



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104093676 B

(45)授权公告日 2018.04.10

(21)申请号 201380008820.9

(22)申请日 2013.02.08

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104093676 A

(43)申请公布日 2014.10.08

(30)优先权数据
1202128.3 2012.02.08 GB

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.08.08

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/GB2013/050300 2013.02.08

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/117941 EN 2013.08.15

(73)专利权人 利兹大学
地址 英国约克郡

(72)发明人 琴·乔斯

托尼-泰迪·费尔南德斯
皮特-约翰·格兰特
阿尼姆什·贾 西卡·萨哈
大卫-保罗·斯廷森

(74)专利代理机构 广州华进联合专利商标代理
有限公司 44224

代理人 刘培培 胡杰

(51)Int.Cl.
G03C 23/00(2006.01)
G08J 7/00(2006.01)
G02B 6/12(2006.01)

(56)对比文件
WO 2011/0301157 A2,2011.03.17,
CN 101186446 A,2008.05.28,
CN 101128616 A,2008.02.20,

审查员 刘鹏

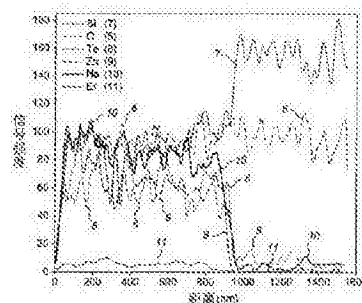
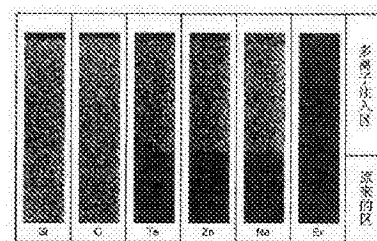
权利要求书2页 说明书14页 附图10页

(54)发明名称

新型材料

(57)摘要

本发明涉及一种包括离子注入层,例如阳离子注入层的基板,其中,所述离子注入层的注入离子在比之前可能的深度明显更大的深度均匀分布。本发明还包括所述基板,其中所述基板是硅基基板,比如玻璃。本发明也可以包括将所述材料用作波导和/或将所述材料用于测量设备中。



1. 一种在基板中制造离子注入层的方法,所述方法包括:

提供目标层;

提供接近所述目标层的基板,其中所述基板与所述目标层隔开50mm~70mm的距离;并且在存在压力范围为80mTorr~90mTorr的气体的情况下,通过所述目标层和所述基板,将来自激光器的入射辐射引至所述目标层,从而以所述入射辐射烧蚀所述目标层的材料,以从中产生包括能够注入所述基板中的离子的等离子体,籍此来自所述等离子体的离子注入所述基板中,使得所述注入的离子进入所述基板的基质中,而不是在所述基板的表面上形成膜,因此形成所述离子注入层,所述离子注入层延伸至所述基板中,从所述基板的表面延伸至至少50nm的渗透深度并且注入离子密度为每立方厘米至少 10^{21} 个离子。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述离子注入层的注入离子从所述基板的表面起均匀分布。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述离子注入层的注入离子密度为每立方厘米至少 10^{23} 个离子。

4. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述目标层为碲基玻璃。

5. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述目标层为碲基玻璃。

6. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述基板被加热。

7. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述基板被加热。

8. 一种包含离子注入层的基板,所述离子注入层包括在所述基板的基质内的注入离子而不是在所述基板的表面上的膜,籍此所述离子注入层延伸至所述基板中,从所述基板的表面延伸至至少50nm的渗透深度且注入离子密度为每立方厘米至少 10^{21} 个离子,其中并且所述离子注入层的注入离子从所述基板的表面起均匀分布。

9. 根据权利要求8所述的基板,其特征在于,所述注入离子的渗透深度为至少200nm。

10. 根据权利要求8所述的基板,其特征在于,所述注入离子的渗透深度为至少500nm。

11. 根据权利要求8至10中任一项所述的基板,其特征在于,所述离子注入层的注入离子密度为每立方厘米至少 10^{23} 个离子。

12. 根据权利要求8至10中任一项所述的基板,其特征在于,所述基板为选自以下各项的玻璃:二氧化硅、硅酸盐、磷酸盐、碲酸盐、碲酸盐衍生物、锆酸盐、铋酸盐以及溶胶-凝胶途径制备的玻璃,或者所述基板为光学聚合物。

13. 根据权利要求11所述的基板,其特征在于,所述基板为选自以下各项的玻璃:二氧化硅、硅酸盐、磷酸盐、碲酸盐、碲酸盐衍生物、锆酸盐、铋酸盐以及溶胶-凝胶途径制备的玻璃,或者所述基板为光学聚合物。

14. 根据权利要求12所述的基板,其特征在于,所述基板为光学聚合物,所述光学聚合物选自聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚乙烯醇、聚醚醚酮、聚对苯二甲酸乙二酯、聚酰亚胺、聚丙烯,和聚四氟乙烯。

15. 根据权利要求13所述的基板,其特征在于,所述基板为光学聚合物,所述光学聚合物选自聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚乙烯醇、聚醚醚酮、聚对苯二甲酸乙二酯、聚酰亚胺、聚丙烯,和聚四氟乙烯。

16. 根据权利要求8至10中任一项所述的基板,其特征在于,所述离子注入层或者(i)基本覆盖所述基板的整个面积;或者(ii)包括一个或多个区域。

17. 根据权利要求16所述的基板,其特征在于,所述一个或多个区域重叠。
18. 根据权利要求16或17所述的基板,其特征在于,所述区域包括相同或不同的离子。
19. 根据权利要求8至10中任一项所述的基板,其特征在于,所述离子为阳离子。
20. 根据权利要求11所述的基板,其特征在于,所述离子为阳离子。
21. 根据权利要求19所述的基板,其特征在于,所述阳离子选自Nd (3+)、Yb (3+)、Er (3+)、Tm (3+)、Pr (3+)、Ho (3+)、Sm (3+)、Eu (3+)、Tb (3+)、Ce (3+) 和La (3+)。
22. 根据权利要求20所述的基板,其特征在于,所述阳离子选自Nd (3+)、Yb (3+)、Er (3+)、Tm (3+)、Pr (3+)、Ho (3+)、Sm (3+)、Eu (3+)、Tb (3+)、Ce (3+) 和La (3+)。
23. 包括根据权利要求8至22中任一项所述的基板的波导。
24. 一种包含光学基板的生物传感器,该生物传感器包括权利要求8至22中任一项所述的基板或根据权利要求23所述的波导。

新型材料

[0001] 本发明涉及一种包括离子注入层,例如阳离子注入层,的基板,其中,所述离子注入层的注入离子在比之前可能的深度明显更大的深度均匀分布。本发明还包括所述基板,其中所述基板是硅基基板,比如玻璃。本发明也可以包括将所述材料用作波导和/或将所述材料用于测量设备中。

[0002] 相比其纳秒脉冲相对物,飞秒脉冲激光等离子体沉积(fs-PLD)是一项相对新的技术。在90年代中期,在固体装置实现了该技术,目前,由于飞秒激光器的使用,fs-PLD作为新兴的有前途的技术之一出现在薄膜沉积领域。取决于fs的重复率和脉冲持续时间,可以将激光-物质的相互作用调整为具有热扩散的热过程,或由于缺乏热扩散过程的冷过程,因此,在其它一些领域,比如在离子注入中,激光用于生产等离子体羽和高能离子。在最近的报道中,fs-PLD薄膜主要是基于晶体和半导体材料。目前,已报道规模只有几十纳米的注入,或称为离子注入。我们已经发现,注入到大得多的深度是可能的。这个观察结果具有生产以别的方式不可能制造的新材料和结构的潜力。注入离子,比如稀土离子,的唯一的可能性打开了相对于通过掩蔽实现的位点选择掺杂的光子器件工程、光子电路直接打印、新型材料中的集成光学放大器、具有集成泵浦源和数据读出器的多传感器、单芯片多传感器设计的可能性、通过多靶沉积的超晶格结构的新领域。

[0003] 公开号为W02011/030157的国际专利申请描述了一种通过用来自激光器的辐射烧蚀目标将膜应用到基板的方法。Skelland and Townsend (1995) Journal of Non-Crystalline Solids 188, 243-253描述了将离子注入到加热的钠钙玻璃基板,由此注入的离子的分布图表现出明显的峰,并且两侧离子密逐渐下降。

[0004] 申请人已经发现一种能使离子层注入到基板,比如玻璃,的方法,其中注入的深度比以前可能的深度大得多的。

[0005] 因此,根据本发明的第一方面,提供一种包含离子注入层的基板,其中注入离子的穿透深度为至少50nm,或至少200nm,例如,至少500nm。

[0006] 申请人还发现,由于离子扩散/注入的主要结构障碍,该方法以其离子深度超出常规扩散和高能离子注入的离子深度的方式在注入层提供分布密度基本均匀的注入离子,而不是表现出峰并且注入离子密度下降的密度分布图。申请人还发现,该方法在基板内的注入层的终止边界提供非常快速并且基本上不连续终止的注入离子的分布密度,而不是在注入离子密度中表现出渐进和连续下降的密度图。离子分布,或浓度水平,在约30nm左右或更小,或更优选为大约20nm或更小,或还更优选为约10nm或更小的距离可以从该层的平均(例如,基本均匀的)水平下降至基本无离子浓度水平或分布。这使注入层中能够形成轮廓分明的内部终止“边缘”。

[0007] 因此,根据本发明的另一方面,提供一种包括离子注入层的基板,其中所述离子注入层的注入离子基本均匀分布。基本均匀性可以沿横向和水平剖面/方向,都是在横穿注入基板表面和横切该表面(即,进入该表面)的方向。离子分布的基本均匀性可以使其本身表现为变化不超过作为整体的层的平均离子浓度水平的 $\pm 10\%$,或更优选不超过作为整体的层的平均离子浓度水平的 $\pm 8\%$,或还更优选不超过作为整体的层的平均离子浓度水平的

+/-5%的基本均匀的注入离子浓度水平。该变化可以根据离子浓度水平的标准偏差值量化。据推测,但不能断言,离子分布的均匀性可以按如下产生:可以通过强大的脉冲激光照射目标玻璃,例如,通过激光烧蚀产生离子云以注入基板表面中,从而形成在此所述的功能表面。起始烧蚀脉冲导致第一离子通量到达基板表面,随后该离子基本在表面而不是在有效深度注入。后续的激光烧蚀脉冲在基板表面产生第二离子通量,这进一步将预注入的离子(第一离子通量)进一步移入基板中并且这样做时,实质上占据了之前被第一离子通量占据的基板表面区域。在基板中,通过在基板表面输入连续的离子使之前的所有注入离子向内移动的过程被认为是“堆叠”注入离子,甚至进一步使注入离子进入基板体中,分布延伸(至下面)在其表面。分布的均匀性可以部分从烧蚀激光特性(光能量、光的波长、烧蚀脉冲持续时间、脉冲重复率等)的均匀性产生。

[0008] 根据本发明的另一方面,提供一种包括离子注入层的基板,其中所述离子注入层基本上从所述基板的最外层表面上延伸。该离子注入层可具有从基板最外层表面延伸到所述基板中的基本均匀分布的注入离子。这不同于通过将高能离子激发至基板中以在基板的表面下的一段显著距离形成埋层而形成的现有离子注入层。延伸至基板表面的离子注入法具有优点,包括增加本发明的一个方面的生物传感器的灵敏度,以及直接形成表面光学结构,比如增加折射率的区域和/或基板中的波导结构(例如:光子电路图)。

[0009] 我们还发现,比起现有技术的方法,该工艺有利于离子注入到更高的密度。

[0010] 因此,根据本发明的另一方面,提供一种包含离子注入层的基板,其中取决于用于fs激光烧蚀的目标材料中的离子浓度,所述离子注入层的注入离子密度为约10,000以数十万ppm。例如,当使用具有80 mol% TeO₂-10 mol% ZnO-9 mol% Na₂O和1 mol% Er₂O₃ 氧化物的碲酸盐玻璃目标在700°C,干净的二氧化硅表面上进行激光等离子体注入时,Te⁴⁺、Na⁺、Zn²⁺,和Er³⁺ 的注入离子浓度相当于整批目标材料中近一半的阳离子浓度(例如,50 ion% Si⁴⁺、40 ion% Te⁺、5 ion% Zn²⁺、4.5 ion% Na⁺、和0.5 ion% Er³⁺)。这些密度大于10²¹ ions cm⁻³。在常规方法中,可实现的密度的数量级更小。实现非常高的离子浓度的这种特殊能力使我们可以设计在过去一直无法在光导应用实现的定制表面。这种方法使我们能够设计注入层中的电介质和光谱特性。例如,注入层可以掺杂用于设计激光器和放大器的稀土离子,但也与相关的反射镜和光活化/敏感材料,例如,金属、聚合物、半导体、用于变频和操纵的铁电陶瓷、具有蛋白质的生物表面,垂直整合在一起。通过将化学异种材料结合至电介质表面(玻璃、聚合物和陶瓷)可以实现多种光学活化和钝化功能。

[0011] 根据本发明的另一方面,提供一种包括离子注入层的基板,其中

[0012] (i) 所述离子注入层的注入离子基本均匀分布;

[0013] (ii) 其中所述注入离子的穿透深度为至少50nm,或至少200nm,例如,至少500nm。

[0014] 根据本发明的另一方面,提供一种包括离子注入层的基板,其中

[0015] (i) 所述离子注入层的注入离子基本均匀分布;以及

[0016] (ii) 所述注入离子密度为至少10¹⁸ ions cm⁻³(例如,10²¹ ions cm⁻³或更多,比如,约10²³ ions cm⁻³)。

[0017] 根据本发明的另一方面,提供一种包括离子注入层的基板,其中

[0018] (i) 所述注入离子的穿透深度为至少50nm,或至少200nm,例如,至少500nm;以及

[0019] (ii) 所述注入离子密度为至少10¹⁸ ions cm⁻³(例如,10²¹ ions cm⁻³或更多,比如,

- [0039] (ix) 选自上述(i)至(ix)的一种或更多种阳离子;
- [0040] (x) 一种或更多种阴离子,其可以是 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 和硫族离子(S及Se)。
- [0041] 硅基基板可以包括硅、玻璃、二氧化硅或硅烷、硅氧烷聚合物。
- [0042] 在另外的实施例中,该硅基基板为玻璃。玻璃的例子包括:二氧化硅、硅酸盐、磷酸盐、碲酸盐、碲酸盐衍生物、锗酸盐、铋酸盐、硼酸盐、醋酸盐、卤化物、硫族化合物和溶胶-凝胶途径玻璃(sol-gel route glasses)。
- [0043] 聚合物基板可包括聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、聚乙烯醇(PVA)、聚醚醚酮(PEEK)、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚酰亚胺(PI)、聚丙烯(PP),和聚四氟乙烯(PTFE)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)。
- [0044] 本发明的新型离子注入基板已经应用于许多技术中,例如,通信、计算机或显示技术、固态照明和激光装配。本发明的新型离子注入基板可用于集成光路(例如,作为信号源、放大器、波长分离器等)、化学感测、环境感测、生物感测、微纳米光谱、光通信、微流体设备、光流体设备、太赫兹放大器、芯片实验室(lab-on-chip)或光学层析成像。
- [0045] 本发明的新型离子注入基板可以用作波导。
- [0046] 在本发明的一个实施例中,提供一种包括本发明的离子注入基板的波导。光波导的例子包括:平板波导、平面波导、光纤,和对技术人员来说显而易见的其它波导。
- [0047] 包括本发明的基板的芯片中荧光的波长范围由注入到该基板中的离子控制。技术人员熟悉合适的掺杂离子的光谱特性,因此选择合适的离子用于制备具有合适的光谱特性的离子注入基板。
- [0048] 光谱特性的例子包括:
- [0049] (i) 950-1200 nm Yb^{3+} ;
- [0050] (ii) 1500-1650 nm 范围 Er^{3+} ;
- [0051] (iii) 1400 - 1530和1600 - 2200 nm 镱;
- [0052] (iv) 1900 - 2500nm Ho^{3+} ;
- [0053] (v) 1750nm - 2200nm共掺杂 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 离子;
- [0054] (vi) 950 nm - 2500nm共掺杂 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} ;
- [0055] (vii) 2000 - 4500 nm $Dy^{3+}/ Tb^{3+}/ Er^{3+}$ 。
- [0056] 根据本发明的一个方面的生物传感器系统可以包括:
- [0057] (i) 激光器(例如,泵浦激光器);
- [0058] (ii) 本发明的离子注入基板(例如,具有功能表面的波导);以及
- [0059] (iii) 光检测器(例如,用于从所述离子注入基板检测光)。
- [0060] 根据本发明的一个方面的生物传感器系统可以包括:
- [0061] (i) 激光器(例如,泵浦激光器);
- [0062] (ii) 本发明的离子注入基板(例如,包括于光子芯片中);以及
- [0063] (iii) 光检测器和用于从该光检测器接收和处理检测信号的信号处理器(例如,光子芯片集成器)。
- [0064] 该基板的厚度可以在约0.1 mm至约10mm的范围,比如,在0.5mm至约3mm的范围,例如,当用于本发明的波导时。该基板可以为在任何固体材料,例如,支持材料,上设置或形成的一种或多种以下材料的薄层(例如,厚度为约50nm或更大):二氧化硅、硅酸盐、磷酸盐、碲

酸盐、硝酸盐衍生物、锆酸盐、铋酸盐、硼酸盐、醋酸盐、卤化物、硫族化物和溶胶 - 凝胶途径玻璃。激光器可以设置成在基板(例如,波导)的端部、侧部或边缘输入光,从而将激光沿基板内部导入离子注入基板。

[0065] 在一个实施例中,该检测器为高速光电二极管。在一个实施例中,该光电二极管为微秒光电二极管,在另外的实施例中,该光电二极管为纳秒光电二极管。

[0066] 本发明的离子注入基板的一个用途是对动物的代谢物,比如葡萄糖,进行非侵入性检测,比如,用于测量光致发光寿命的新方法。

[0067] 在该方法中,掺杂剂的光致发光光谱带与葡萄糖分子在NIR波长中1530-2200 nm的特征吸收带重叠。由于所述随机散射的放大和光致发光光子的局部化,在包含于光子传感器中的玻璃薄膜中,测得的稀土离子的光致发光寿命被修改。当含有葡萄糖的介质与膜相互作用时,由于其特定的吸收以及分子散射性质,会根据葡萄糖浓度修改寿命。因此,通过精确测量光致发光寿命,可以推断介质中的葡萄糖浓度。由于发射谱带内不同波长的光子的吸收和散射特性因葡萄糖浓度而异,不同波长时光致发光寿命的变化可以作为一附加特征来使由于葡萄糖而产生的信号相比由其它干扰而产生的信号得到增强。这种新的测量概念称为光谱分辨光致发光寿命(Spectrally Resolved Photoluminescence Lifetime, SRPL)技术,并且是应用于光子传感器中的检测新原理。这种新方法避免了直接的光谱方法的缺点,比如,由于强烈的信号吸收造成的灵敏度低,并提供连续的葡萄糖监测的能力。

[0068] 为了描述基于光致发光寿命测量的传感器的原理,光子芯片与皮肤可因其特征上相似的散射特性被视为组合的散射介质。而皮肤作为散射和吸收介质,光信号的增益或放大主要由激光器(980nm)激发/泵浦的掺杂功能表面提供。

[0069] 葡萄糖分子能以两种方式,即,通过吸收和诱导散射,与从芯片产生的NIR光子相互作用。全血的散射特性和葡萄糖基质的浓度之间有很强的相依性(例如,下文的ref. [1])。基于几个实验观察提出了一个成功的模型,所述实验观察引出了一个可能的解释:光散射取决于血液中的葡萄糖浓度,并且可能是由RBC和血浆之间的折射率失配的变化引起的(参见,下文的refs. [2, 3])。因为观察到葡萄糖浓度的增加诱导光散射增加,所以要求红细胞(RBC)和血浆的折射率失配大大不同。已知RBC的折射率比血浆的更高,并且还量化为随着葡萄糖的添加,血浆的折射率以约 2.73×10^5 /毫摩尔增加的葡萄糖浓度增加(参见,下文的refs. [4, 5])。如果这样,那么RBC的折射率应该增加更多以维持更高的失配。RBC折射率显著增加背后的关键原因被认为是由于血红蛋白的游离氨基的非酶糖化(参见,ref. [6])。但是,由于RBC的尺寸的变化导致其堆积密度增加,折射率会变化。这些变化又取决于红细胞的葡萄糖摄取量,而已经证明由于渗透收缩机制(降低葡萄糖浓度)RBC减小其总直径,并在血液样品中导致光衰增加(参见,ref. [7])。

[0070] 测得的信号光子寿命的任何增加可以归因于作为相干散射的可能性增加的结果,信号光子在介质中经过更长的路径。该观察结果已在理论上建模,由此可以证明,相比于用于实验室的样品细胞的1 mm几何路径长度,有效含水路径长度增加至1.1和1.2mm之间(参见,ref. [1])。简而言之,这意味着相干散射导致较长的测量/表观寿命,同时分子的吸收降低了测量信号的表观寿命。在图7中对两个不同的区域进行观察,其中对人全血中不同的葡萄糖浓度,再次测量荧光寿命。据推测,但不能断言,10mM葡萄糖浓度使荧光寿命减少至少约400ps可能源于血液样品中的吸收和/或非相干散射。但对于高于10mM的浓度,已发现寿

命会增加,这可以归因于相干散射过程。这个观察结果与上述关于血浆和红细胞之间的折射率失配所提供的详细说明是一致的。

[0071] 另外,通过本发明的一个方面的SRPL测定方法,基于取决于吸收系数的波长,可以推断出相比其它分子(代谢物),所谈论的分子的浓度和存在干扰信号的散射体。这可以关联非侵入性连续葡萄糖,因为来自受试者皮肤的干扰信号可以导致测量结果含糊。

[0072] 参考文献

[0073] [ref. 1] Airat K. Amerov et al., Analytical Chemistry 77 (14), 4587 (2005).

[0074] [ref. 2] G. azarevica et al., J Biomed Opt 7 (2), 244 (2002).

[0075] [ref. 3] Leonid D. Shvartsman et al., SPIE, Amsterdam, Netherlands, 2000 Vol. 4162, pp. 120.

[0076] [ref. 4] Matthias Kohl et al., Opt. Lett. 19 (24), 2170 (1994).

[0077] [ref. 5] John S. Maier et al., Opt. Lett. 19 (24), 2062 (1994).

[0078] [ref. 6] D. E. Goldstein et al., Clin Chem 32 (10 Suppl), B64 (1986).

[0079] [ref. 7] Airat K. Amerov et al., SPIE, San Jose, CA, USA, 2003 Vol. 4965, pp. 7.

[0080] 图7展示了在受控条件下当 ~ 1 μm 厚的 Er^{3+} 注入膜用于血液样本的测量时,对于三个不同的波长(1543nm、1550nm、1580nm)该趋势递增直至 $\sim 10\text{mMol/L}$ 浓度。然而,在浓度高于 10mMol/L 时,该趋势反转,并且可以归因于散射和吸收之间的竞争增加。在1534 - 1580nm区,葡萄糖的吸收响应平坦($\sim 7 \times 10^{-5} \text{mM}^{-1}\text{mm}^{-1}$),因此对于较长的波长,由于 λ^4 的4次方,散射横截面将以更高的数量级减少。在这种情况下,光子-液体介质的相互影响主要在吸收现象上作用,其中,光子丢失导致PL寿命减短。这种现象主要表现在低血糖区的测得的寿命大大增加(100's微秒),甚至高达 10mMol/L 的浓度水平,因此导致极好的灵敏度。

[0081] 在本发明的一个实施例中,提供一种用于动物的代谢物的非侵入性测量的方法,其包括:

[0082] (i) 将传感器应用于所述动物上或附近,例如,将所述传感器应用于该动物的皮肤,所述传感器包括本发明的功能表面(例如,在波导中);

[0083] (ii) 用光源,例如,激光器,照射所述功能表面,使得一部分光致发光的光逃逸到动物中;

[0084] (iii) 测量逃逸的光的光致发光寿命。

[0085] 其中,复原寿命与代谢物的水平相关。

[0086] 在另外的实施例中,不同波长的光致发光寿命的变化可以作为因感兴趣的代谢物受其它干扰而使信号增强的另外的特点,并且也用于校准系统。

[0087] 适用于生物传感器系统和本发明的检测方法的激光器包括在可见和近红外光谱的激光器。例如,波长在近红外光谱的激光器,比如,波长从约780到约2200nm,比如,范围为约980nm至约1100nm,例如,约980nm的激光器。

[0088] 在一个实施例中,所述激光器的功率范围为1mW至500 mW,比如,约50mW。

[0089] 光源,例如,激光器的入射角可以与基板成 0° 到 90° ,例如,约 45° 。

[0090] 当在本发明的检测方法中测量复原寿命时,光源,例如,激光器被接通和断开,例

如,以约1Hz至约1000Hz,或约1Hz至约100Hz的,或约1Hz至约10Hz的频率。

[0091] 本发明的检测技术提供广泛的检测带宽,例如,范围从800到4000nm。

[0092] 适于本发明的非侵入性测量方法的波导和光学基板可包括本发明的离子注入基板,但也将包括任何利用光传输和从足以测量复原寿命的生物材料中回收一部分所述光的光导或基板。在一个实施例中,功能表面由约1510-约1620nm范围内的可调的连续波(cw)激光器泵浦。

[0093] 可通过本发明的方法检测的代谢物包括:小分子代谢物、肽、脂类、肽、多肽和蛋白质。可以检测肌红蛋白、HbA1C,肌钙蛋白和其它物质。

[0094] 小分子代谢物包括:葡萄糖和乳酸。

[0095] 掺杂剂的光致发光光谱带与代谢物或感兴趣的代谢物的特征吸收带重叠。例如,就葡萄糖检测来说,葡萄糖分子约1530至约2200nm的光谱带是可接受的。

[0096] 本发明的另外的实施例提供一种用于制备本发明的离子注入基板的方法,其包括:

[0097] 在存在基板的情况下,用来自超快激光器的入射辐射烧蚀目标层,从而在该基板中注入一些目标层。

[0098] 该方法可以进一步包括采用一个或多个掩模/模具,以利于在所述基板的特定区域注入离子。

[0099] 该目标层可以是暴露于入射辐射时产生等离子体的任何材料,该等离子体包含能注入基板中的离子。该目标层的例子包括碲基玻璃。

[0100] 在一个实施例中,该目标层安装在旋转平台上。

[0101] 基板与目标层相隔,例如,范围约0mm至150mm,或约50mm至150mm的距离,例如,约70mm的距离。

[0102] 该基板可以加热,以促进离子注入到所述基板中。促进离子注入的最适宜的温度将取决于所用的目标材料。一般来说,该适宜温度在玻璃化转变温度的0.5和0.75倍之间。在实施例中,使用石英玻璃时,可以使用约973K的温度。

[0103] 例如,石英玻璃转变温度为1100-1200°C。因此,该最佳范围是约550°C - 900°C (823K-1173K)。

[0104] 所述超快激光器可以是阿秒、飞秒或皮秒激光器。在一个实施例中,该超快激光器是飞秒激光器。

[0105] 该超快激光器可以是,例如,钛-蓝宝石激光器,二极管泵浦激光器,比如,掺Yb或掺Cr晶体激光器或光纤激光器。

[0106] 该激光器可以是准分子激光器(excimer laser)或复合受激态激光器(exciplex laser)。

[0107] 该激光器可以是超快脉冲激光器。

[0108] 在本发明的方法中,该超快激光器可发射15 ps或更小的脉冲,例如,范围在1fs至15fs的脉冲。在本发明的一个实施例的方法中,该超快激光器发射150fs或更小的脉冲,例如,范围为约50至约150fs,例如,约100fs。

[0109] 该脉冲能以约400Hz至约1 kHz范围的重复率发射。在一个实施例中,400Hz到800kHz,例如,约500kHz。

[0110] 该超快激光器可以模式锁定。

[0111] 该超快激光器的平均功率可以是80W或更少。

[0112] 脉冲能量的范围通常为约10至400微焦耳,或优选约10至200微焦耳,或更优选约40至150微焦耳,或还更优选约40至约80微焦耳,例如,约50至约70微焦耳,比如,约65微焦耳。

[0113] 可以使用衰减器选择性地调整脉冲能量。

[0114] 在一个实施例中,虽然适用很宽的波长范围,但波长通常为约800nm。

[0115] 入射辐射能以范围为 0° 至约 80° ,或约 40° 至约 80° 的角度,例如,约 60° ,入射在目标玻璃上。

[0116] 该方法通常在真空室中实施。该方法可以在减压下,例如在约60mTorr的局部压力,或更优选约80m Torr,或在约50m Torr至约90m Torr的范围内实施。

[0117] 该方法可以,例如,在气体,比如氧气的存在下,或在惰性气体中进行。

[0118] 该方法的持续时间可以为约1分钟或以上,例如,约30分钟至约10小时,比如,约2小时至约8小时。在一个实施例中,该持续时间为约6小时。

[0119] 在本发明的另外的实施例中,提供一种用于制备本发明的离子注入基板的方法,其包括:

[0120] (i) 提供目标层;

[0121] (ii) 提供接近所述目标层的基板;以及

[0122] (iii) 将入射辐射从激光器(例如,脉冲激光器,比如,超快激光器)指向目标层,以产生含离子的等离子体,由此离子从所述等离子体注入到基板中。

[0123] 该方法可包括:通过控制以下工艺参数中的任何一个或任何组合控制控制目标层内的离子注入的注入深度:脉冲激光的脉冲重复率、激光脉冲能量、应用注入方法的持续时间(例如,沉积时间)。该方法可以包括选择性地增加(或减少)这些工艺参数中的任何一个或多个,以增加(或减少)注入深度。该方法可包括通过控制以下工艺参数中的任何一个或任何组合控制目标层内的离子注入区的折射率的值:脉冲激光的脉冲重复频率、激光脉冲能量、应用注入方法的持续时间(例如,沉积时间)。该方法可以包括选择性地增加(或减少)的这些工艺参数的任何一个或多个,以增加(或减少)离子注入区的折射率的值。可以任意变化/改变一个这样的工艺参数,同时使一个或所有其它工艺参数保持基本恒定,或也同时变化/改变一个或所有其它工艺参数。

[0124] 术语“约”用于本说明书时,指的是设定值的公差为 $\pm 10\%$,即,约50%包含范围在45%至55%的任何值,在另外的实施例中,“约”是指设定值的公差为 $\pm 5\%$ 、 $\pm 2\%$ 、 $\pm 1\%$ 、 $\pm 0.5\%$ 、 $\pm 0.2\%$ 或 0.1% 。

[0125] 术语“动物”包括哺乳动物,比如,人类。

[0126] 术语“掺杂剂”是指注入至基板的离子。掺杂剂包括注入到本发明的基板的离子。

[0127] 术语“玻璃”指的是具有非结晶(即,无定形)结构并在向液体状态加热时表现出玻璃转化,在红外、可见或紫外光谱,即,约10 nm至300 pm的波长,传递光的固体。在一个实施例中,“玻璃”指的是在可见光谱,即,约380nm至约740nm的波长,传递光的玻璃。在另外的实施例中,“玻璃”指的是在红外光谱,即,约740nm至约300pm的波长,传递光的玻璃。在另外的实施例中,“玻璃”指的是在紫外线光谱,即,约10nm至约380nm的波长,传递光的玻璃。在另

一实施例中，“玻璃”指的是在约400nm至约2000nm的波长范围传递光的玻璃。

[0128] 术语“注入”指的是离子进入基板的基质中，而不是在基板的表面上形成膜。

[0129] 术语“光学聚合物”指的是任何在红外、可见或紫外光谱，即，约10nm至300 pm的波长传递光的聚合物。在一个实施例中“光学聚合物”指的是在可见光谱，即，约380nm至约740nm的波长，传递光的聚合物。在另外的实施例中，“光学聚合物”指的是在红外光谱，即，约740nm至约300pm的波长，传递光的聚合物。在一个实施例中，“光学聚合物”指的是在紫外线光谱，即，约10nm至约380nm的波长，传递光的聚合物。在另一实施例中，“光学聚合物”指的是在约400nm至约2000nm的波长范围传递光的光学聚合物。

[0130] 术语“基板”包括，供参考的硅基基板或聚合基板，例如，选自玻璃或光学聚合物的材料。

[0131] 术语“波导”是指便于光通过其传递的任何元素，比如波导传输(guided transmission)。该术语包括，供参考的、便于使光传递至感兴趣的材料中并且便于测量从感兴趣的材料回收的光的任何元素。

[0132] 结合下图，通过以下非限制实施例描述本发明。

[0133] 图1示意性展示了烧蚀、等离子体生产和多离子注入过程。

[0134] 图2分别展示了在两个不同目标烧蚀能量47μJ (样品A)和63μJ (样品B)下，在二氧化硅中具有高度清晰并且基本均匀的注入区的基板横截面的SEM和TEM图像。

[0135] 图3展示了样品B的单个元素的400x1600nm HAADF切片以及该元素的谱线强度分布图。

[0136] 图4表示与裸二氧化硅和硝酸盐块状玻璃相比，离子扩散玻璃的拉曼光谱。

[0137] 图5A表示生物传感器，如本发明的葡萄糖传感器，的示意图。

[0138] 图5B表示图5A中的生物传感器的示意图。

[0139] 图6展示第一谐波上的葡萄糖(实线)、丙氨酸(双点划线)、抗坏血酸盐(中横线)、乳酸盐(短横线)、尿素(虚线)，和三醋酸甘油酯(点划线)在 $37.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 的摩尔吸收率的谱图。

[0140] 图7展示了对于人血样品，在三个不同的波长(1543nm、1550nm、1580nm)测得的光致发光寿命随葡萄糖浓度的变化而变化。

[0141] 图8展示了在猪皮肤上实施的葡萄糖非侵入性测量。

[0142] 图9展示了样品B的折射率分布图。

[0143] 图10展示了相比用于制备样品B的目标玻璃(即，烧蚀的目标玻璃)，样品B在1535nm的波长的光致发光寿命。

[0144] 图11表示生物传感器，如本发明的葡萄糖传感器，的示意图。

[0145] 图12展示了检测健康和不健康的主动脉弓组织的测量结果。

[0146] 图13展示了注入离子层深度/厚度(从基板，比如含有注入层的“波导”，的表面测得)根据用于烧蚀目标玻璃以产生用于注入的离子云的脉冲激光的参数而产生的变化

[0147] 缩写：

[0148] HAADF高角环形暗场元素映射

[0149] NIR近红外

[0150] SEM扫描电子显微镜

[0151] TEM透射电子显微镜

[0152] 实施例-注入至石英玻璃

[0153] 注入多离子的石英玻璃4是通过飞秒激光烧蚀含有锌和钠的、掺杂铈的碲酸盐玻璃产生的。在800 nm的波长以100 fs的脉冲宽度和1 kHz的最大重复频率工作的钛-蓝宝石飞秒激光器1 (Coherent Inc, Santa Clara, CA, USA) 用于烧蚀玻璃目标2以产生由多种金属离子(多离子)组成的膨胀的等离子体羽3。碲酸盐玻璃目标与79.5TeO₂:10ZnO:10Na₂O:0.5Er₂O₃ 摩尔组合物产生Te、Zn、Na和Er多种离子,该多种离子在一定的工艺条件下扩散至石英玻璃基板4。该石英玻璃基板连接至加热室,该加热室设置为将该基板加热至合适温度。图1示意性展示了烧蚀、等离子体生产和多离子注入过程。

[0154] 通过改变激光能量、重复频率、目标至基板的距离,和最终的沉积目标温度进行实验。为了简化实验及为了更好地理解参数随样品表面的变化,没有转化沉积目标。从中心向外径向移动时,注入深度和折射率分布图沿表面变化,因此,除非另有说明,所提供的所有特征属性都是从样品的中心测得。

[0155] 当在500 Hz和1 kHz工作时,对于在40pJ - 75pJ之间的激光能量,获得最佳结果。烧蚀目标至基板的距离设为70mm并且该基板温度设为973K。图2分别表示在两个不同目标烧蚀能量47μJ (样品A) 和63μJ (样品B) 下在二氧化硅中具有高度清晰并且实质上均匀的注入区的基板横截面的SEM和TEM图像。对于这两种情况,离子的扩散深度通过激光能量由350nm增加至850 nm,同时沉积时间为6小时,并且重复率为500Hz。图2中,显然可见扩散区和原来的区的清晰边界,并且修改区不显示离子富集或颗粒不均匀性。

[0156] 用样品B的高角环形暗场(HAADF)元素映射对各离子在二氧化硅中的扩散特性进行进一步分析。图3描述了各元素的400x1600nm HAADF切片。谱线强度分布图展示了二氧化硅内具有非常清晰和鲜明的边界的各扩散元素的相对浓度分布图。二氧化硅中的氧浓度6沿着边界保持不变,而二氧化硅7相对于所述扩散元素显示出互补的浓度分布图。这表明二氧化硅与注入离子的复合玻璃的形成使折射率从二氧化硅的1.457增加至1.626。只考虑阳离子,扩散区中二氧化硅的原子浓度确定为57%,而Te(曲线8)、Zn(曲线10)、Na(曲线10)和Er(曲线11)构成样品A的其余部分。这证实在石英玻璃基板中多离子注入工艺的单一步骤。

[0157] 注入层沿二氧化硅基板的横向和水平截面是基本高度均匀的和均质的。对于硅或其它基板,这可能不同,并且可能形成晶粒和纳米晶体。

[0158] 用于制备本发明的离子注入基板的方法一般包括在存在基板的情况下,用来自激光器的入射辐射烧蚀目标层,从而在基板中注入一些目标层。当暴露于入射激光辐射时,该目标层产生包括能够注入到基板中的离子的等离子体。加热该基板以促进离子注入到基板中。将该基板与目标层隔开,例如,约70 mm的距离。

[0159] 一个或多个掩模或模具可覆盖注入了离子的基板表面,从而促进离子注入该基板的特定区域。这些区域可在基板中形成光子电路,例如,光波导结构和路径,或其它光学元件/结构。

[0160] 注入区的结构特性

[0161] 在常规批式熔化和淬火工艺情况下,二氧化硅和碲酸盐是完全不溶合的并且不会形成稳定的玻璃。然而,上面给出的结果证明通过修改网络,金属阳离子包括Te⁴⁺离子扩散

至石英玻璃网络是可能的。测量注入的石英玻璃的特性。在电子衍射和证明完全无定形相的二氧化硅-硝酸盐玻璃的XRD特征中未观察到任何类型的结晶信号。利用拉曼光谱分析在扩散区的玻璃网络。图4表示与裸二氧化硅和硝酸盐块状玻璃相比,离子扩散玻璃的拉曼光谱,其中,裸二氧化硅和硝酸盐块状玻璃的拉曼光谱缺乏与网络内的TeO₂玻璃相对应的任何特征信号。

[0162] 图5A和5B表示用作葡萄糖传感器的本发明的生物传感器8的示意图。该生物传感器包括:泵浦激光器9、玻璃的离子注入基板10,以及用于检测由离子注入基板发出的光信号12的光检测器11。该泵浦激光器用于发射具有合适波长的激光13,从而引起该基板内的注入离子14发荧光。该光检测器是高速光电二极管,比如,微秒光电二极管或纳秒光电二极管,并且用于检测所述基板内的注入离子的荧光强度。也就是说,光电二极管产生电检测信号的响应时间优选在微秒内,或更优选在纳秒内,以响应光在检测器中的存在,并且在光不再存在于检测器中后,这样的电信号在相同或相似快速时间段内停止。为了使该装置具有能够区分的理想程度的时间分辨率,快速连续地进行短暂的荧光检测,这个速度是优选的。类似的快速光电倍增器可以作为替代物。

[0163] 该基板具有基本均匀的厚度,该厚度在约0.1 mm至约10mm的范围,例如,在0.5mm至约3mm的范围。离子注入基板在其注入表面区14限定功能表面,该功能表面通过基板的注入区中产生的荧光15的光子对葡萄糖的存在进行光学检测。该基板可以被称为光子芯片。实际上,本发明的基板可以在激光器,比如,固体激光器,的表面上直接形成,从而在使用时,该基板的功能表面通过固体激光器泵浦。这使光子芯片设计得非常紧凑。

[0164] 该生物传感器不仅包括光检测器,而且包括数据处理器单元16,该数据处理器单元16连接至光检测器,所述数据处理器单元用于接收来自光检测器的光检测信号,并产生代表这些检测的数据。所述生物传感器进一步包括控制单元17,该控制单元17包括用于根据需要控制泵浦激光器和/或光检测器和/或数据处理器单元的软件,或固件,或者电子电路。光检测器和数据处理器单元的组合可以在其与光子芯片的关系中称为光子芯片集成器。该控制单元可输出从信号处理器单元接收的检测信号,显示在控制单元17的人机界面的显示器。光波导(18)将泵浦光从泵浦激光器9引向基板10,并通过衍射光栅11A将荧光从该基板引向光电二极管,该衍射光栅11A用于将接收到的荧光分离成期望的光谱波长带以输出至专用光谱通道11 B(例如,波导)上的光检测器。这使光电二极管能够独立地检测选定的光谱通道,例如,通过阻止接收除了需要检测的通道之外的所有光。

[0165] 形成的基板的离子注入层从该基板的平面表面/面延伸至该基板的主体,直到进入玻璃内至少50nm(例如,至少200nm)的基本均匀的深度,并且注入离子在该深度基本均匀分布。该注入层也穿过所述平面表面延伸,从而为葡萄糖检测提供灵敏的功能表面区。该表面的尺寸可为几个平方毫米或平方厘米。整个区的注入离子的分布也基本上均匀。泵浦激光器和光检测器在光学上连接至基板背面区,该基板背面区为功能表面区的相反表面。这意味着该功能表面区可应用于或设在研究的期望对象或目标(例如,皮肤或动物,19),同时,所述功能区的泵浦和随后检测从功能表面区发出的光可以远离该目标,而无需该功能表面相对该目标进行移动。这使得生物传感器紧凑,并且易于使用。

[0166] 本发明的离子注入基板的使用使得动物的代谢物,比如葡萄糖,的非侵入性检测成为可能。该检测方法是一种新颖的方法,其通过测量光致发光寿命检测代谢物,比如葡萄

糖,而不是简单地检测来自孤立的光强度的测量结果。

[0167] 离子注入基板内的掺杂剂的光致发光光谱带与葡萄糖分子在近红外(NIR)波长的特征吸收带(例如,在1530-2200 nm范围)重叠。图6展示了葡萄糖和其它分子的这些吸收带的例子(参见,Airat K. Amerov et al., Appl. Spectrosc. 58 (10), 1 195 (2004))。

[0168] 特别地,图6展示了第一谐波上的葡萄糖(固体)、丙氨酸(双点划线)、抗坏血酸盐(中横线)、乳酸盐(短横线)、尿素(虚线),和三醋酸甘油酯(点划线)在 $37.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 的摩尔吸收率的谱图。因此,虽然在本实施例中就葡萄糖检测进行描述,但应该容易理解其可以应用于检测其它分子,比如,上文所述的那些分子。

[0169] 通过测量/检测落入代谢物的吸收光谱区域内(在该区域内发生了显著的光谱变化,比如吸收水平急剧或持续变化)的光的选定波长的荧光寿命,可以根据代谢物吸收光谱区内测定的不同光学波长的荧光寿命的相应变化识别该代谢物的存在。例如,如图6所示,在约1525nm至约1650nm的波长区,葡萄糖的光谱斜率大,而在图6所示的其它代谢物的光谱变化小得多。这意味着在该光谱区内检测到的荧光寿命检测到光谱发生变化,并且可以用于推断或确定葡萄糖的存在。这对在其他光谱区的其它代谢物同样适用。

[0170] 图7和图8展示了当生物传感器(以图5或图11所示的方式)应用于含有葡萄糖的血液样品(图7)或猪皮肤样品(图8)时,检测到的荧光寿命的变化。可见,在较长的波长(1580nm)荧光寿命的变化是最大的,并且其与葡萄糖浓度的相关性可以更持久(参见图8)。在这方面,该生物传感器可以设置成在选自多个波长中的一个特定波长(例如,1580nm)操作,这提供了良好的应答或持久的相关性。

[0171] 由于随机散射的放大和光致发光光子的局部化,测得的稀土注入离子的光致发光寿命在包含于光子传感器的玻璃薄膜内被修改。当含有葡萄糖的目标介质(例如,皮肤)通过离子注入功能表面与来自离子注入膜的荧光光子相互作用时,由于其特定的吸收以及分子散射特性,表观光致发光寿命根据目标介质中的葡萄糖浓度进行修改。

[0172] 因此,通过精确测量功能表面中的稀土注入离子的光致发光寿命,可以推断介质中的葡萄糖浓度。由于发射带内不同波长的光子的吸收和的散射特性根据葡萄糖浓度而变化,不同波长时稀土注入离子的光致发光寿命的表观变化可作为另外的特征,使由葡萄糖引起的信号相比由其它干扰(例如,代谢物)产生的信号得到增强,如图6和上文所述。这种新测量概念可以称为光谱分辨光致发光寿命(SRPL)技术,并且是可以应用于生物传感器的检测新原理。

[0173] 使用生物传感器进行代谢物的非侵入性测量的方法包括:

[0174] 将生物传感器应用于被感测的受试者上或附近,比如将生物传感器的功能表面应用于动物的皮肤;

[0175] 用来自泵浦激光器的泵浦光照射该功能表面一泵浦时段,以在该功能表面激发荧光,使得荧光的光子逃逸到动物中;

[0176] 在泵浦时段结束之后,用光电二极管和信号处理器单元测量来自功能表面的荧光的光致发光寿命。

[0177] 该信号处理器单元用于确定测得的荧光强度以 $1/e$ 因子下降所需的时段(“复原寿命”)。这时段优选从泵浦时期结束立即开始,使得在寿命测量期间,该功能表面不发生泵浦。如上所述,检测到的来自功能表面的荧光的测得的复原寿命与被感测的受试者内的代

代谢物水平相关。该信号处理器利用这种预确定的相关性计算代谢物(例如,葡萄糖)的浓度水平值。对于给定的代谢物,比如葡萄糖,这些预确定的相关性(即,浓度水平对应测定的复原寿命)可以预储存在信号处理器单元(或该信号处理器单元可进入的分离的存储器中)内的查询表中,其中,该信号处理器单元从给定的测得的复原寿命确定浓度水平并且输出结果,以向用户显示或根据需要进行储存。

[0178] 该控制单元17用于控制泵浦激光器,从而在超过复原寿命的规定时间段用泵浦光重新泵浦该功能表面。可以以适合用户的重复率控制泵浦激光器的开/关转换。在“开”时段,该泵浦激光器能泵浦功能表面的注入离子,而后续的“关”时段能测量复原寿命,并且确定代谢物的浓度。图10展示了当从任何测量受试者分离时,在功能表面中检测到的荧光水平衰减。在与孤立的功能表面的复原寿命对应的11.1 ms之后,指数衰减按 $1/e$ 因子下降。在存在代谢物,比如葡萄糖,的情况下,该复原寿命改变,并且变化量与葡萄糖量相关。图7展示了所测量的受试者为含有葡萄糖的游离血样品(体外)时,相关性的例子,如图11所示;而图8所示的相关性猪皮肤样品获得,如如图5所示。图10也展示了在基板的离子注入期间用于产生等离子体云(图1)的目标玻璃的衰减曲线。

[0179] 图12展示了生物传感器区分正常主动脉组织和不正常的主动脉组织,比如动脉粥样硬化组织,的能力。这展示了生物传感器在感测心血管疾病和癌症的用途。图12展示了五种不同情况下的荧光寿命。图中最左边的数据点20对应生物传感器不与任何受试者组织接触的情况。荧光寿命的变化为零。下一个数据点21对应健康主动脉组织并且荧光寿命的变化为正数,同时可见对于动脉粥样硬化组织,荧光寿命的负数变化22。这展示了一种用于确定健康或不健康组织的存在的测量方法,该方法如下所述。

[0180] 首先,在不存在组织的情况下,确定生物传感器的功能表面的荧光寿命;接着,将该组织应用于生物传感器的功能表面并且在存在该组织的情况下(例如,如图11所示在体外),确定新的荧光寿命。如果在后的荧光寿命比在前的荧光寿命更大,那么该组织是健康的,否则,如果在后的荧光寿命比在前的荧光寿命更小,那么该组织是不健康的。该生物传感器的信号处理器可以用于作出这种确定。

[0181] 进一步改善该方法,可以将铯(例如,在盐溶液中,例如,氯化铯)添加至该组织中,并且测量第二荧光寿命。如果该第二荧光寿命23小于第一次测得的荧光寿命(对于无铯的组织),那么这代表健康组织,否则,如果该第二荧光寿命24大于(即,较小负值)第一次测得的荧光寿命(对于无铯的组织),那么这代表不健康的组织。该生物传感器的信号处理器可以用于作出这种确定。

[0182] 该生物传感器的基板,以及本发明的其它方面设有离子注入层,其中,该离子注入层基本上从该基板的最外层表面延伸。如图3所示,其展示了掺杂剂离子浓度和基板玻璃浓度与从发生注入的玻璃的最外层表面至进入基板的深度的关系。图3的左侧部分展示了如上所述的HAADF切片,表明掺杂剂和基板的其它原子的浓度。注意,图3的右侧所示的HAADF切片的线痕图从玻璃的最外层表面的正上面开始,该表面以图上几nm“距离”处HAADF信号强度的起始急剧上升表示。该离子注入层的注入离子基本均匀分布、从基板的最外层表面延伸至基板中。

[0183] 该离子分布在该基板中产生折射率基本均匀增加的区域,如图9中近似的(模拟的)有效的折射率分布图25所示。该分布图展示了基板的折射率随自离子注入层表面起的

深度的增加而变化的近似表征。该连续曲线为对有效折射率分布的(近似)模拟,该模拟是基于在基板内测量、并根据用于利用本领域技术人员熟知的光学传播模式确定有效折射率的标准技术计算的三种不同光传播模式(26, 27, 28)的被测光学特性(例如,折射率)所进行的模拟。结果为,穿过注入层的折射率基本均匀,约为1.625(用He Ne激光器在波长633nm测得),并且在注入层结束的约1.4微米的深度,该基板玻璃的折射率快速下降。该折射率分布为“阶跃指数(step index)”分布并且因离子在该基板内均匀分布而造成。更精确的模拟展示了在1.4微米深度折射率的阶跃变化更急剧。注意,基板材料的折射率为约1.457,而注入层的折射率为1.625-非常显著的增长。

[0184] 图13展示了从含有注入层的基板(例如,“波导”)的表面测得的注入离子层深度/厚度随用于烧蚀目标玻璃以产生用于注入的离子云的脉冲激光的参数变化。可以看出,该离子层的深度(层厚度),以及折射率,随脉冲重复率和烧蚀的激光器中的激光脉冲能量而增加。层沉积时间的增加也会增加层厚度/深度。

[0185] 图13的左图展示了注入层深度与折射率(与数据点相邻的4位数)与增加的脉冲重复率的关系。对于51微焦耳每一脉冲的烧蚀激光,沉积时间为30分钟。图13的中间图展示了注入层的深度和折射率(与数据点相邻的4位数)与增加的脉冲能量的关系。对于500Hz的脉冲重复率,沉积时间为6小时。图13的右图展示了注入层与增加的沉积时间的关系。对于51微摩尔每一脉冲的烧蚀激光,脉冲重复率为500Hz。

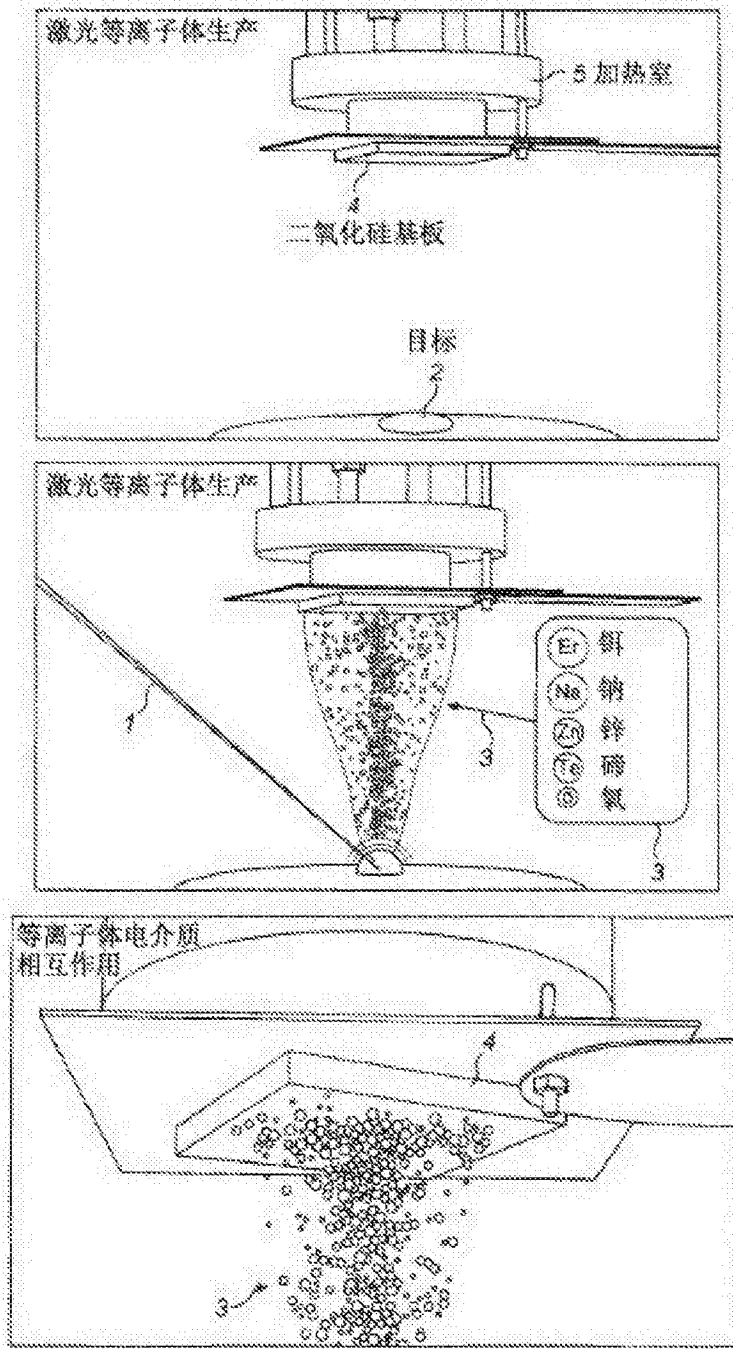


图1

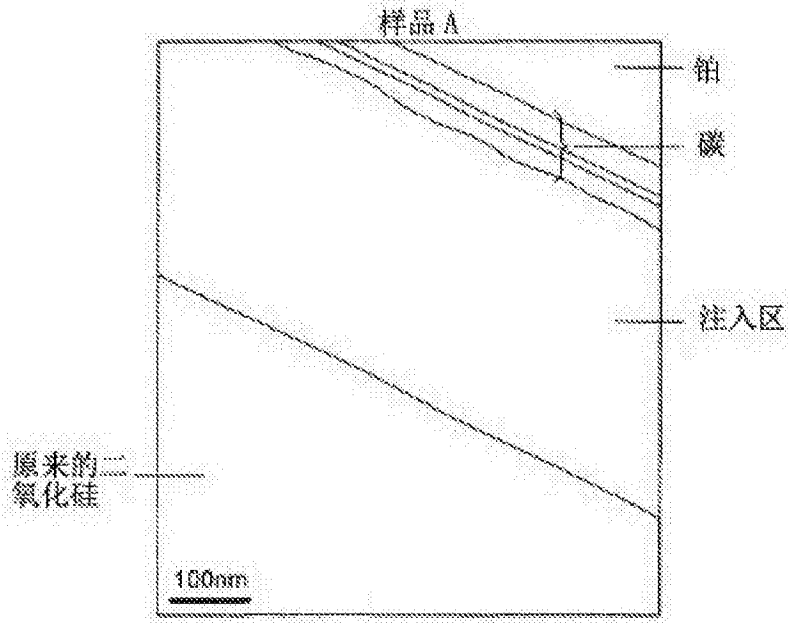


图 2A

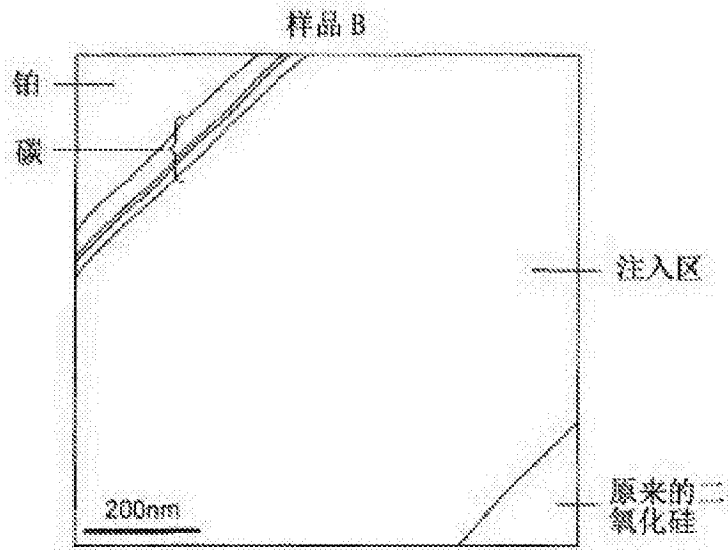


图 2B

图 2

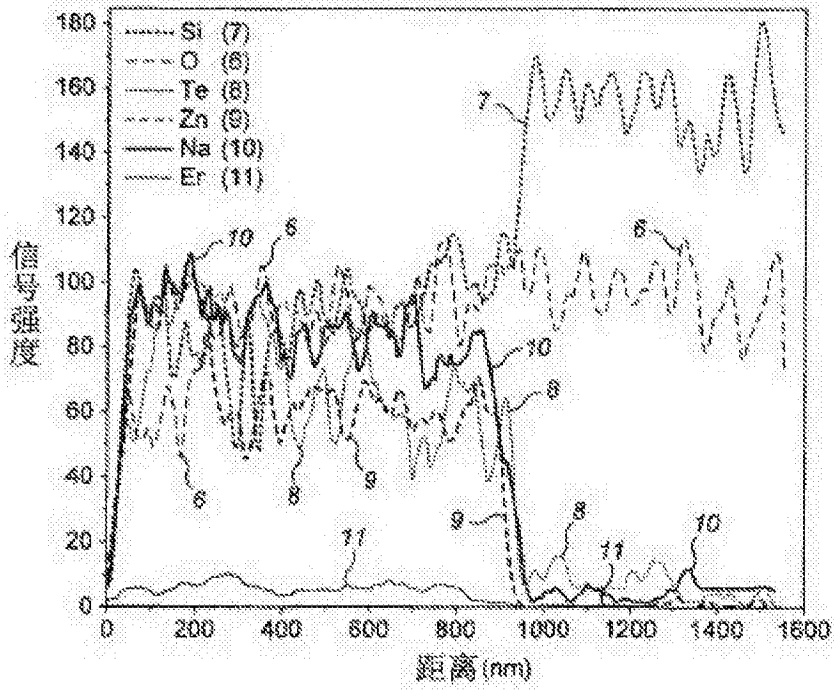
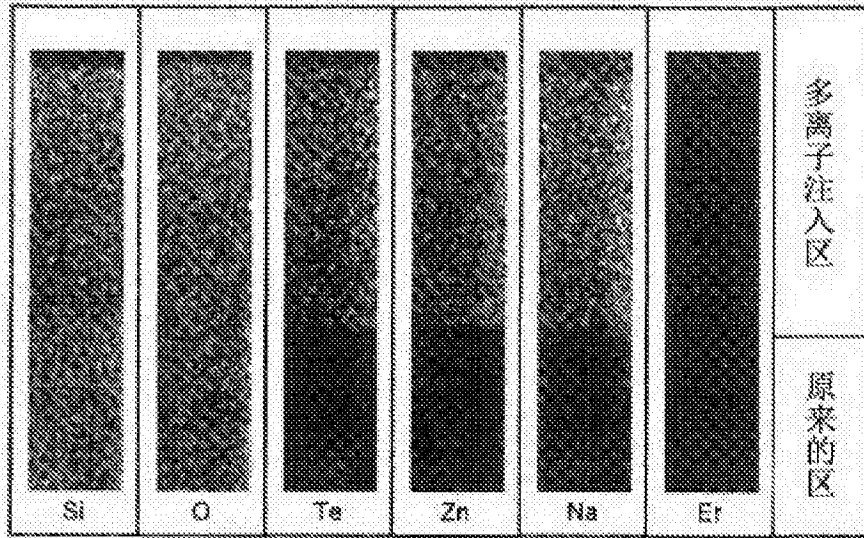


图3

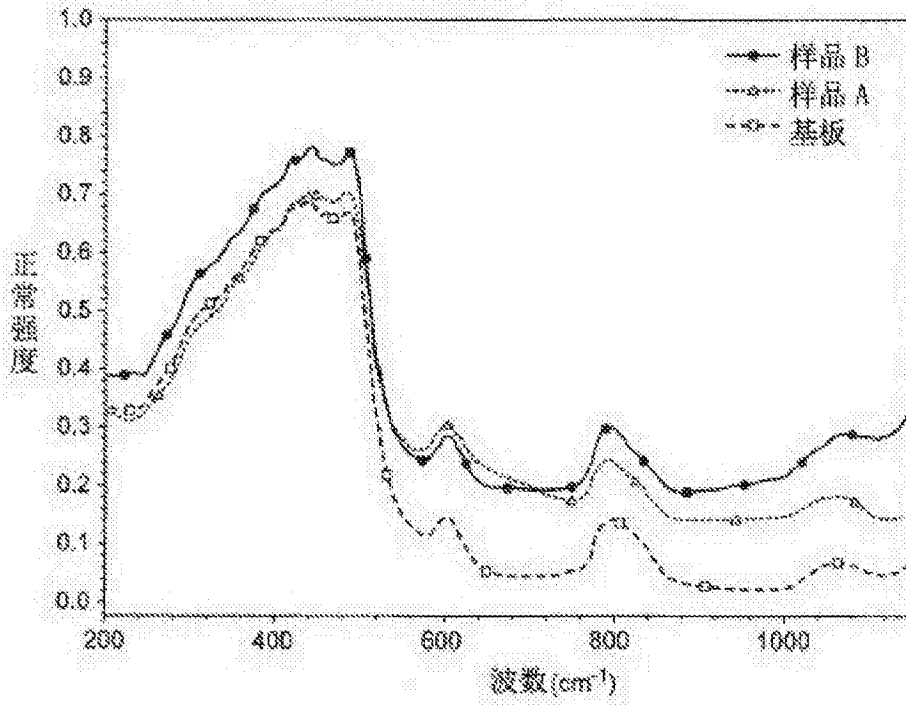


图4

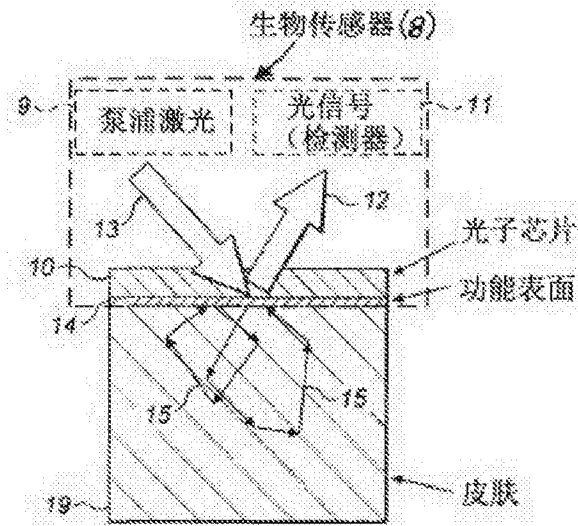


图 5A

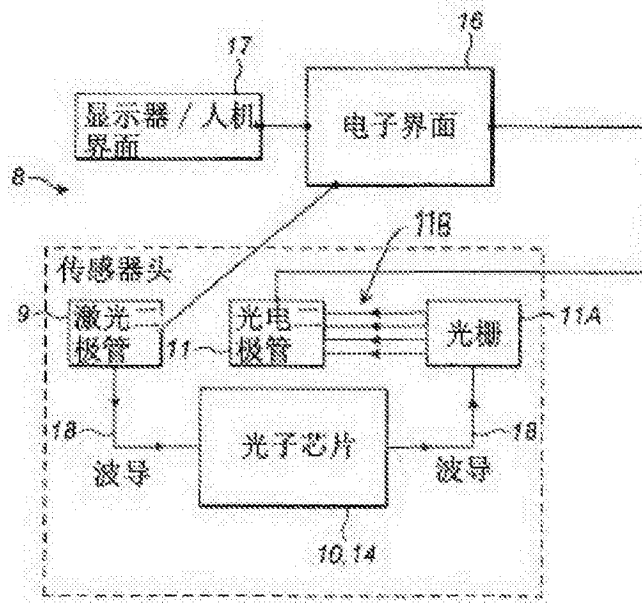


图 5B

图 5

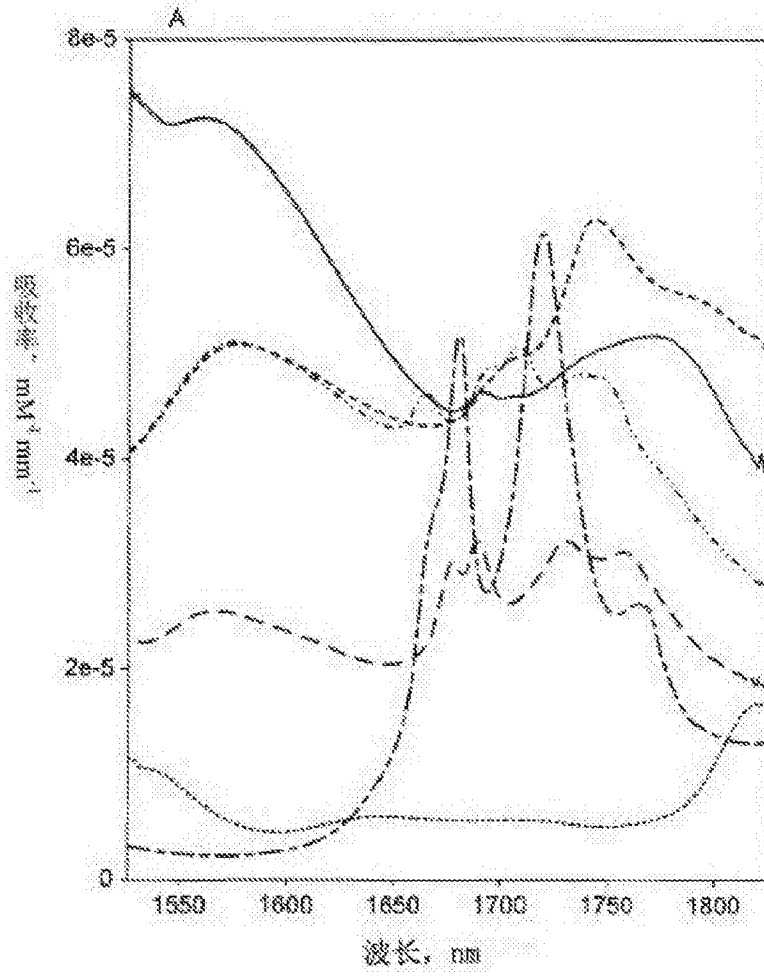


图6

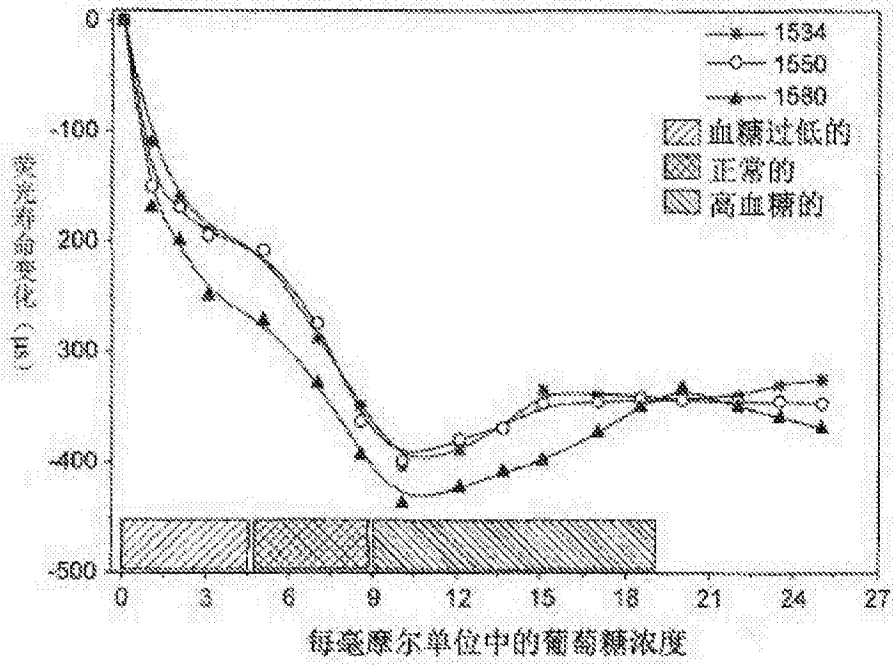


图7

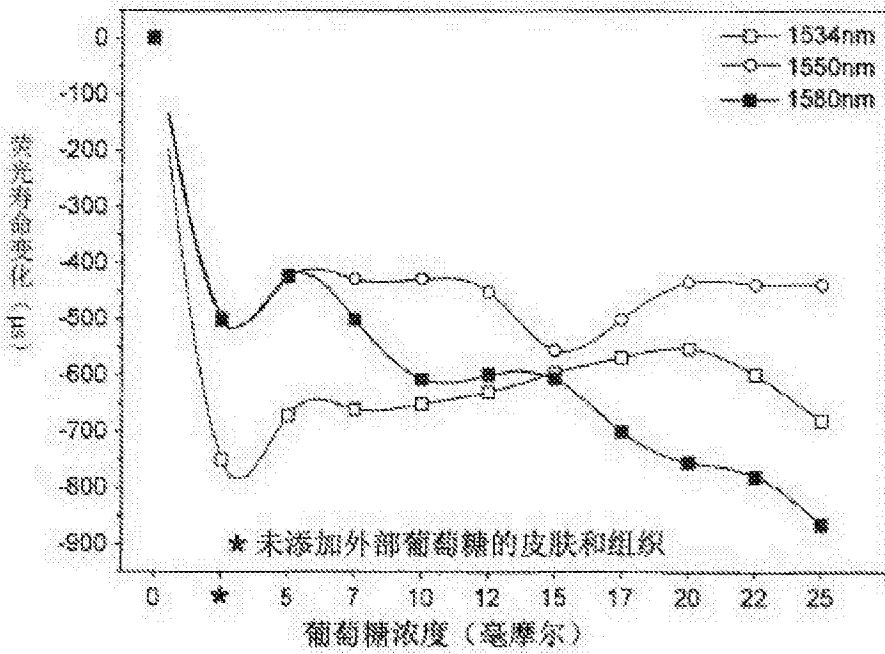


图8

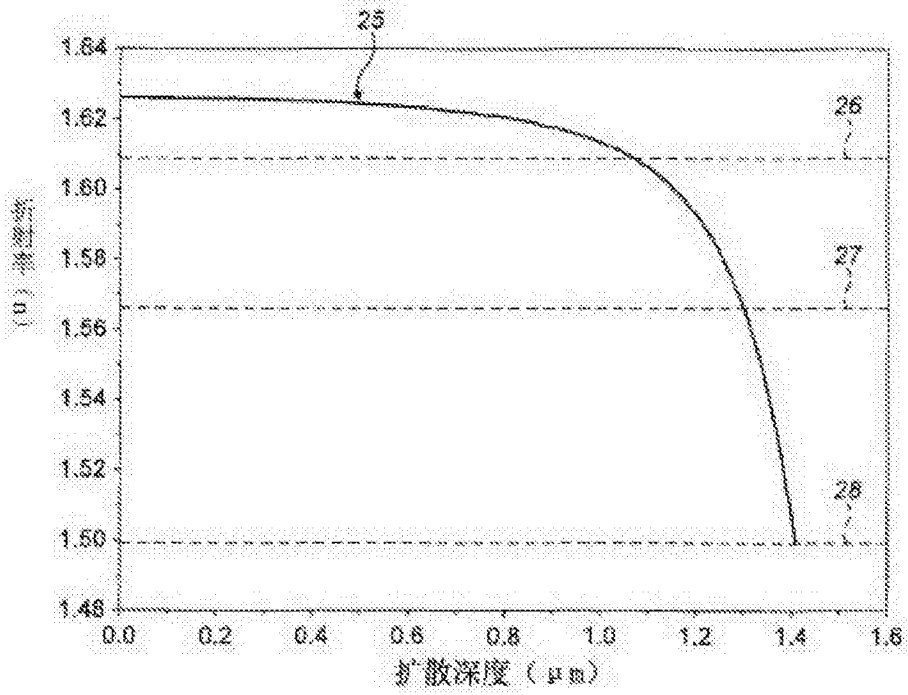


图9

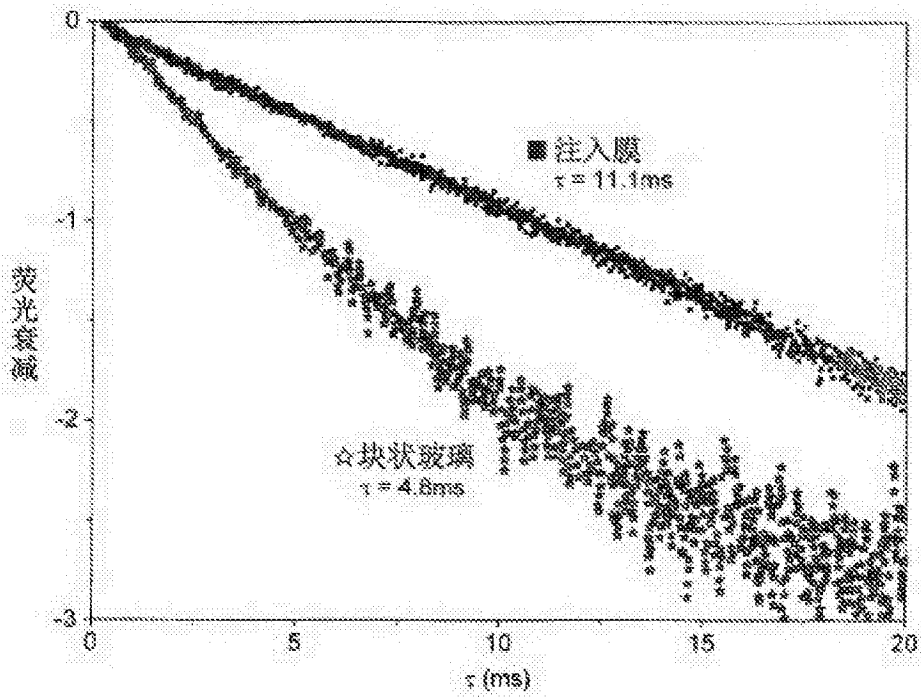


图10

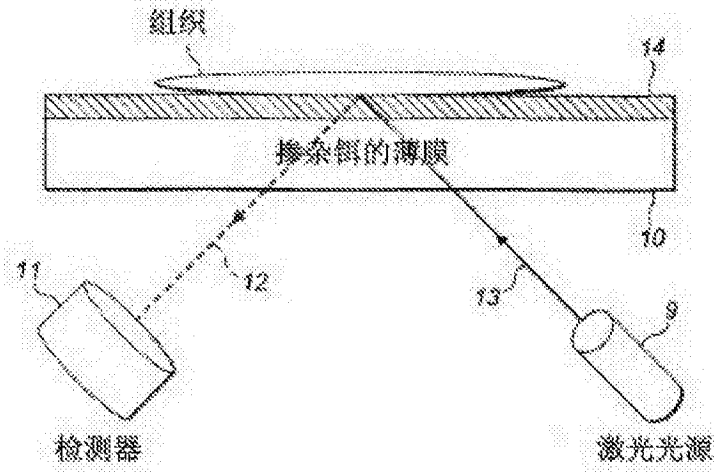


图11

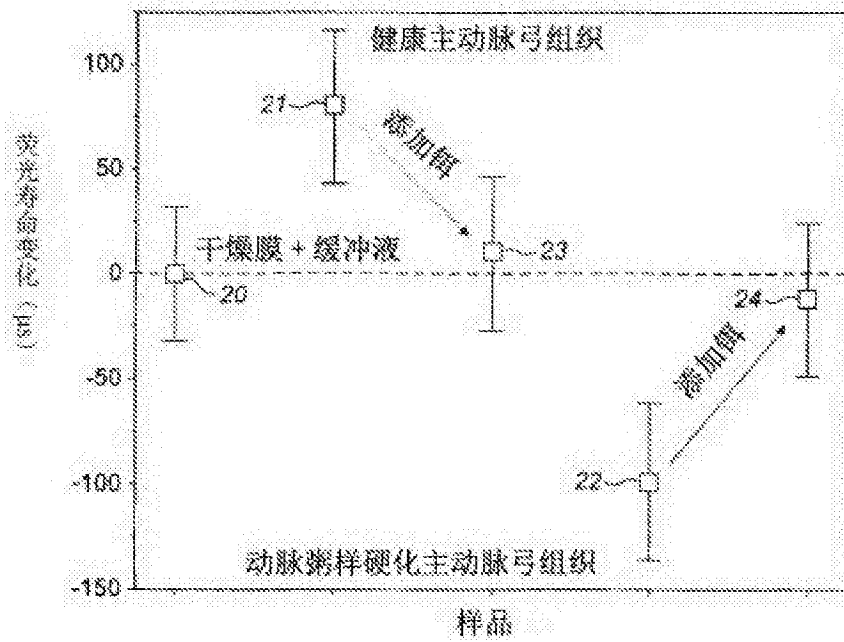


图12

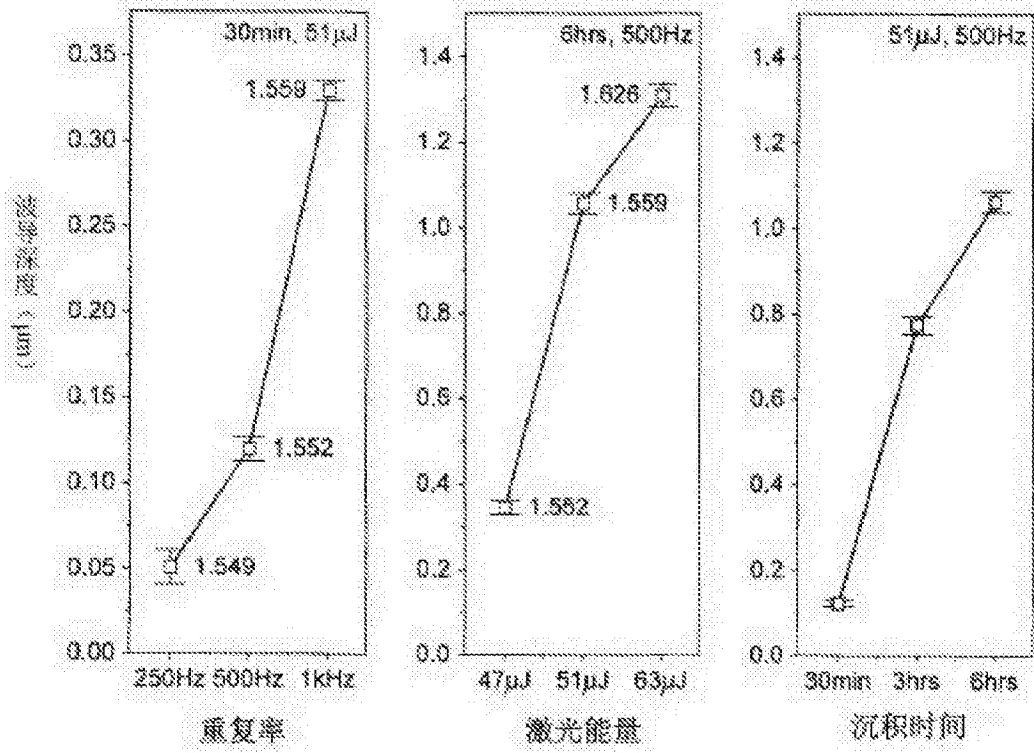


图13