器的工作范围可以拓展到整个可见光区域. 当微流腔的厚度在 300 nm 时, 基于 α -MoO₃ 的 FP 谐振腔生物传感器的主要工作波长范围为 600—650 nm. 图 3(a) 和图 3(b) 所示分别为 x 偏振光 ($\varphi = 0^\circ$) 和 y 偏振光 ($\varphi = 90^\circ$) 时纯水 (0%) 和不同浓度 (5%—25%) 的 NaCl 溶液通过微流腔时 FP 谐振腔生物传感器的透射光谱图. FP 谐振腔的相位延迟 δ 可表示为

$$\delta = 2\pi \frac{2n_g d \cos \theta_{\text{tran}}}{\lambda_0}, \quad (1)$$

其中 d 是两面反射镜间的距离, n_g 为两面反射镜间介质的有效折射率, θ_{tran} 是透射角, λ_0 是入射光源的波长. 考虑干涉条件, 若要形成共振增强, 则需要谐振腔内往返一周的相位延迟为 2π 的整数倍, 即 $\delta = 2m\pi$, 其中 m 为正整数, 也指代 FP 谐振腔中共振峰的阶数. 共振峰的频率 ν , 即达到最大透射率时的频率可表示为

$$\nu = m \frac{c}{2n_g d \cos \theta_{\text{tran}}}. \quad (2)$$

当两束相邻的光束相位延迟为 π 的整数倍时通过 FP 谐振腔生物传感器的透射率达到最大值 0.6 左右. 相位延迟 δ 与入射光波长负相关, 与 FP 谐振腔的有效群折射率和腔体厚度正相关 (方程 (1)). 当基于 α -MoO₃ 的 FP 谐振腔生物传感器的结构固定后, 透射率的峰值波长只取决于待测 NaCl 溶液的浓度. 从图 3(c) 中可以看出, 当待测 NaCl 溶液的浓度从 0% (纯水) 提升到 25% 时, 相应的折射率也从 $n = 1.333$ 提升至 $n = 1.3778$, x 偏振光下透射率的峰值波长从橘黄色 ($\lambda = 618$ nm) 红移至红色 ($\lambda = 640.7$ nm), y 偏振光下透射率的峰值波长从杏黄色 ($\lambda = 603.6$ nm) 红移至橘红色 ($\lambda = 626.3$ nm), λ 为共振峰波长. 由于 y 偏振光下 α -MoO₃ 的折射率相较 x 偏振光下更低, 故 y 偏振光下透射谱相对 x 偏振光下发生蓝移, y 偏振光下的透射峰值波长蓝移了 14 nm 左右.

表 1 TMM 计算 FP 谐振腔透射光谱所用的参数
Table 1. Parameter for simulation of transmittance spectrum of proposed FP cavity biosensor using TMM.

	材料	折射率	厚度
基底	BK7	1.515	Inf.
1	Ag	drude模型 ^[47]	30 nm
2	SiO ₂	1.458	3 nm
3	纯水	1.333	
	5% NaCl溶液	1.3418	
	10% NaCl溶液	1.3505	
	15% NaCl溶液	1.3594	
	20% NaCl溶液	1.3684	
	25% NaCl溶液	1.3778	
4	α -MoO ₃	drude模型 ^[48]	100 nm
5	SiO ₂	1.458	3 nm
6	Ag	drude模型 ^[47]	30 nm
基底	BK7	1.515	Inf.

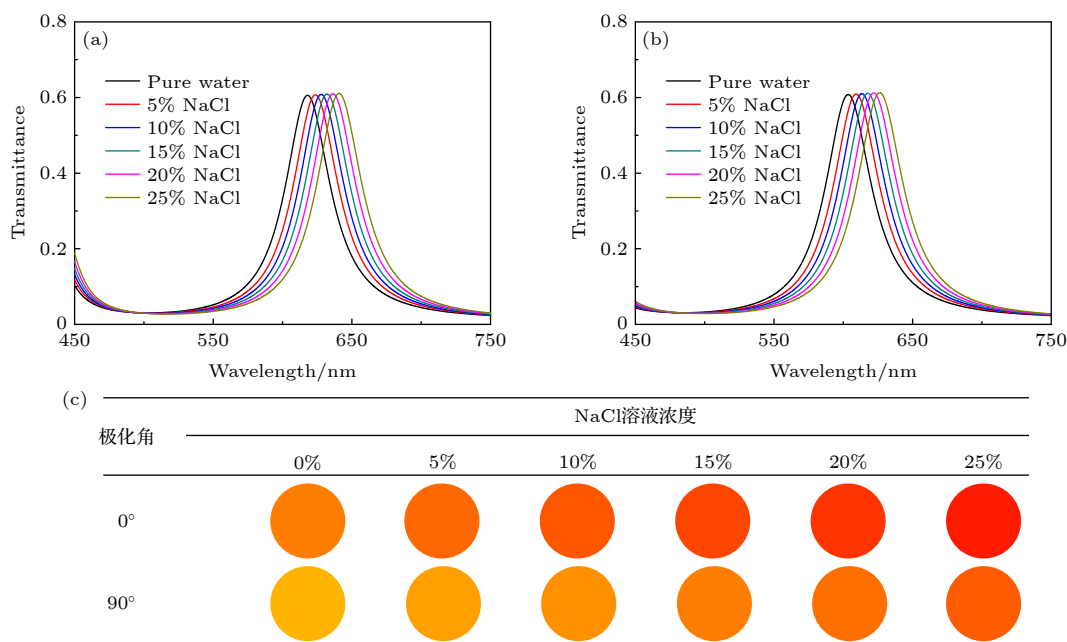


图3 入射光分别为 (a) x 偏振光 ($\varphi = 0^\circ$) 和 (b) y 偏振光 ($\varphi = 90^\circ$) 时纯水 (0%) 和多种浓度 (5%—25%) 的 NaCl 溶液通过 FP 谐振腔生物传感器的微流腔 (300 nm) 的透射光谱图; (c) 入射光分别为 x 偏振光 ($\varphi = 0^\circ$) 和 y 偏振光 ($\varphi = 90^\circ$) 时纯水 (0%) 和多种浓度 (5%—25%) 的 NaCl 溶液通过 FP 谐振腔生物传感器的微流腔 (300 nm) 的色彩图

Fig. 3. Transmittance spectrum of the FP cavity biosensor on (a) x polarization ($\varphi = 0^\circ$) and (b) y polarization ($\varphi = 90^\circ$) while the microfluidic chamber (300 nm) was filled with NaCl solution in different concentration; (c) colormap for NaCl solution in different concentration filled in microfluidic chamber (300 nm) at x polarization ($\varphi = 0^\circ$) and y polarization ($\varphi = 90^\circ$).

对于生物传感器, 灵敏度 (sensitivity, S) 是一个重要的指标, 通常定义为可测量物理量变化 (透射峰波长, nm)/折射率变化 (refractive index unit, RIU):

$$S = \frac{\Delta\lambda}{\Delta n}, \quad (3)$$

生物传感器的另一个指标是品质因数 (figure of merit, FoM), 可定义为

$$\text{FoM} = \frac{\lambda}{\text{FWHM}}, \quad (4)$$

其中 FWHM 为透射光谱的半宽高 (full width at half maximum).

如图 4 所示, x 偏振光下和 y 偏振光下透射峰波长随折射率 (NaCl 溶液浓度) 近似线性变化. 图中线性拟合斜率即为灵敏度, 在 x 偏振光下和 y 偏振光下的灵敏度约为 507 nm/RIU. 由 Ag 层反射镜构成的 FP 谐振腔实现了良好的共振效果, 在 x 偏振光下的 FoM 为 15.8, 在 y 偏振光下的 FoM 为 15.3. 最小可觉差 (just-noticeable difference, JND) 代表人或动物某一特定器官受到刺激时所能察觉到的最小改变. 颜色的改变本质是光的波长发生变化, 在可见光范围内从长波长到短波长可简单

分为红、橙、黄、绿、青、蓝和紫. 在合适的观测条件下, 裸眼的分辨能力最强为 0.4 nm (光波长 580 nm 处), 在光波长 490—620 nm 范围内分辨能力约为 1 nm, 随着光波长红移至 650 nm 处, 裸眼的分辨能力降低至 3.6 nm 左右 [49]. JND 存在个体差异, 也会因环境、心理生理状态等发生改变. 考虑到人眼对颜色的分辨能力及该 FP 生物传感器的工作

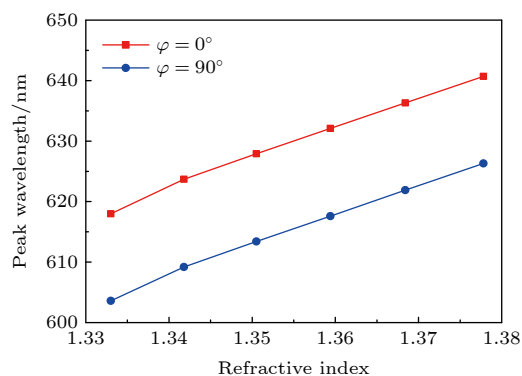


图4 x 偏振光下和 y 偏振光下基于 $\alpha\text{-MoO}_3$ 的 FP 谐振腔生物传感器透射峰波长随折射率变化, 微流腔厚度为 300 nm

Fig. 4. The peak wavelength of transmittance spectrum of FP cavity biosensor based on $\alpha\text{-MoO}_3$ on x polarization and y polarization as a function of refractive index, while the thickness of microfluidic chamber is 300 nm.

范围, 运用该 FP 生物传感器使用者可分辨约 39% 的 NaCl 溶液的浓度变化. 由方程 (2) 可知, 透射峰波长与 FP 腔内有效折射率的一次成反比, 故当入射光的极性改变时, $\alpha\text{-MoO}_3$ 的折射率随之改变, 从而改变了 FP 谐振腔内有效折射率, 实现了不同入射极性下透射峰波长的位移. 而灵敏度 S 则与 FP 谐振腔内有效折射率的二次方成反比. 由方程 (2) 可推出不同 NaCl 溶液浓度引发的共振峰频率变化 $\Delta\nu_S$:

$$\Delta\nu_S = m \frac{c}{2d \cos \theta_{\text{tran}}} \left| \frac{n_{g2} - n_{g1}}{n_{g1} n_{g2}} \right|, \quad (5)$$

其中 n_{g1} , n_{g2} 分别代表不同 NaCl 溶液浓度下的 FP 谐振腔内折射率. 在 FP 谐振腔结构已经固定的情况下, 入射光的极性改变引发的有效折射率的变化对灵敏度 S 的影响较小, 因此不同偏振光下基于 $\alpha\text{-MoO}_3$ 的 FP 谐振腔生物传感器的灵敏度几乎没有变化.

为使基于 $\alpha\text{-MoO}_3$ 的 FP 谐振腔生物传感器的工作范围转移, 提高 FP 谐振腔中微流腔的厚度至 550 nm. 图 5(a) 和图 5(b) 分别为 x 偏振光和 y 偏振光时不同 NaCl 溶液浓度通过微流腔时 FP 谐振腔生物传感器的透射光谱图, 该 FP 谐振腔生

物传感器的主要工作波长范围为 550—600 nm. 由于 FP 谐振腔内厚度增加, 透射率略微降低, 当两束相邻的光束相位延迟为 π 的整数倍时通过 FP 谐振腔生物传感器的透射率达到最大值 0.58 左右. 从图 5 中可以看出, 生物样本空间厚度改变后的 FP 谐振腔生物传感器也可以完成生物传感的功能且工作波段蓝移了约 50 nm. 从图 5(c) 中可以看出, 同样检测 0% 浓度 (纯水) 到 25% 浓度的 NaCl 溶液, x 偏振光下透射率的峰值波长从樱草色 ($\lambda = 560.6$ nm) 红移至鹅黄色 ($\lambda = 587.3$ nm), y 偏振光下透射率的峰值波长从柳绿色 ($\lambda = 550.9$ nm) 红移至近纯黄色 ($\lambda = 577.9$ nm). 该生物传感器也可以实现调谐功能, 在 y 偏振光下透射谱相对 x 偏振光下发生蓝移, y 偏振光下的透射峰值波长蓝移了 10 nm 左右. 此外, 基于 $\alpha\text{-MoO}_3$ 的 FP 谐振腔生物传感器在生物样本空间的厚度为 550 nm 时的透射谱的强度和品质因数也能保持稳定, 在 x 偏振光下的 FoM 为 23.1, 在 y 偏振光下的 FoM 为 22.2.

如图 6 所示, x 偏振光下和 y 偏振光下透射峰波长随折射率 (NaCl 溶液浓度) 近似线性变化. 图中线性拟合的斜率即为灵敏度, 在 x 偏振光下和 y 偏振光下的灵敏度约为 600 nm/RIU, 运用该 FP

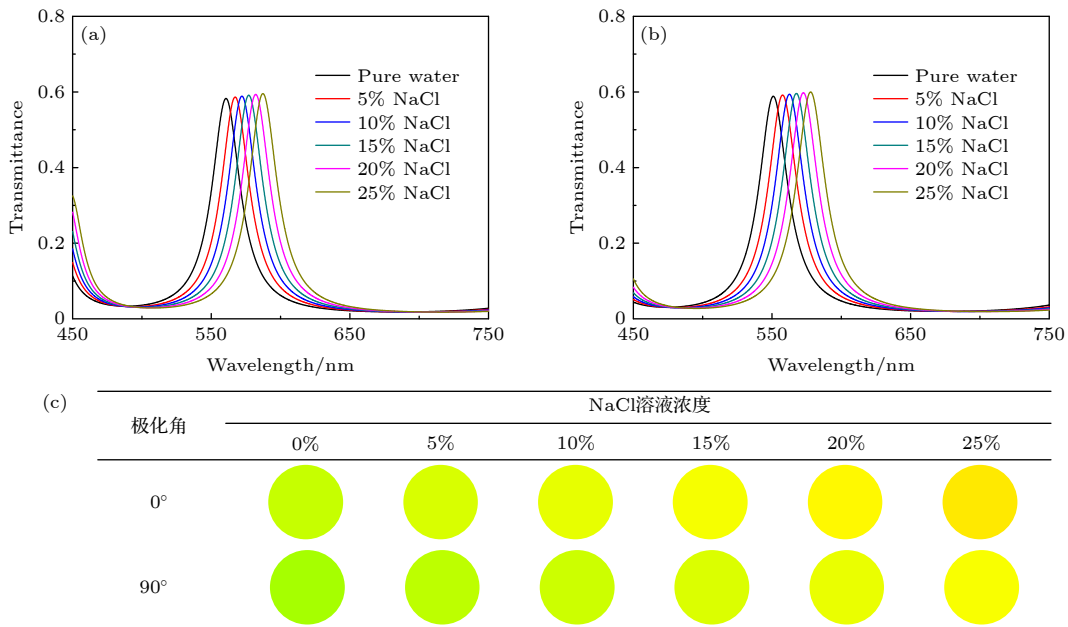


图 5 入射光分别为 (a) x 偏振光 ($\varphi = 0^\circ$) 和 (b) y 偏振光 ($\varphi = 90^\circ$) 时纯水 (0%) 和多种浓度 (5%—25%) 的 NaCl 溶液通过 FP 谐振腔生物传感器的微流腔 (550 nm) 的透射光谱图; (c) 入射光分别为 x 偏振光 ($\varphi = 0^\circ$) 和 y 偏振光 ($\varphi = 90^\circ$) 时纯水 (0%) 和多种浓度 (5%—25%) 的 NaCl 溶液通过 FP 谐振腔生物传感器的微流腔 (550 nm) 的色彩图

Fig. 5. Transmittance spectrum of the FP cavity biosensor on (a) x polarization ($\varphi = 0^\circ$) and (b) y polarization ($\varphi = 90^\circ$) while the microfluidic chamber (550 nm) was filled with NaCl solution in different concentration; (c) colormap for NaCl solution in different concentration filled in microfluidic chamber (550 nm) at x polarization ($\varphi = 0^\circ$) and y polarization ($\varphi = 90^\circ$).

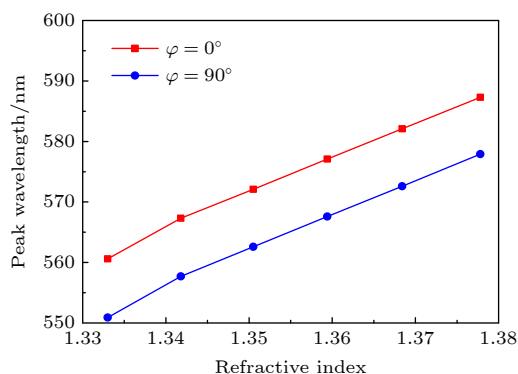


图6 x 偏振光下和 y 偏振光下基于 α -MoO₃的FP谐振腔生物传感器透射峰波长随折射率变化,微流腔厚度为550 nm

Fig. 6. The peak wavelength of transmittance spectrum of FP cavity biosensor based on α -MoO₃ on x polarization and y polarization as a function of refractive index, while the thickness of microfluidic chamber is 550 nm.

生物传感器,使用者可分辨约9‰的NaCl溶液的浓度变化.由于生物样本空间的厚度提高,FP谐振腔中待测生物样本对有效折射率的影响增大,根据方程(2)可知FP谐振腔生物传感器对待测生物样本的灵敏度会随之提高.另一方面,FP谐振腔中 α -MoO₃的相对占比下降,从而调谐能力下降.在设计中,应该有效控制各层厚度,从而实现灵敏度和调谐能力的平衡.

4 结 论

本文设计了一种基于 α -MoO₃的FP腔比色生物传感器,使用Ag层薄膜(30 nm)覆盖在BK7基底上作为FP谐振腔的反射面,在Ag层薄膜上镀膜一层SiO₂薄膜(3 nm)防氧化,反射面间集成了微流腔使待测生物样本溶液从腔中通过,下层反射面上还集成了 α -MoO₃层(100 nm)从而在可见光波段增强了比色传感器的灵敏度并实现了调谐效果.同时,调节微流腔的厚度也可以改变比色传感器的工作区间.利用TMM计算了所设计的基于 α -MoO₃的FP腔比色生物传感器在不同浓度NaCl溶液通过微流腔时的透射光谱,从相应的色彩图中可看出,比色传感器的颜色会随NaCl溶液的浓度发生明显变化.设计的比色传感器能实现最高600 nm/RIU的检测灵敏度,品质因数达到23.1,最高可以分辨NaCl溶液约9‰的浓度变化.这种基于 α -MoO₃的FP腔比色生物传感器结构简单、制备成本低、易于光学器件的集成,在可见光波段

实现了高检测灵敏度.该比色生物传感器可通过旋转器件实现工作区间的切换,无需附加复杂装置,更容易适配人类视觉系统的敏感区域.这种比色生物传感器通过人类视觉系统的比色能力实现方便快捷的低成本生物检测功能,对进一步研究高灵敏度、低成本、可调谐传感器具有较大意义.

参考文献

- [1] Ferreira M F S, Statkiewicz-Barabach G, Kowal D, Mergo P, Urbanczyk W, Frazao O 2017 *Opt. Commun.* **394** 37
- [2] Takahashi T, Hizawa T, Misawa N, Taki M, Sawada K, Takahashi K 2018 *J. Micromech. Microeng.* **28** 054002
- [3] Wei T, Han Y K, Li Y J, Tsai H L, Xiao H 2008 *Opt. Express* **16** 5764
- [4] Domachuk P, Littler I C M, Cronin-Golomb M, Eggleton B J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 093513
- [5] Shao L Y, Zhang A P, Liu W S, Fu H Y, He S L 2007 *IEEE Photonics Technol. Lett.* **19** 30
- [6] Qian Y, Zhao Y, Wu Q L, Yang Y 2018 *Sens. Actuators, B* **260** 86
- [7] Kamil Y M, Abu Bakar M H, Mustapa M A, Yaacob M H, Abidin N H Z, Syahir A, Lee H J, Mandi M A 2018 *Sens. Actuators, B* **257** 820
- [8] Huang J G, Lee C L, Lin H M, Chuang T L, Wang W S, Juang R H, Wang C H, Lee C K, Lin S M, Lin C W 2006 *Biosens. Bioelectron.* **22** 519
- [9] Pérot A, Fabry C 1899 *Astrophys. J.* **9** 87
- [10] Vaughan M 1989 *The Fabry-Perot Interferometer: History, Theory, Practice and Applications* (Boca Raton: CRC Press)
- [11] Guo Y B, Li H, Reddy K, Shelar H S, Nittoor V R, Fan X D 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 041104
- [12] Surdo S, Barillaro G 2015 *Opt. Express* **23** 9192
- [13] You K E, Uddin N, Kim T H, Fan Q H, Yoon H J 2018 *Sens. Actuators, B* **277** 62
- [14] Uddin N, Shrestha M, Zheng B C, Yoon H J, Wang X Q, Fan Q H 2017 *IEEE Sens. J.* **17** 7348
- [15] Yan F, Li L, Wang R X, Tian H, Liu J L, Liu J Q, Tian F J, Zhang J Z 2019 *J. Lightwave Technol.* **37** 1103
- [16] Wang Q X, Guo J, Ding Z J, Qi D Y, Jiang J Z, Wang Z, Chen W, Xiang Y J, Zhang W J, Wee A T S 2017 *Nano Lett.* **17** 7593
- [17] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [18] Li L K, Yu Y J, Ye G J, Ge Q Q, Ou X D, Wu H, Feng D L, Chen X H, Zhang Y B 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 372
- [19] Luo M M, Fan T J, Zhou Y, Zhang H, Mei L 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1808306
- [20] Liu Z Z, Wells S A, Butun S, Palacios E, Hersam M C, Aydin K 2018 *Nanotechnology* **29** 285202
- [21] Liu Z Z, Aydin K 2016 *Nano Lett.* **16** 3457
- [22] Song X L, Liu Z H, Xiang Y J, Aydin K 2018 *Opt. Express* **26** 5469
- [23] Mao N N, Tang J Y, Xie L M, Wu J X, Han B W, Lin J J, Deng S B, Ji W, Xu H, Liu K H, Tong L M, Zhang J 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 300
- [24] Huang S X, Tatsumi Y, Ling X, Guo H H, Wang Z Q, Watson G, Poretzky A A, Geohegan D B, Kong J, Li J, Yang

- T, Saito R, Dresselhaus M S 2016 *ACS Nano* **10** 8964
- [25] Al-Abbas S S A, Muhsin M K, Jappor H R 2018 *Chem. Phys. Lett.* **713** 46
- [26] Susoma J, Lahtinen J, Kim M, Riikonen J, Lipsanen H 2017 *AIP Adv.* **7** 015014
- [27] Caldwell J D, Aharonovich I, Cassabois G, Edgar J H, Gil B, Basov D N 2019 *Nat. Rev. Mater.* **4** 552
- [28] Laturia A, Van de Put M L, Vandenbergh W G 2018 *Npj 2 D Mater. Appl.* **2** 1
- [29] Liu E F, Fu Y J, Wang Y J, Feng Y Q, Liu H M, Wan X G, Zhou W, Wang B G, Shao L B, Ho C H, Huang Y S, Cao Z Y, Wang L G, Li A D, Zeng J W, Song F Q, Wang X R, Shi Y, Yuan H T, Hwang H Y, Cui Y, Miao F, Xing D Y 2015 *Nat. Commun.* **6** 6991
- [30] Yang H, Jussila H, Autere A, Komsa H P, Ye G J, Chen X H, Hasan T, Sun Z P 2017 *ACS Photonics* **4** 3023
- [31] Yang S X, Liu Y, Wu M H, Zhao L D, Lin Z Y, Cheng H C, Wang Y L, Jiang C B, Wei S H, Huang L, Huang Y, Duan X F 2018 *Nano Res.* **11** 554
- [32] Huang M Q, Wang M L, Chen C, Ma Z W, Li X F, Han J B, Wu Y Q 2016 *Adv. Mater.* **28** 3481
- [33] Zheng Z B, Chen J N, Wang Y, Wang X M, Chen X B, Liu P Y, Xu J B, Xie W G, Chen H J, Deng S Z, Xu N S 2018 *Adv. Mater.* **30** 1705381
- [34] Ma W L, Alonso-Gonzalez P, Li S J, Nikitin A Y, Yuan J, Martin-Sanchez J, Taboada-Gutierrez J, Amenabar I, Li P N, Velez S, Tollan C, Dai Z G, Zhang Y P, Sriram S, Kalantar-Zadeh K, Lee S T, Hillenbrand R, Bao Q L 2018 *Nature* **562** 557
- [35] Zheng Z B, Xu N S, Oscurato S L, Tamagnone M, Sun F S, Jiang Y Z, Ke Y L, Chen J N, Huang W C, Wilson W L, Ambrosio A, Deng S Z, Chen H J 2019 *Sci. Adv.* **5** eaav8690
- [36] Tamagnone M, Chaudhary K, Zhu A, Meretska M, Li J, Edgar J H, Ambrosio A, Capasso F 2020 arXiv e-prints: 1905.02177 v2 [physics.optics]
- [37] Sreekanth K V, Ouyang Q L, Sreejith S, Zeng S W, Lishu W, Ilker E, Dong W L, ElKabbash M, Ting Y, Lim C T, Hinczewski M, Strangi G, Yong K T, Simpson R E, Singh R 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1900081
- [38] Zou X J, Zheng G G, Chen Y Y, Xian F L, Xu L H 2019 *Opt. Mater.* **88** 54
- [39] Tian J J, Lu Y J, Zhang Q, Han M 2013 *Opt. Express* **21** 6633
- [40] Fernandes A C, Gernaey K V, Kruhne U 2018 *Biotechnol. Adv.* **36** 1341
- [41] Prayakarao S, Mendoza B, Devine A, Kyaw C, van Dover R B, Liberman V, Noginov M A 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 061105
- [42] Gholipour B, Piccinotti D, Karvounis A, MacDonald K F, Zheludev N I 2019 *Nano Lett.* **19** 1643
- [43] Gosmanov A R, Gosmanova E O, Dillard-Cannon E 2014 *Diabet. Metab. Syndr. Ob.* **7** 255
- [44] Pascoe K J 2001 *Reflectivity and Transmissivity Through Layered, Lossy Media: a User-friendly Approach* (US, Ohio: Air Force Inst. of Tech. Wright-PattersonAFB, OH, School of Engineering) AFIT/EN-TR-01-07[Technical Report]
- [45] Wolter H 1966 *Z. Angew. Phys.* **21** 565
- [46] Tan C Y, Huang Y X 2015 *J. Chem. Eng. Data* **60** 2827
- [47] Rakic A D, Djuricic A B, Elazar J M, Majewski M L 1998 *Appl. Opt.* **37** 5271
- [48] Wei C W, Dereshgi S A, Song X L, Murthy A, Dravid V P, Cao T, Aydin K 2020 *Adv. Opt. Mater.* **8** 2000088
- [49] Tang W J, Tang S Q, Zhu Z F 2007 *Principle and Application of Modern Color Technology* (Beijing: Beijing Institute of Technology Press) p24 (in Chinese) [胡威捷, 汤顺青, 朱正芳 2007 现代颜色技术原理及应用 (北京: 北京理工大学出版社) 第24页]

α -MoO₃ based tunable Fabry-Pérot cavity colorimetric biosensor

Wei Chen-Wei¹⁾ Cao Tun^{1)2)†}¹⁾ (School of Biomedical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116000, China)²⁾ (School of Optoelectronic Engineering and Instrumentation Science, Dalian University of Technology, Dalian 116000, China)

(Received 17 September 2020; revised manuscript received 13 October 2020)

Abstract

Biosensor has received increasing attention in recent years due to the demand for detecting biological and chemical substances in liquid. In particular, the detection methods based on refractive index have advantages in detection sensitivity. Colorimetric biosensor can transform the change in refractive index of target into the change in color, which has advantages in simple operation, low cost and real-time detection with naked human eyes. In this work, a Fabry-Pérot cavity colorimetric biosensor based on α -MoO₃ integrating microfluidic channel is proposed. The α -MoO₃ is an emerging natural two-dimensional van der Waals material with anisotropic optical properties due to its unique crystal structure. Theoretical analysis of the feasibility of BK7/Ag/SiO₂ as the reflective layers is carried out. And the transmittance spectra of the proposed colorimetric biosensor are calculated by the transfer-matrix method. The obvious color changes can be observed when the microfluidic channel filled with NaCl solutions with different concentrations. The proposed colorimetric biosensor achieves a high detection sensitivity of 600 nm/RIU, which can detect a concentration change of NaCl solution as low as 9‰. The proposed colorimetric biosensor can tune the operating wavelength by simply rotating the device due to the anisotropic optical properties of α -MoO₃ to satisfy the color vision of human eyes. Moreover, by tuning the thickness of microfluidic channel, the operating wavelength of colorimetric biosensor can be further shifted. Our approach offers a new direction for developing tunable biosensors with low cost and real-time detection.

Keywords: biosensor, Fabry-Pérot cavity, α -MoO₃, colorimetric sensor**PACS:** 87.85.fk, 42.55.Sa, 42.66.Ne**DOI:** 10.7498/aps.70.20201548† Corresponding author. E-mail: caotun1806@dlut.edu.cn