

文章编号 2095-1531(2014)03-0421-07

## TiO<sub>2</sub> 纳米线阵列干涉传感器

- (1. 130012;  
2. 215163;  
3. 250014;  
4. 310027)

**摘要:**开发一种新型 TiO<sub>2</sub> 纳米线阵列干涉传感器。首先,通过水热合成法在 FTO 导电玻璃表面制备了 TiO<sub>2</sub> 纳米线阵列薄膜。然后,以此复合结构作为传感芯片,利用 Kretschmann 棱镜耦合结构,构建了基于 Kretschmann 结构的波长调制型薄膜干涉传感器。最后,以氯化钠水溶液为待测液体介质研究了该传感器对环境介质折射率的灵敏性能。结果表明:该传感器对 1.333 5~1.360 4 范围内的折射率有很好的响应。TM 模式下,在 0~3% 与 3~15% 浓度范围内,氯化钠浓度与该传感器的反射光强度分别呈现了良好的线性关系。TE 模式下,在 0~3% 浓度范围内,氯化钠浓度与吸收强度存在良好的线性关系,而波长基本不变;而在 3~15% 浓度范围内,随着氯化钠浓度的增加,波长逐渐红移,氯化钠浓度与波长也具有良好的线性关系。

**关键词:**薄膜干涉传感器;TiO<sub>2</sub> 纳米线;Kretschmann 结构;折射率

**中图分类号:** TN252; TN29 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/CO.20140703.0421

## TiO<sub>2</sub> nanowire array based interferometric sensor

YANG Yang<sup>1</sup>, HE Hao<sup>2</sup>, LI Qiu-shun<sup>3\*</sup>, SHI Jian-guo<sup>3</sup>, LI Ming-Yu<sup>4</sup>, DONG Wen-fei<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China;

2. Suzhou Institute of Biomedical Engineering and Technology, Chinese Academy of Sciences, Suzhou, 215163, China;

3. Key Biosensor Laboratory of Shandong Province, Biology Institute of Shandong Academy of Sciences, Jinan 250014, China;

4. State Key Laboratory of Modern Optical Instrument, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

\* Corresponding author, E-mail: lishun1688@126.com

**Abstract:** In this work, a new TiO<sub>2</sub> nanowire array based interferometric sensor had been developed. At first, TiO<sub>2</sub> nanowire array films were prepared on the surface of conductive FTO glass through hydrothermal synthesis method. Then, a new type of interferometric film sensor based on wavelength modulation was constructed by utilizing the compound structure FTO glass with TiO<sub>2</sub> nanowire array thin film as the sensing chip and making use of the typical Kretschmann prism coupling structure. Finally, the response performance of the interfero-

收稿日期:2013-12-16;修订日期:2014-02-18

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 91123029, No. 61340032, No. 50902128);国家高技术研究发展计划(863计划)资助项目(No. 2012AA063302);山东省自然科学基金资助项目(No. ZR2012CM029)

metric sensor to ambient refractive index was displayed by employing sodium chloride aqueous solution as the measured liquid media. The results show that the sensor has a preferable response to refractive index over the range of 1.333 5 ~ 1.360 4. In the case of TM mode, there is a good linear relationship between reflectometric light intensity and NaCl concentration in the range of 0% to 3% and 3% to 15% quality percentage, respectively. For TE mode, within the range of 0 to 3% NaCl concentration, it shows a negative linear relationship between NaCl concentration and the absorption intensity while the resonant wavelength is basically unchanged; within the range of 3 to 15% NaCl concentration, with the increase of NaCl concentration, the resonant wavelength is gradually red shifted and it exhibits a positive linear relationship between NaCl concentration and resonant wavelength.

**Key words:** interferometric sensor; TiO<sub>2</sub> nanowire; Kretschmann structure; refractive index

## 1 引言

近年来,随着表面等离子体共振(Surface plasmon resonance, SPR)传感器研制技术的成熟,SPR传感技术已成为生化物质检测中最常用的手段之一<sup>[1-2]</sup>。由于其对纳米尺寸变化的折射率灵敏性<sup>[3]</sup>,已在环境监测、临床诊断、疾病控制、药物筛选、食品安全以及国防安全等诸多领域发挥了重要作用,被广泛用于生物大分子<sup>[4-8]</sup>及有毒小分子<sup>[9-10]</sup>等物质的检测。尤其是近几年,将SPR传感技术与漏模光波导技术结合,通过利用在裸金芯片表面制备多孔材料的方式,使得SPR传感技术在实现高灵敏性地检测小分子物质方面不断取得新的进展<sup>[11-12]</sup>,进一步拓宽了SPR传感器的应用范围。但是在利用SPR传感器检测被分析物的过程中,通常必须使用镀有特定厚度的金膜芯片,而要制备精确厚度的金膜,需要昂贵的溅射仪器设备及金靶,因此,SPR传感器存在芯片制作条件苛刻、检测成本较高等一些不利因素,这在一定程度上限制了它的普及。如何开发新型低成本、高灵敏、可替代SPR的传感器是未来发展的一个主要方向。

二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)是一种重要的半导体材料,因其具有优良的气敏、光学、介电、光催化和自清洁等光电性质,以及化学性质稳定性好、耐光腐蚀、耐酸碱腐蚀、廉价、无毒、易加工成型、原材料非常便宜等优点,近几十年来受到国内外科学家的普遍重视并成为研究热点,被广泛地用作光催化剂、太阳能电池材料、半导体纳米器件等<sup>[13]</sup>。

本文利用TiO<sub>2</sub>的优良特性,从薄膜干涉基本原理出发,提出了TiO<sub>2</sub>薄膜干涉传感器的构思。通过在玻璃表面生长TiO<sub>2</sub>纳米线,以此复合结构作为传感芯片,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一种新型传感器—基于Kretschmann结构的波长调制型薄膜波导干涉传感器。通过测量一系列不同浓度的氯化钠(NaCl)溶液,验证了该传感器具有对折射率敏感的性能。结果表明,这种薄膜干涉传感器对溶液折射率的变化具有很高的灵敏度,并具有良好的重复性能。相比金膜芯片,这种纳米线阵列芯片制备条件简易,不需昂贵的仪器设备,不需高度洁净的厂房设施,也无须使用贵金属,简化了传感芯片的制作工艺,大大降低了检测的成本。因此,这种传感器在食品安全、环境监测、医学检验等领域具有广阔的应用前景,有望能被大规模推广应用,成为一种更加普及的生化分析仪。

## 2 实验

### 2.1 试剂与仪器

F掺杂SnO<sub>2</sub>(FTO)导电玻璃,去离子水,盐酸(37%,北京化学试剂厂),钛酸丁酯(97%,奥德里奇),无水乙醇(分析纯,北京化工厂),丙酮(北京化工厂);阿贝折射仪(2WAJ,上海申光仪器仪表有限公司),表面等离子体共振(SPR)分析仪,扫描电镜SEM(日本JSM 7500F, JEOL, Tokyo),所用溶液样品均用去离子水配制。

### 2.2 实验过程

首先用去离子水、盐酸、钛酸丁酯在FTO导

电玻璃表面制备 TiO<sub>2</sub> 纳米线阵列,然后将表面 TiO<sub>2</sub> 纳米线阵列薄膜的玻璃芯片依次用丙酮、异丙醇、乙醇、去离子水冲洗,随后将其用氮气吹干,接着用耦合液(上海研域生物科技有限公司)将其与棱镜底面密接,使其固定于玻璃三棱镜上,注意要使 FTO 导电玻璃表面的纳米线阵列薄膜向外暴露在测试槽内。用流动注射装置加入不同浓度的 NaCl 溶液,同步用 HR4000 型 CCD 光谱分析仪(美国 Ocean Optics 公司)实时记录相应的光谱数据。同步用阿贝折射仪测得其折射率。为了避免温度带来的交叉影响,测试环境室温为(25 ± 0.1) °C。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 TiO<sub>2</sub> 纳米线阵列薄膜干涉传感器

图 1 为 TiO<sub>2</sub> 纳米线阵列薄膜干涉传感器检测装置系统及原理示意图。它主要由 LS-1 卤钨灯(美国 Ocean Optics 公司)、可见光波段光谱分析仪(美国 Ocean Optics 公司)、45°/45°/90°玻璃棱镜(北京北京光电自动化开发公司)、透镜、线性偏振片(北京大恒光电技术公司)、多模石英光纤(浙江雷畴科技有限公司)、硅橡胶测试槽(南京永润橡塑有限公司)、流动注射装置(保定兰格恒流泵有限公司)等构成。

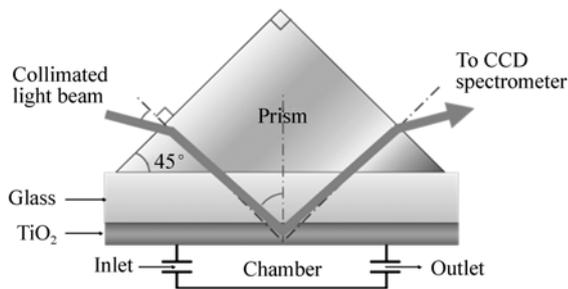


图 1 基于 Kretschmann 结构纳米线阵列薄膜干涉传感器

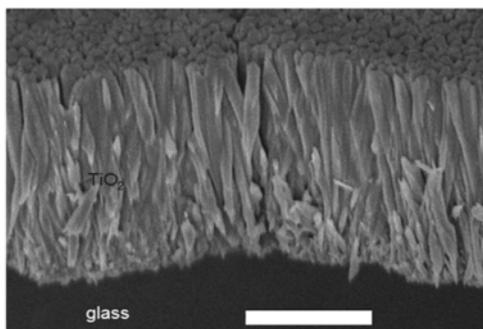
Fig. 1 Schematic diagram of TiO<sub>2</sub> nanowire array interferometric sensor based on Kretschmann structure

卤钨灯光源发出的多色光的连续光谱穿过多模石英光纤、聚焦透镜和线性偏振片后,成为 p-偏振的平行光束。然后该平行光束以一定角度入

射到三棱镜,进入到棱镜的光线一部分在 FTO 玻璃芯片和 TiO<sub>2</sub> 纳米线阵列薄膜界面发生反射,一部分折射进 TiO<sub>2</sub> 纳米线阵列薄膜内发生多次反射。当两束反射光的频率一样,振动方向一样,相位差恒定时,返回的两列反射光束在焦点处相叠加会发生干涉耦合,使得全反射光谱在某一波段呈现出波谷。随着在纳米线缝隙中填充液体介质折射率的改变或分子吸附的不同,干涉条纹发生相应的变化,对应的反射光谱中波谷位置会发生变化,从而通过监测波谷位置达到传感的目的。从棱镜另一端面输出的反射光,经 FTO 玻璃芯片、TiO<sub>2</sub> 纳米线阵列薄膜干涉耦合后,干涉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 光谱仪中对干涉光束光谱进行测量。

#### 3.2 TiO<sub>2</sub> 纳米线阵列的形貌

图 2 是采用 SEM 拍摄的 TiO<sub>2</sub> 纳米线阵列的



(a) 截面图,标尺为 1 μm  
(a) Transversal section, scale bar: 1 μm



图 2 TiO<sub>2</sub> 纳米线阵列的 SEM 图片

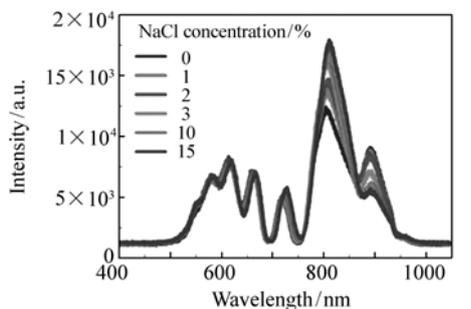
Fig. 2 SEM images of TiO<sub>2</sub> nanowire array

形貌照片,图 2(a)为垂直视角拍摄,图 2(b)为其截面图像。截面照片很好地展示出了 TiO<sub>2</sub> 纳米线阵列的纵向结构,从图 2 可以看到,TiO<sub>2</sub> 纳米线

阵列由不规则的棒状纳米线组成,直径约为 100 nm,均一度良好,结构中分散着大量可供折射率溶液填充的空间。

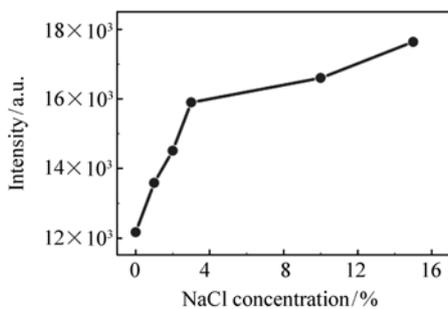
### 3.3 TiO<sub>2</sub> 纳米线阵列薄膜干涉传感器对液体折射率灵敏度的测试

为了探索 TiO<sub>2</sub> 纳米线阵列薄膜干涉传感器对折射率的灵敏性,使用 5 种不同浓度的 NaCl 水溶液作为测试样品,其质量百分比浓度依次为 0, 1%, 2%, 3%, 10%, 15%。用阿贝折射仪测得这 5 种溶液的折射率分别为 1.333 3, 1.333 5, 1.336 0, 1.338 2, 1.340 0, 1.351 0, 1.360 4。



(a) TiO<sub>2</sub> 纳米线阵列干涉传感器对不同浓度的 NaCl 溶液的响应光谱

(a) Reflectometric interference spectra of TiO<sub>2</sub> nanowire array based interferometric sensor to NaCl solution with different concentration



(b) NaCl 浓度与反射光强度的关系

(b) Relations between NaCl concentration and reflectometric light intensity

图 3 TM 模式下, TiO<sub>2</sub> 纳米线阵列干涉传感器对不同浓度的 NaCl 溶液的响应光谱; NaCl 浓度与反射光强度的关系

Fig. 3 Under the condition of TM mode, the reflectometric interference spectra of TiO<sub>2</sub> nanowire array based interferometric sensor to NaCl solution with different concentration; the relations between NaCl concentration and reflectometric light intensity

图 3(a) 显示了 TM 模式下(偏振角 270°) TiO<sub>2</sub> 纳米线阵列干涉传感器对不同浓度的 NaCl 溶液的响应光谱。从图 3(a) 可以看出,干涉光谱中有多个反射峰,但只有在 804 ~ 812 nm 波段的谐振峰对不同浓度的 NaCl 溶液有较大的区分能力,因此,用此波段的光谱来考察 TiO<sub>2</sub> 纳米线阵列干涉传感器对折射率的响应。可以看到,在此波段内,随着 NaCl 浓度的增加,谐振波长逐渐红移,但变化幅度比较小,而反射光强度逐渐增加,增加的程度较大,能更容易清晰地判断不同浓度的 NaCl 溶液。NaCl 浓度与反射光强度的关系进一步清晰地给出,从图 3(b) 可以看出,其线性相关性可以分成两段,即在 0 ~ 3% 浓度范围内与 3 ~ 15% 浓度范围内 NaCl 浓度与反射光强度分别呈现良好的线性关系。

众所周知,SPR 是入射光的 p 偏振电磁波(TM 波)与金属产生的表面等离子体波共同作用的结果,在 s 偏振波(TE 波)模式下,无法激励起表面等离子体,没有 SPR 谐振峰。与 SPR 效应明显不同的是, TiO<sub>2</sub> 纳米线阵列干涉传感器在 TE 模式下(偏振角 180°)对不同浓度的 NaCl 溶液也呈现了良好的响应,如图 4 所示。

从图 4(a) 可以看出,TE 模式下的干涉传感器光谱有多个谐振峰,但是对不同浓度的 NaCl 溶液区分能力都不明显。为了清晰地观察不同浓度的 NaCl 溶液,根据前期工作的研究结果,采用公式(1)对反射谱处理使之变成吸收谱。

$$A(\lambda) = -\log\left[\frac{I_S(\lambda) - I_B(\lambda)}{I_R(\lambda) - I_B(\lambda)}\right], \quad (1)$$

式中,  $I_B(\lambda)$  代表光谱仪的背景信号,  $I_R(\lambda)$  和  $I_S(\lambda)$  是在测试槽中分别为空气和溶液样品条件下测得的反射光强度谱。图 4(b) 显示了 TE 模式下干涉传感器对 NaCl 溶液的吸收光谱。从图 4(b) 可以看出,吸收谱可以更加准确地区分不同浓度的 NaCl 溶液。尤其是在 800 ~ 850 nm, 区分能力最大,图 4(c) 显示了在此波段内,吸收强度、波长与浓度的关系。从图 4(c) 可以看出,在 0 ~ 3% 浓度范围内, NaCl 浓度与吸收强度呈现良好的线性关系,而波长基本不变;而在 3 ~ 15% 浓度范围内,随着 NaCl 浓度的增加,波长逐渐红移, NaCl 浓度与波长成呈现良好的线性关系。

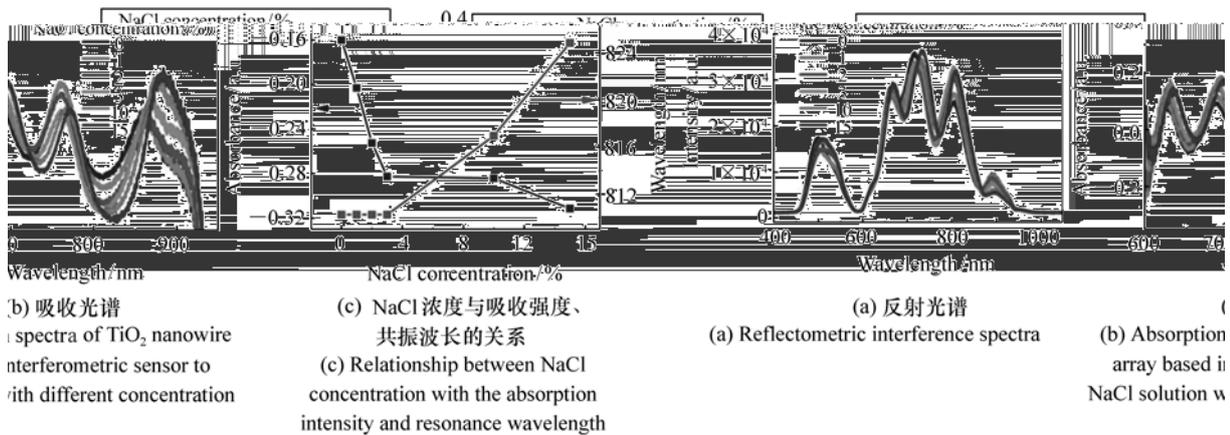


图4 TE 模式下, TiO<sub>2</sub> 纳米线阵列干涉传感器对不同浓度的 NaCl 溶液响应反射光谱; 吸收光谱; NaCl 浓度与吸收强度、共振波长的关系

Fig. 4 Under the condition of TE mode, reflectometric interference spectra and absorption spectra of TiO<sub>2</sub> nanowire array based interferometric sensor to NaCl solution with different concentration; the relationship between NaCl concentration with the absorption intensity and resonance wavelength

由于 NaCl 溶液的折射率与其浓度呈线性关系, 因此上述结果表明, TiO<sub>2</sub> 纳米线阵列干涉传感器在 TM、TE 模式下均能对折射率有很好的响应。如同 SPR 芯片中金属膜的厚度会对 SPR 效应的效果有重要影响, TiO<sub>2</sub> 纳米线的直径、长度、密度、孔隙率等都会影响干涉传感器对折射率的响应。在后续研究中, 我们将从理论与实验上对这些参数进行优化, 寻找出干涉传感器对折射率传感的最佳条件。

#### 4 结 论

本文利用薄膜干涉原理, 将 Kretschmann 棱镜结构与 TiO<sub>2</sub> 纳米线结合构筑了一种新型传感器—TiO<sub>2</sub> 纳米线阵列薄膜干涉传感器, 并通过测量不同浓度的 NaCl 溶液考察了该传感器对折射

率的灵敏性。实验结果表明, 在 TM 模式与 TE 模式下的干涉传感器的干涉反射光谱均包含有多个谐振峰。在 TM 模式下, 在 0 ~ 3% 与 3 ~ 15% 浓度范围内 NaCl 浓度与该传感器的反射光强度分别呈现良好的线性关系。在 TE 模式下, 在 0 ~ 3% 浓度范围内, NaCl 浓度与吸收强度呈现良好的线性关系, 而波长基本不变 ;

- J. Chinese Universities*, 2012, 33(2):251-256. (in Chinese)
- [2] 张以亮,汪建斌,黄晓亮,等. 聚合物波导型表面等离子体共振传感器的特性研究[J]. 发光学报, 2013, 34(7):948-951.  
ZHANG Y L, WANG J B, HUANG X L, *et al.*. Characteristics of SPR sensor based on polymer waveguide[J]. *Chinese J Luminescence*, 2013, 34(7):948-951. (in Chinese)
- [3] 王二伟,鱼卫星,王成,等. 用表面等离子体共振传感器检测纳米间距[J]. 中国光学, 2013, 6(2):259-266.  
WANG E W, YU W X, WANG CH, *et al.*. Nanogap measurement by using surface plasmon resonance sensor[J]. *Chinese Optics*, 2013, 6(2):259-266. (in Chinese)
- [4] CHINOWSKY T M, SOELBERG S D, BAKER P, *et al.*. Portable 24-analyte surface plasmon resonance instruments for rapid, versatile biodetection[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2007, 22(9):2268-2275.
- [5] 刘霞,李蓉卓,李蕾,等. 纳米金标记抗体增强 SPR 检测大肠杆菌 O157:H7 的研究[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(6):1333-1338.  
LIU X, LI R Z, LI L, *et al.*. Immunoanalysis of E. coli O157:H7 based on Au nanoparticles labelling antibody using SPR biosensor[J]. *Chemical J. Chinese Universities*, 2013, 34(6):1333-1338. (in Chinese)
- [6] YU Y J, ZHOU Y, LI Q S, *et al.*. In situ molecular self-assembly and sensitive label-free detection of streptavidin via a wavelength interrogated surface plasmon resonance sensor[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2013, 29(6):1219-1224. (in Chinese)
- [7] DUTRA R F, RENATA K M, VALDINETE L D S, *et al.*. Surface plasmon resonance immunosensor for human cardiac troponin T based on self-assembled monolayer[J]. *J. Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2007, 43(5):1744-1750.
- [8] LI Y, XIA L, ZHAO L. Recent developments and applications of surface plasmon resonance biosensors for the detection of mycotoxins in foodstuffs[J]. *Food Chemistry*, 2012, 132(3):1549-1554.
- [9] ZHANG Y, WEI J, MENG C Y, *et al.*. Detection of penicillin via surface plasmon resonance biosensor[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2012, 28(5):792-796.
- [10] LI Q, HE H, WANG J, *et al.*. Label-free detection of biotin using nanoporous TiO<sub>2</sub>/DNA thin-film coated wavelength interrogated surface plasmon resonance sensors[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2014, 30(1):157-162.
- [11] ZHANG Z, LU D F, QI Z M. Application of porous TiO<sub>2</sub> thin films as wavelength-interrogated waveguide resonance sensors for bio/chemical detection[J]. *J. Physical Chemistry C*, 2012, 116(5):3342-3348.
- [12] ZHANG Z, LU D F, LIU Q, *et al.*. Wavelength-interrogated surface plasmon resonance sensor with mesoporous-silica-film-enhanced sensitivity to small molecules[J]. *Analyst*, 2012, 137(20):4822-4828.
- [13] 李冬冬,余江波,王丽莉,等. 二氧化钛负载光纤型光催化反应器的研究进展[J]. 中国光学, 2013, 4:513-520.  
LI D D, SHE J B, WANG L L, *et al.*. Research progress in fiber typed photocatalytic reactor with titanium dioxide loading [J]. *Chinese Optics*, 2013, 6(4):513-520. (in Chinese)
- [14] DONATI SILVANO, 王昭, 禹延光. 用于光电仪器和相关测量的自混合干涉技术(特邀)[J]. 中国光学, 2012, 5(2):93-115.  
DONATI S, WANG Z, YU Y G. Self-mixing interferometry used for instrumentations and measurements (invited) [J]. *Chinese Optics*, 2012, 5(2):93-115. (in Chinese)
- [15] 孟想,杨蕊竹,刘东旭,等. 紫外固化型聚合物水凝胶的周期图案形成及其调控[J]. 中国光学, 2012, 5(4):436-443.  
MENG X, YANG R ZH, LIU D X, *et al.*. Formation and adjustment of cycle pattern of UV-curable polymeric hydrogel [J]. *Chinese Optics*, 2012, 5(4):436-443. (in Chinese)

## 作者简介:



杨洋(1987—),男,吉林四平人,硕士,2010年于吉林大学获得学士学位,主要从事光波导传感器等方面的研究。E-mail:yy279430793@163.com



史建国(1960—),男,山东济南人,博士,研究员,1983年、1988年于山东师范大学分别获得学士、硕士学位,2006年于山东大学获得博士学位,主要从事生物制造与生物传感器等方面的研究。E-mail:shijg1999@163.com



何皓(1992—),男,安徽安庆人,硕士,2012年于中国科技大学获得学士学位,主要从事生物传感器等方面的研究。E-mail:281513350@qq.com



李明宇(1978—),男,吉林长春人,博士,副教授,博士生导师,2001年、2006年于浙江大学分别获得学士、博士学位,主要从事集成光学传感器方面的研究。E-mail:limy@zju.edu.cn



李秋顺(1969—),男,山东济南人,博士,2009年于吉林大学获得博士学位,主要从事纳米材料合成、光电生化分析等方面的研究。E-mail:lishun1688@126.com



董文飞(1975—),男,吉林长春人,博士,研究员,博士生导师,1996年于浙江大学获得学士学位,1999年于中国科学院长春应用化学研究所获得硕士学位,2004年于德国马普研究所获得博士学位,主要从事生物纳米材料光子学等方面的研究。E-mail:wenfeidong@126.com