DOI: 10.3724/SP. J. 1096.2010.01538

TiO₂ 纳米多孔薄膜漏模光波导共振传感器研究 小分子的光谱灵敏度

张喆 祁志美*

(中国科学院电子学研究所传感技术国家重点实验室,北京 100190)

摘 要 在玻璃基片上溅射约 50 nm 厚的金膜 在掺有 P123 聚合物的 TiO₂ 胶体溶液中浸渍提拉基片 ,经高 温热处理后获得厚度约为 210 nm 的 TiO₂ 纳米多孔薄膜。以此双层膜为漏模光波导芯片 ,并结合卤钨灯光 源、CCD 光谱仪、棱镜耦合器以及流动测试槽构建了基于 Kretschmann 结构的光谱测量式漏模光波导共振传 感器。以非吸附型蔗糖水溶液为折射率液体 ,测试了传感器的折射率灵敏度。结果表明 ,在给定溶液折射率 范围(1.3330~1.3557)内 漏模光波导共振波长随着折射率的升高而线形增大。以离子型表面活性剂和溴 百里酚蓝为小分子吸附质 ,考察了传感器对小分子吸附的响应特性。结果表明 ,与只有一层金膜的 SPR 传感 器相比 ,多孔薄膜漏模传感器对小分子吸附质的灵敏度大幅提高 ,这由于小分子在 TiO₂ 多孔薄膜导波层内的 大量吸附。

关键词 纳米多孔薄膜;漏模光波导;光谱灵敏度;小分子

1 引 言

表面等离子体共振(SPR) 传感器已成为典型的商业化生化分析工具^[1~4],但常规 SPR 传感器灵敏 度较低,难以准确直接检测分子量小于 200 Da^[1]的小分子。然而许多有毒有害物质都属于小分子物 质,如农药、氰化物、毒品、TNT、三聚氰胺、亚硝酸盐、重金属离子、氨氮及挥发性有机化合物等。因此, 提高 SPR 传感器及其类似装置的灵敏度,以实现小分子的直接检测具有重要意义。本研究从表面电磁 波与物质相互作用的基本原理出发,提出利用纳米多孔薄膜即可提高被测小分子的吸附量,又能将表面 电磁波与被测小分子的作用深度从单分子吸附层厚度扩展至多孔薄膜厚度的特性,提高传感器的灵敏 度,降低传感器的探测极限,使传感器能够对小分子进行直接检测。

纳米多孔材料具有超大比表面积、低密度、低折射率、良好的热力学稳定性、优良的小分子选择性吸 附能力以及良好的可组装性和成膜性等物化特性,已被广泛用于有害气体吸附分离、蛋白质选择性吸 收、环境污染处理、催化材料、催化剂载体等^[5-8]。基于这些特性,纳米多孔材料经常被用于电学式和光 学式生化传感器领域作为敏感层或分子筛层^[9]。本研究采用 TiO₂ 纳米多孔薄膜同时作为导波层和敏 感层,利用 Kretschmann 棱镜耦合结构制备了漏模光波导传感器^[10,11]。结合 CCD 光谱仪对表面活性剂 (CTMAB)和溴百里酚蓝(BTB)等吸附型小分子在多孔薄膜导波层内的吸附特性进行研究。结果表明, 这种纳米多孔漏模光波导传感器不仅对小分子吸附质的探测灵敏度高,而且可用于小分子的吸附动力 学测试。此外,利用纳米多孔漏模光波导传感器对不同浓度的.蔗糖水溶液的折射率进行了测试,实验 表明,此传感器对液体折射率重复性响应较好^[12],探测误差较小。通过实验获取传感器对液体折射率

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

厚度为1 mm 的玻璃片(日本 Matsunami 株式会社,在 633 nm 波长下的折射率为 1.522);角度为 45°/45°/90°的玻璃棱镜(北京北东光电自动化开发公司 在 633 nm 波长下的折率为 1.799); LS-I 型卤

* E-mail: zhimei-qi@ mail. ie. ac. cn

²⁰¹⁰⁻⁰³⁻²⁶ 收稿; 2010-06-14 接受

本文系国家自然科学基金(No. 60978042)、国家重点基础研究发展计划项目(No. 2009CB320300)和中国科学院"百人计划"择优支持项目资助

钨灯、HR4000型 CCD 光谱分析仪(美国 Ocean Optics 公司);多模石英光纤(浙江雷畴科技有限公司); 透镜、线性偏振片(北京大恒光电技术公司);硅橡胶测试槽(南京永润橡塑有限公司);箱式马弗炉(合 肥科晶材料技术有限公司);鼓风干燥箱(北京雅士林环境仪器有限公司);Sol-Gel 拉膜仪(自制);蠕动 泵(保定兰格恒流泵有限公司);数字阿贝折射仪(上海光学仪器研究所)。

蔗糖(分析纯,北京化学试剂公司);表面活性剂(Cetyltrimethylammonium bromide, CTMAB,分子量 364.45 Da,美国 J&K Chemical 公司);溴百里酚蓝(Bromthymol blue, BTB,分子量 624.38 Da,美国 Sigma 公司);二氧化钛悬浊液(日本 TAYCA 株式会社);有机聚合物(Poly(ethylene glycol)-block-poly (propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol),简称 P123,分子量 5800 Da,美国 Aldrich 公司)。实验用 水为去离子水(Milli-Q 纯净水机制备)。

2.2 实验装置

2.2.1 TiO₂ 纳米多孔漏模光波导芯片制备 将玻璃基片清洗干净,然后利用射频溅射镀膜技术在玻 璃基片上依次制备 3 nm 铬膜和 50 nm 金膜,再利用掺有 P123 的 TiO₂ 胶体溶液通过浸渍提拉法在金膜 表面制备一层 TiO₂ 胶体薄膜。从 TiO₂ 胶体溶液提拉出来的玻璃基片置于干燥箱中,在 80 ℃下干燥 5 min ,放入马弗炉中高温分解 P123 形成 TiO₂ 纳米多孔薄膜^[13,14]。高温处理分 3 步:以4.5 ℃/min ,从 室温升至 450 ℃;恒温煅烧过程,在 450 ℃下恒温 240 min;自然冷却至室温,所得样品用于分析和测试。 2.2.2 实验装置搭建 图 1 为自主设计的光谱测量型漏模光波导生化传感器的装置图。首先使光波

导芯片与玻璃棱镜底面紧密接触,然后将测试槽固 定在芯片表面使纳米多孔薄膜暴露在槽内。卤钨灯 发出的多色光穿过多模石英光纤和聚焦透镜及线性 偏振片后变为 TM 偏振的准平行光束(发散角小于 0.005°),然后以图1所示的θ角入射到。进入棱镜 的光束在光波导芯片的玻璃/金膜界面发生全反射, 并借助全反射产生的消逝场在金膜/纳米多孔薄膜 界面激发表面等离子体模或在纳米多孔薄膜内激发 导模。该导模在很短的传播途径中所携带的一部分 能量被金膜吸收,另一部分能量泄漏到玻璃衬底内, 也称为漏模。事实上,表面等离子体模也属漏模。 表面等离子体模的激发会使得全反射光谱在某一波



图 1 基于 Kretschmann 构造的纳米多孔漏模光波导 共振传感器装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of a nanoporous leaky-mode waveguide resonance sensor with Kretschmann configuration

段呈现出一个波谷^[15,16]。从棱镜另一端面输出的全反射光束被透镜聚焦到另一根石英光纤的一端,由 该光纤传输到 CCD 光谱仪中对衰减全反射(ATR)光谱进行测量。本实验使用的光谱仪的波长分辨率 为 0.5 nm,最小时间分辨率为 50 μs,光谱窗口宽 200~1100 nm。光波导输出光被 CCD 光谱仪实时记 录,并传输到计算机处理。

2.2.3 实验方法 所有测试结果均在室温(约 21 ℃)条件下获得,所用溶液样品均由去离子水配制。 用于测定液体折射率的系列蔗糖水溶液的质量百分比浓度分别为 0,0.5%,1%,3%,5%,7%, 10%,12%和 15%,由阿贝折射仪测得的相应溶液的折射率 n 分别为 1.3330,1.3337,1.3345, 1.3371,1.3402,1.3429,1.3476,1.3511和1.3557,与文献[17]接近。用于测定传感器对小分子吸附 质敏感特性的样品有两种离子型 CTMAB 水溶液,其浓度为 0.2,0.4,0.6,0.8,1.0和 1.2 mmol/L; BTB 水溶液,其浓度为 0.1 mmol/L。CTMAB 和 BTB 的表面吸附性能已经在文献[10,18,19]中有所报道。

本实验以空气(即空的样品槽)为参比物,获取在各种水溶液情况下(即样品槽内注满水溶液)的吸收光谱,然后从吸收光谱中准确确定传感器共振吸收峰的位置。为了获得在各种溶液样品下的吸收光谱,首先记录 CCD 光谱仪的背景信号强度谱 *I*_B 测量参比物空气的反射光强度谱 *I*_R 将待测水溶液注入测试槽中再次测量反射光强度谱 *I*_s。相应于溶液样品的吸收光谱可根据式(1)计算得出:

$$A = -\log\left(\frac{I_{\rm S} - I_{\rm B}}{I_{\rm R} - I_{\rm B}}\right) \tag{1}$$

虽然传感器共振吸收峰的位置有时能够从直接测定的反射光强度谱中获得^[20 21],但通过图 2 可知,由 于本研究中共振吸收而导致的反射光强度谱中的波谷普遍较浅,并且强度谱平滑度较低,因此峰位不能 精确确定。而通过式(1)得到的吸收光谱具有良好的平滑度,可对共振峰进行整形和放大,且不改变共

振峰的峰位,因此易于共振峰位置精确确定^[16]。本研究中所有吸收光谱均根据公式(1)获得。按照蔗糖溶液浓度由低到高的顺序完成了传感器对液体折射率灵敏度的测定。在测定传感器对小分子吸附质的响应时,设定 CCD 光谱仪的采样时间间隔为1s, 连续记录反射光强度谱,直至吸附达到平衡。每组 实验结束后,均用去离子水反复清洗样品槽。实验 过程中的多次测试会导致芯片性能下降,故在测试 过程中使用了两片 TiO₂ 纳米多孔薄膜漏模光波导, 1#芯片的 TiO₂ 纳米多孔薄膜厚约 210 nm,2#芯片 的多孔薄膜厚度比1#芯片略大。图2 为相应于空气 气氛的反射光强度谱。



图 2 在不同入射角度下测得的漏膜光波导共振传感 器被去离子水覆盖后的反射光强度谱

Fig. 2 Reflected light intensity spectra at different incident angles (θ) of leaky-mode waveguide resonance sensor covered with deionized water

3 结果与讨论

3.1 TiO₂ 纳米多孔薄膜的横截面形貌

图 3 是采用扫描电子显微镜(SEM) 拍摄的#1 芯片的横截面照片。玻璃基底、金膜以及 TiO_2 纳米

多孔薄膜的各分界面清晰可见。从图 3 估算出金膜 厚度约 50 nm ,TiO₂ 纳米多孔薄膜厚度约为 210 nm。 TiO₂ 纳米多孔薄膜由不规则排列的 TiO₂ 纳米粒子 的聚合体构成 ,薄膜中分散着大量微孔。

3.2 纳米多孔薄膜漏模光波导共振传感器对液体 折射率的灵敏度测定

图 4a 为不同浓度蔗糖溶液的共振吸收光谱。随着溶液折射率的增加,共振峰逐渐红移,这与理论 仿真结果相符。图 4b 为不同折射率下的共振波长 及其线形拟合曲线,二者呈良好的线性关系(R^2 = 0.9899)。 拟 合 曲 线 的 斜 率 值 $\Delta\lambda_R/n_c$ = 2532.1 nm/RIU,表明波长每改变 1 nm 折射率相应 改变 3.9493 × 10⁻⁴ RIU,而本研究所采用的 CCD 光



图 3 利用扫描电子显微镜观测到的纳米 TiO₂ 多孔 薄膜的横截面形貌

Fig. 3 Cross-sectional morphology of nanoporous TiO_2 film observed with SEM

谱仪的波长分辨率为 0.5 nm 据此可知使用该漏模光波导芯片可检测的最低折射率变化为 1.9747 × 10^{-4} RIU。此外 图 4b 的拟合曲线还可用作标准检测线 对 NaCl , KNO₃ 等离子型盐溶液的浓度或折射率进行测定。

3.3 棱镜耦合的漏模光波导共振传感器对 CTAB 和 BTB 小分子的吸附动力学测定

采用阿贝折射仪测定配制的 CTAB 水溶液、BTB 水溶液和去离子水的折射率,结果均为1.3330。 这说明测试槽中的液体从去离子水变为 CTAB 溶液或 BTB 溶液所导致的传感器共振波长的改变不是 来自于溶液体折射率的变化,而是来自于小分子在多孔薄膜内的吸附。

图 5a 中的曲线是测试槽内样品为 CTAB 水溶液时的共振吸收光谱。将 CTAB 溶液注入测试槽后 共振峰红移 随着时间的增加趋于稳定。图 5b 中的离散点为实验数据 ,显示从吸附开始时刻 t = 0 s 到吸 附平衡时刻 t = 580 s ,共振峰从 574.62 nm 移到 586.81 nm ,共移动 12.19 nm; 从 t = 0 s 到 t = 36 s ,共振峰 红移了 9.94 nm。表明对于分子量为 364.45 Da 的小分子 CTAB 而言 ,在样品注入样品槽的很短时间 内 吸附量会迅速达到平衡时的 81.5%。图 5b 中的曲线为根据公式(2) 对实验数据进行拟合的结果。



图 4 (a) 漏膜光波导共振传感器在不同浓度蔗糖溶液下的共振吸收光谱 (b) 共振波长与溶液折射 率的线性关系

Fig. 4 (a) Resonant absorption spectra of leaky-mode waveguide resonance sensor measured with different concentrations of aqueous sucrose solutions ,(b) Resonant wavelengths as a function of refractive index of solution

$$\lambda_{\rm R} = \lambda_0 + \Delta \lambda_{\rm max} (1 - e^{-t/\tau})$$
⁽²⁾

其中 $\lambda_{\rm R}$ 为当前时刻共振波长; λ_0 为吸附初始时刻共振波长 , $\lambda_0 = 574.62$ nm; $\Delta \lambda_{\rm max}$ 为吸附平衡后的 波长最大改变量 $\Delta \lambda_{\rm max} = 12.19$ nm; *t* 为吸附时间; τ 为拟合时间常数 $\tau^{-1} = 11$ s⁻¹。



图 5 (a) 在不同吸附时间测得的漏膜光波导共振传感器在表面活性剂(CTAB) 水溶液中的共振吸 收光谱 (b) 共振波长与吸附时间的关系曲线

Fig. 5 (a) Resonant absorption spectra of leaky-mode waveguide resonance sensor measured at different times after injecting aqueous surfactant solution in chamber ,(b) Resonant wavelengths as a function of absorption time

BTB 水溶液的吸附响应采用同样的分析方法。由于吸附导致的共振峰总位移量为 Δλ = 9.02 nm, 是基于常规裸金 SPR 实验得到的共振峰位移量的 2.4 倍^[10]。原因是 BTB 只能在裸露的金膜表面吸附 单分子层 表面等离子体波与被测物质的作用深度仅为单分子层厚度 ,而 TiO₂ 纳米多孔薄膜具有超大 比表面积 ,使得其与被测物质的结合位点大幅增加 ,在孔内可以吸附多分子层 ,导波光与被测物质的作 用深度扩展至多孔薄膜厚度。依据公式(2) 对实验数据拟合得到拟合曲线 ,其中 λ_0 = 584.56 nm , Δ λ_{max} = 9.02 nm , τ^{-1} = 9.25 s⁻¹。

3.4 TiO,纳米多孔薄膜漏模光波导芯片与常规裸金薄膜 SPR 芯片对于小分子吸附质灵敏度的对比

以上实验结果是采用 TiO₂ 纳米多孔薄膜漏模光波导 1#芯片测得的。为了进一步验证 TiO₂ 纳米多 孔薄膜漏模光波导芯片对于小分子吸附质的检测具有高灵敏度,采用 TiO₂ 纳米多孔薄膜漏模光波导 2#芯片在不同浓度 CTAB 水溶液下测得的传感器共振吸收光谱(图 6a)。当 CTAB 溶液的浓度逐渐增加 时,共振波长随之有规律地移动。图 6b 是溶液浓度与共振波长的线形拟合曲线,拟合曲线的斜率 $\Delta\lambda_{\rm R}/C = 25.49 \text{ nm/(mmol/L)}$,这将作为 TiO₂ 纳米多孔薄膜漏模光波导芯片比常规裸金薄膜 SPR 芯 片对小分子吸附质具有高灵敏度的重要依据。

为了与 TiO₂ 纳米多孔薄膜漏模光波导芯片进行灵敏度对比 采用裸金薄膜 SPR 芯片测量不同浓度





Fig. 6 (a) Resonant absorption spectra of leaky-mode waveguide resonance sensor measured at CTAB adsorption equilibrium with aqueous CTAB solutions of different concentrations (b) Resonant wavelengths as a function of CTAB concentration

CTAB 溶液(图略, θ = 11°)。CTAB 浓度与共振波长的线形拟合曲线为 $\lambda_{\rm R}$ = 12.15*C* + 731.66, *R*² =0.999。拟合曲线的斜率值反映芯片对被测物质浓度变化的灵敏程度。本实验拟合曲线的斜率值 Δ $\lambda_{\rm R}/C$ = 12.15 nm/(mmol/L) 表示浓度每改变 1 mmol/L 共振波长改变 12.15 nm。与 TiO₂ 纳米多孔 薄膜漏模光波导芯片获得的斜率值相比, TiO₂ 纳米多孔薄膜漏模光波导芯片对小分子吸附质的检测灵 敏度约为裸金薄膜 SPR 芯片的 2.1 倍。与 BTB 水溶液的测试结果相近,更加有力地证明了 TiO₂ 纳米 多孔薄膜漏模光波导芯片对小分子吸附质具有高的灵敏度。

4 结 论

本研究采用 Kretschmann 棱镜耦合结构,结合高精度 CCD 光谱仪,测试了 TiO₂ 纳米多孔薄膜漏模 光波导在不同条件下的共振吸收光谱。实验表明,这种漏模光波导的共振吸收峰随着蔗糖溶液浓度的 增大而红移,共振波长与溶液折射率呈良好的线性关系。本研究测试了 TiO₂ 纳米多孔薄膜漏模光波导 对小分子吸附质的光谱灵敏度,并与裸金薄膜 SPR 芯片的测试结果进行了比较。实验结果显示,由于 小分子在 TiO₂ 纳米多孔薄膜内的大量吸附,漏模光波导对小分子探测靶标具有更高的光谱灵敏度。本 工作有力地证明了通过在裸金薄膜 SPR 芯片表面制备纳米多孔薄膜,可有效提高这种表面波器件对小 分子的灵敏度。

References

- 1 Hodnik V , Anderluh G. Sensors , 2009 , 9(3) : 1339 ~ 1354
- 2 Roche P J R , Ng S M , Page K , Goddard N , Narayanaswamy R. Sensor Actuators B , 2008 , 139(1): 97 ~ 103
- 3 Mazumdar S D , Hartmann M , Kämpfer P , Keusgen M. Biosens. Bioelectron. , 2007 , 22(9-10): 2040 ~ 2046
- 4 Zourob M, Mohr S, Brown B J T, Fielden P R, McDonnell M B, Goddard N J. Biosens. Bioelectron., 2005, 21(2): 293 ~ 302
- 5 SU Yan(苏燕), ZHAO Ying(赵颖), CAI Ning(蔡宁), YUAN Cun-Da(远存达), LI Yuan(李媛), JI Wei-Wei(纪伟伟), XIONG Shao-Zhen(熊绍珍). Chinese J. Synthetic Crystals. (人工晶体学报), 2009, 38(4): 856~860
- 6 Mamtimin Mahmut(麦麦提依明・马合木提), Abliz Yimit(阿布力孜・伊米提), Shawket Abliz(肖开提・阿布力孜). Chinese J. Anal. Chem. (分析化学), 2008, 36(10): 1435~1439
- 7 XI Yi-Jia(郗怡佳) . Chinese J. Qinghai Univ. (青海大学学报), 2001, 19(6): 30~35
- 8 WANG Jing-Lin(王璟琳), LIU Guo-Hong(刘国宏), ZHANG Xin-Rong(张新荣). Chinese J. Anal. Chem. (分析化学), 2005, 33(12): 1787~1793
- 9 Jiao Y , Rong G G , Weiss S M. Proc. of SPIE. , 2009 , 7322: 732205
- 10 Qi Z M , Xia S H , Wei M D , Matsuda H , Zhou H S. Appl. Opt. , 2007 , 46(32) : 7963 ~ 7969

11

- 12 WU Ying-Cai(吴英才), FU Yun-Liang(符运良), YUAN Yi-Fang(袁一方). Chinese J. Instrument. (仪器仪表学报), 2005, 26(8): 818~821
- 13 Rong G G , Ryckman J D , Mernaugh R L , Weiss S M. Appl. Phys. Lett. , 2008 , 93(16): 161109
- 14 Melde B J , Johnson B J , Charles P T. Sensors , 2008 , 8(8): 5202 ~ 5228
- 15 Zourob M , Goddard N J. Biosens. Bioelectron. , 2005 , 20 (9): 1718 ~ 1727
- 16 Qi Z M , Honma I , Zhou H S. Appl. Phys. Lett. , 2007 , 90(1): 011102
- 17 Http://www.reichertai.com/files/applications/1039637372.PDF
- 18 LIANG Yan(梁艳), ZHANG Jun-Qi(张军旗), ZHANG Jing-Song(张劲松). Chinese J. Materials Research. (材料研究学报), 2005, 19(1): 23~27
- 19 CHEN Fang(陈方), QI Zhi-Mei(祁志美), XIA Shan-Hong(夏善红). Chinese J. Anal. Chem. (分析化学), 2009, 37(4): 568~572
- 20 Leitz M , Tamachkiarow A , Franke H , Grattan K T V. J. Phys. D : Appl. Phys. , 2002 , 35(1): 55 ~ 60
- 21 Podgorsek R P , Franke H , Caron S , Galarneau P. SPIE. , 1998 , 3491: 777 ~ 782

Study of Spectral Sensitivity to Small Molecule Analytes Using TiO₂ Nanoporous Thin-film Leaky Waveguide Resonance Sensors

ZHANG Zhe, QI Zhi-Mei^{*}

(State Key Laboratory of Transducer Technology, Institute of Electronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract Leaky-mode waveguides were prepared by sputtering a 50-nm gold layer on the glass substrate and then dip-coating on the substrate a 210-nm-thick TiO_2 nanoporous film using the colloidal TiO_2 solution mixed with P123 polymer. By using the waveguide chips combined with a tungsten-halogen lamp, a CCD spectrometer, a prism coupler and a fluidic chamber, spectral interrogated leaky-mode waveguide resonance sensor device with the Kretschmann configuration was constructed. The refractive-index sensitivity of the sensor was measured using aqueous sucrose solution samples. The results show that the resonance wavelength of the leaky-mode waveguide linearly increases with refractive index of the solution ranging from 1.333 to 1.356. The sensor response to small molecule adsorption was investigated by using ionic surfactant and bromthymol blue as adsorbate samples. The results indicate that the nanoporous leaky-mode waveguide resonance sensor is much more sensitive to small molecule adsorption than conventional surface plasmon resonance (SPR) sensor. This high sensitivity results from adsorption of a large amount of small molecules in the nanoporous waveguid-ing layer.

Keywords Nanoporous thin film; Leaky-mode optical waveguide; Spectral sensitivity; Small molecule (Received 26 March 2010; accepted 14 June 2010)