

# 二维 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 纳米薄层用于超灵敏 等离子体生化传感的研究

陆彩燕<sup>1</sup>, 李勇萍<sup>1</sup>, 袁玉峰<sup>2\*\*</sup>, 刘军贤<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>广西师范大学物理科学与技术学院, 广西 桂林 541004;

<sup>2</sup>深圳大学物理与光电工程学院, 广东 深圳 518061

**摘要** 构建了一种新型表面等离子体共振杂化结构: 单层石墨烯/少层  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene/银膜, 采用传输矩阵法验证了二维材料  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 用于超灵敏表面等离子体共振传感的可行性。通过优化等离子体银膜厚度和  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 层数, 该等离子体杂化结构的光子吸收和能量损耗达到有效平衡。理论计算结果表明, 当入射光波为 632.8 nm 时, 单层石墨烯/3 层  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene/35 nm 银膜的最优配置传感结构能够产生一个趋近于零的光学反射率 ( $3.48 \times 10^{-9}$ )。当传感界面发生 0.0012 RIU 的微弱折射率变化时, 可实现  $110.55^\circ$  的最大相位差响应, 进而获得高达  $9.21 \times 10^4 (^\circ)/\text{RIU}$  的相位探测灵敏度。相比于传统的基于角度调制的传感结构, 该等离子体传感结构能够提高 4 个数量级的增强因子。因此, 所构建的新型表面等离子体共振杂化结构在超灵敏生化传感领域有良好的应用前景。

**关键词** 材料; 表面等离子体共振; 相位调制; 超灵敏生化传感

中图分类号 O433.4

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP57.091601

## Ultrasensitive Biochemical Detection by Employing Two-Dimensional $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene Nanosheets

Lu Caiyan<sup>1</sup>, Li Yongping<sup>1</sup>, Yuan Yufeng<sup>2\*\*</sup>, Liu Junxian<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> College of Physical Science and Technology, Guangxi Normal University, Guilin, Guangxi 541004, China;

<sup>2</sup> College of Physics and Optoelectronic Engineering, Shenzhen University, Shenzhen, Guangdong 518061, China

**Abstract** This study proposes a graphene monolayer/few layered  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene/silver film as a new plasmonic hybrid nanostructure. The feasibility of two-dimensional  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene in the ultrasensitive detection of surface plasmon resonance (SPR) was confirmed using the transfer matrix method. Calculation results show that both the photon absorption and energy loss are balanced by optimizing the thickness of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene and the silver film. In addition, under an excitation wavelength of 632.8 nm, the optimal sensing configuration is monolayer graphene/3-layered  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene/35-nm silver film, which can produce an ultralow (approaching zero) SPR reflectivity ( $3.48 \times 10^{-9}$ ). For a minute variation in the refractive index (as small as 0.0012 RIU), the proposed configuration can produce a differential phase response up to  $110.55^\circ$  and provide a phase detection sensitivity as high as  $9.21 \times 10^4 (^\circ)/\text{RIU}$ . In comparison with the conventional sensing configuration with angular modulation, the proposed configuration can provide an enhancement factor that is four orders of magnitude higher. Therefore, our proposed configuration has potential application in ultrasensitive biochemical detection.

**Key words** materials; surface plasmon resonance; phase modulation; ultrasensitive biochemical detection

**OCIS codes** 160.4236; 240.6680; 250.5403; 280.4788

收稿日期: 2019-07-03; 修回日期: 2019-08-02; 录用日期: 2019-09-12

基金项目: 国家自然科学基金(61605121)、深圳市科技创新计划自由探索项目(JCYJ20170302142902581)

\* E-mail: jxliu@mailbox.gxnu.edu.cn; \*\* E-mail: yfyuan@szu.edu.cn

# 1 引言

超薄二维纳米材料是一种具有层状结构的新兴材料,且其层状结构的横、纵向尺寸均大于 100 nm,但是其厚度接近于单层或几层原子厚度<sup>[1-2]</sup>。自 2004 年石墨烯薄层被发现以来,各种二维材料(如氧化石墨烯、过渡金属硫化物、氮化硼以及磷烯等)不断涌现<sup>[3-7]</sup>。由于二维空间的电子约束效应,二维材料薄层能够产生意想不到的物理、化学、电子以及等离子体特性。2014 年,MXenes 作为石墨烯的类似物加入二维材料的大家庭,引起了科研工作者的广泛关注<sup>[8]</sup>。需要指出的是,MXenes 不是一种具体的二维材料,而是二维过渡金属碳化物、碳氮化物或硫化物的总称。MXenes 主要是由 MAX 相陶瓷选择性地刻蚀 A 元素而得到的一种二维材料。其中,MAX 相陶瓷是一种三元结构,具有一个通式,即  $M_{n-1}AX_n$ ,其中 M 代表过渡金属元素,A 代表第三或第四主族元素,X 代表 C 或 N 元素, $n=1,2,3$ 。更重要的是,MXenes 不仅具有优异的吸附性能,还具有较大的比表面积,在生物传感领域具有良好的应用前景<sup>[9]</sup>。目前,在众多 MXenes 材料中,研究最为广泛的是  $Ti_3C_2T_x$  MXene(T 表示表面端基,如 -O、-OH、-F 等)<sup>[10-11]</sup>。有趣的是, $Ti_3C_2T_x$  MXene 不仅具有明显的表面等离子体共振 (SPR) 特性,而且其表面拥有的丰富官能团使其具有很强的亲水性<sup>[12]</sup>,这为开发新型传感器件提供了有力的保证。最近,Liu 等<sup>[13]</sup>利用  $Ti_3C_2T_x$  MXene 薄膜构建了一种能够探测亚硝酸盐的电化学传感界面,研究表明,该传感界面不但具有良好的线性传感区间 (0.5~11800  $\mu\text{mol/L}$ ),而且提供了 0.12  $\mu\text{mol/L}$  的检测限。

作为一种经典的光学测定手段,SPR 传感技术已在非标记目标分子定量分析方面得到广泛应用<sup>[14-15]</sup>。SPR 的工作机制为利用存在于金属界面的表面等离子体激元波探测目标分子与传感界面的吸附行为。具体来说,传感界面吸附目标分子后,其界面的局部折射率就会发生微弱变化,而表面等离子体激元波信号对环境的局部变化较为敏感<sup>[16-18]</sup>。因此,通过监控表面等离子体激元波的变化可以估算出目标分子的含量。近年来,许多新兴二维材料薄层已被广泛用于增强 SPR 传感器件的探测灵敏度,如石墨烯、二硫化钼、黑磷以及铋烯等<sup>[19-21]</sup>。

基于二维材料  $Ti_3C_2T_x$  MXene 的特性,本文构建了一种新型的相位调制 SPR 杂化结构:单层石墨

烯/少层  $Ti_3C_2T_x$ /银膜等离子体共振杂化结构。利用菲涅耳公式和传输矩阵法研究并论证了二维材料  $Ti_3C_2T_x$  MXene 薄层用于超灵敏生化传感的可行性。相关理论研究结果表明,当激发波长为 632.8 nm,入射角度为 65.27°,等离子体银膜厚度为 35 nm, $Ti_3C_2T_x$  厚度为 3 层,石墨烯厚度为单层时,该传感结构能够产生一个超低的光学反射率 ( $3.48 \times 10^{-9}$ ),说明此时入射光子几乎完全被吸收。对于外界折射率的微弱变化 0.0012 RIU,本文构建的传感结构能够产生 110.55° 的相位差,从而可以提供高达  $9.21 \times 10^4$  (°)/RIU 的相位探测灵敏度。相比于传统的基于角度调制的传感结构,该等离子体传感结构能够提高 4 个数量级的增强因子。

## 2 理论方法和模型构建

如图 1 所示,构建的 SPR 传感器主要由光学耦合棱镜、等离子体银膜或金膜、 $Ti_3C_2T_x$  MXene 薄层、单层石墨烯组成。众所周知,只有 p-偏振光才能激发金属薄膜的等离子体共振效应,因此,本研究采用经典的 Kretschmann 模型来激发该等离子体传感器件的 SPR 信号。设定该器件的各层堆积材料为光学各向同性,且无磁性,其中单层石墨烯主要作为吸附位点,通过  $\pi$ - $\pi$  堆积力捕获芳香族生化分析物(例如 DNA 分子,它是一种重要的芳香族生物分子,主要含有嘌呤和嘧啶等芳香族官能团),进而提高吸附效率。传统的 SPR 传感结构采用的是角度调制方式,然而,本研究采用灵敏度更高的相位调制模式来验证二维材料  $Ti_3C_2T_x$  MXene 薄层用于超灵敏生化传感的可行性。一般来说,等离子体器件的传感性能与激发波长、棱镜材质、等离子金属薄膜材料以及二维材料的介电常数密切相关。为了得到最佳的探测灵敏度,本文系统地研究和优化了不同激发波长(532, 632.8, 785, 980, 1550 nm)、不同棱镜材质(SF11, BAF10, BAK1, BK7)、不同金属薄膜(Ag 或 Au)以及不同  $Ti_3C_2T_x$  MXene 厚度(0~5 层)对该传感器件探测灵敏度的影响。对于相位调制的 SPR 信号测量模式,本研究引入了两束光,一束是 p-偏振光,主要用于激发该器件的 SPR 信号;另一束是 s-偏振光,作为参比信号,降低背景噪声。在 p-偏振光和 s-偏振光的分量发生干涉的前提下,两者的相位差可以反映传感界面折射率的变化。

对于该传感器件的每层堆积材料,其光学折射率的计算公式如下所述。首先,对于材质为 SF11

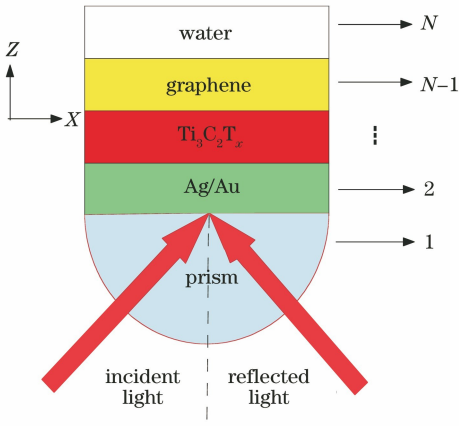


图 1 基于二维  $Ti_3C_2T_x$  MXene 纳米层增强的 SPR 传感器示意图

Fig. 1 Schematic of SPR sensor enhanced by two-dimensional  $Ti_3C_2T_x$  MXene nanosheet

的光学棱镜,其折射率可表示为<sup>[22]</sup>

$$n_1^2 - 1 = \frac{1.73759695\lambda^2}{\lambda^2 - 0.013188707} + \frac{0.313747346\lambda^2}{\lambda^2 - 0.0623068142} + \frac{1.89878101\lambda^2}{\lambda^2 - 155.23629}, \quad (1)$$

式中: $\lambda$  为入射光波长。对于材质为 BAF10 的光学棱镜,其折射率的计算公式为<sup>[22]</sup>

$$n_2^2 - 1 = \frac{1.5851495\lambda^2}{\lambda^2 - 0.00926681282} + \frac{0.0143559385\lambda^2}{\lambda^2 - 0.0424489805} + \frac{1.08521269\lambda^2}{\lambda^2 - 105.613573}。 \quad (2)$$

同理,光学棱镜 BAK1 和 BK7 的折射率的计算公式<sup>[22]</sup>分别为

表 1 SF11、BAF10、BAK1、BK7 和金膜、银膜的折射率

Table 1 Refractive indexes of SF11, BAF10, BAK1, BK7, gold film, and silver film

$\lambda$ /nm	Refractive index					
	Au	Ag	SF11	BAF10	BAK1	BK7
532	0.5438+2.2309i	0.0540+3.4290i	1.7948	1.6747	1.5758	1.5195
632.8	1.7231+4.7557i	0.0563+4.2760i	1.7786	1.6671	1.5704	1.5151
785	0.1489+4.7830i	0.0345+5.4581i	1.7655	1.6605	1.5657	1.5111
980	0.2178+6.3201i	0.0400+6.9264i	1.7566	1.6555	1.5620	1.5078
1550	0.0344+5.4581i	0.1445+11.3660i	1.7434	1.6469	1.5552	1.5007

再次,对于分子吸附层石墨烯,其光学折射率已有文献报道<sup>[25]</sup>。对于 532, 632.8, 785, 980, 1550 nm 的激发波长,石墨烯的光学折射率依次为 2.6793 + 1.2227i、2.7302 + 1.35550i、2.8586 + 1.53310i、3.0582 + 1.79770i 和 3.0842 + 1.82400i。

最后,对于传感介质层,所设计的传感模型采用去离子水为溶剂,水的光学折射率为 1.333。传感介质层的光学折射率为

$$n_3^2 - 1 = \frac{1.12365662\lambda^2}{\lambda^2 - 0.00644742752} + \frac{0.309276848\lambda^2}{\lambda^2 - 0.0222284402} + \frac{0.881511957\lambda^2}{\lambda^2 - 107.297751}, \quad (3)$$

$$n_4^2 - 1 = \frac{1.03961212\lambda^2}{\lambda^2 - 0.00600069876} + \frac{0.231792344\lambda^2}{\lambda^2 - 0.0200179144} + \frac{1.01046945\lambda^2}{\lambda^2 - 103.560653}。 \quad (4)$$

对于等离子体金属膜(金膜、银膜),其光学折射率可表示为<sup>[23]</sup>

$$n_5 = (\epsilon_r + i\epsilon_i)^{1/2} = \left[ 1 - \frac{\lambda^2 \lambda_c}{\lambda_p^2 (\lambda_c + i\lambda)} \right]^{1/2}, \quad (5)$$

式中: $\epsilon_r$  和  $\epsilon_i$  分别为金膜或银膜的反射介电常数和入射介电常数。对于金膜,其碰撞波长  $\lambda_p = 1.6826 \times 10^{-7}$  m,  $\lambda_c = 8.9342 \times 10^{-6}$  m;对于银膜,其碰撞波长  $\lambda_p = 1.4541 \times 10^{-7}$  m,  $\lambda_c = 1.7614 \times 10^{-5}$  m。在入射波长为 532, 632.8, 785, 980, 1550 nm 的光激发下,各堆积材料(SF11、BAF10、BAK1、BK7)和金属薄膜(Ag/Au)的折射率如表 1 所示。

其次,对于二维材料  $Ti_3C_2T_x$  MXene,其光学折射率已有文献报道<sup>[24]</sup>。对于 532, 632.8, 785, 980, 1550 nm 的激发波长, $Ti_3C_2T_x$  MXene 光学折射率依次为 2.64049 + 1.00377i、2.38460 + 1.329553i、2.6303 + 1.95655i、2.70817 + 1.6604i 和 1.59876 + 3.709411i。 $Ti_3C_2T_x$  MXene 的单层厚度为 1 nm。因此, $Ti_3C_2T_x$  MXene 纳米薄层的厚度  $d = L \times 1$  nm(不考虑层间距),其中, $L$  为二维材料  $Ti_3C_2T_x$  MXene 的层数。

$$n = 1.333 + \Delta n_{\text{bio}}, \quad (6)$$

式中: $\Delta n_{\text{bio}}$  表示由分子吸附界面产生的界面折射率的变化。

在确定各层材料的光学折射率后,本文利用传输矩阵法(TMM)和菲涅耳方程计算该传感器的最小反射率( $R_{\text{min}}$ )、SPR 共振角( $\theta_{\text{SPR}}$ )、相位差( $\Delta\varphi_d$ )、相位探测灵敏度( $S_p$ )等传感特性。为了提取 SPR 相位信号变化,利用(7)式求解 p-偏振和 s-偏振信

号的相位变化。

$$\varphi_d = |\varphi_p - \varphi_s|, \quad (7)$$

式中:  $\varphi_p$  和  $\varphi_s$  分别为 p-偏振光和 s-偏振光的相位。p-偏振光相位的表达式为

$$\varphi_p = \arg(r_p), \quad (8)$$

式中:  $r_p$  为反射系数, 可由菲涅耳方程求解, 即

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{n_i \cos \theta_i - n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t}, \quad (9)$$

$$n_i \sin \theta_i = n_t \sin \theta_t. \quad (10)$$

对于一个  $N$  层复合堆叠模型, 第一层边界的切向场  $Z_1=0$ , 最后一层边界的切向场  $Z_{N-1}$  由(11)式给出<sup>[26]</sup>。

$$\begin{bmatrix} U_1 \\ V_1 \end{bmatrix} = \mathbf{M} \begin{bmatrix} U_{N-1} \\ V_{N-1} \end{bmatrix}, \quad (11)$$

式中:  $U$  和  $V$  分别为界面处电场和磁场的切向分量。  $N$  层模型的矩阵  $\mathbf{M}$  可表示为<sup>[27]</sup>

$$\mathbf{M} = \prod_{k=2}^{N-1} \mathbf{M}_k = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix}, \quad (12)$$

$$\mathbf{M}_k = \begin{bmatrix} \cos \beta_k & -i \sin \beta_k / q_k \\ -i q_k \sin \beta_k \cos \beta_k & \cos \beta_k \end{bmatrix}, \quad (13)$$

式中:  $k$  为  $N$  层模型的第  $k$  层对于 p-偏振光。在此, 矩阵  $\mathbf{M}$  的 4 个元素  $M_{11}$ 、 $M_{12}$ 、 $M_{21}$  和  $M_{22}$  可以从  $q_k$  和  $\beta_k$  中得出。

$$q_{p,k} = \frac{(\epsilon_k - n_1^2 \sin^2 \theta_1)^{1/2}}{\epsilon_k} = \frac{\lambda \beta_k}{2\pi d_k \epsilon_k}, \quad (14)$$

$$\beta_k = \frac{2\pi n_k \cos \theta_k (Z_k - Z_{k-1})}{\lambda} = \frac{2\pi d_k}{\lambda} (\epsilon_k - n_1^2 \sin^2 \theta_1)^{1/2}, \quad (15)$$

式中:  $\theta_1$  为第一层的入射角;  $Z_k$  表示理论模型中第  $k$  层的边界条件, 要求  $N$  层模型结构中所有介质层都沿着  $Z$  方向均匀叠加;  $Z_k - Z_{k-1}$  表示第  $k$  层的切向场;  $d_k$  和  $\epsilon_k$  分别表示第  $k$  层的厚度和介电常数。

通过传输矩阵法(TMM)可计算  $N$  层模型的复合反射系数  $r_p$ , 即

$$r_p = \frac{(M_{11} + M_{12} q_N) - (M_{21} + M_{22} q_N)}{(M_{11} + M_{12} q_N) + (M_{21} + M_{22} q_N)}, \quad (16)$$

式中:  $q_1$  和  $q_N$  分别表示第 1 层和第  $N$  层的对应关系, 第一层是玻璃, 第  $N$  层是包含目标分析物的传感介质。因此, SPR 曲线的反射系数  $R_p$  可表示为

$$R_p = |r_p|^2. \quad (17)$$

需要指出的是, 除(14)式外, 本文所述的公式都适用于 s-偏振光。对于 s-偏振光,

$$q_{s,k} = \left( \frac{\epsilon_k}{\mu_k} \right)^{1/2} \cos \theta_k = (\epsilon_k - n_1^2 \sin^2 \theta_1)^{1/2}, \quad (18)$$

所建立模型的相位灵敏度  $S_s$  可定义为

$$S_s = \frac{\Delta \varphi_d}{\Delta n_{\text{bio}}}, \quad (19)$$

式中:  $\Delta \varphi_d$  是传感界面在吸附生物分子前后, SPR 信号的相位差;  $\Delta n_{\text{bio}}$  则是传感界面在吸附生物分子前后, 局部折射率的变化。

类似地, 该器件的探测灵敏度增强因子( $E_F$ )可表示为

$$E_F = \frac{S_{G\text{-MXene-Ag/Au}}}{S_{G\text{-Ag/Au}}} = \frac{\Delta \varphi_{G\text{-MXene-Ag/Au}} / (\Delta \varphi_{n_{\text{bio}}})}{\Delta \varphi_{G\text{-Ag/Au}} / (\Delta \varphi_{n_{\text{bio}}})} = \frac{\Delta \varphi_{G\text{-MXene-Ag/Au}}}{\Delta \varphi_{G\text{-Ag/Au}}}, \quad (20)$$

式中:  $\Delta \varphi_{G\text{-MXene-Ag/Au}}$  是在引入二维材料  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 薄层后器件的相位差;  $\Delta \varphi_{G\text{-Ag/Au}}$  是引入二维材料  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 薄层前器件的相位差。

### 3 结果和讨论

借助于传输矩阵法和菲涅耳方程, 本文系统地研究了该传感结构在不同激发波长(532, 632.8, 785, 980, 1550 nm)、不同材质光学棱镜(SF11、BAF10、BAK1、BK7)、不同金属薄膜(Au、Ag)、以及不同  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 厚度(0~5层)下的最小反射率、SPR 角变化、相位差以及探测灵敏度等传感特性, 选出所有的激发波长对应的最优参数, 结果如表 2 所示。其中,  $\theta_{\text{SPR}}$  表示 SPR 共振角,  $\Delta \theta_{\text{SPR}}$  为 0.12 RIU 局部折射率变化所引起的 SPR 共振角的变化,  $\Delta \varphi_d$  对应  $10^{-6}$  RIU 和 0.0012 RIU 局部折射率变化所引起的相位变化。一般来说, 0.0012 RIU 相当于浓度为 1 pmol/L 的单链 DNA 分子被吸附到传感界面所引起的折射率变化<sup>[21]</sup>。理论计算结果表明, 当等离子体金属薄层为金膜时, 最优的等离子体传感器配置条件是: 利用 532 nm 波长的激发光激发 SF11 棱镜/30 nm 金膜/5 层  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene/单层石墨烯杂化结构, 产生一个  $2.65 \times 10^{-7}$  的超低反射率, 同时产生一个  $108.35^\circ$  的相位差, 可达到的相位探测灵敏度为  $9.03 \times 10^4 (^\circ)/\text{RIU}$ 。当等离子体金属薄层为银膜时, 最优的器件配置条件是: 利用 632.8 nm 波长的激发光激发 BAK1 棱镜/35 nm 银膜/3 层  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene/单层石墨烯杂化结构, 产生一个更低的反射率  $3.48 \times 10^{-9}$ , 进而导致一个最大的相位差  $110.55^\circ$ , 最终可实现的相位探测



表 2 SPR 传感特性的优化结果

Table 2 Results of optimized SPR sensing performance

$\lambda / \text{nm}$	Metal	Prism	$d_{\text{metal}} / \text{nm}$	Number of MXene layers	$\theta_{\text{SPR}} / (^\circ)$	$\Delta\theta_{\text{SPR}} / (^\circ)$ ( $\Delta n_{\text{bio}} = 0.001$ )	$\Delta\varphi_d / (^\circ)$		$S_p / [ (^\circ) / \text{RIU} ]$	FWTM / $(^\circ)$	$R_{\text{min}}$
							$\Delta n_{\text{bio}} = 10^{-6}$	$\Delta n_{\text{bio}} = 0.0012$			
1550	Au	BK7	30	2	64.00	0.268	0.0001	106.16	$8.85 \times 10^4$	0.0974	$4.51 \times 10^{-7}$
980	Au	SF11	33	4	52.01	0.061	0.4433	80.68	$7.17 \times 10^4$	0.4115	$4.08 \times 10^{-5}$
785	Au	SF11	33	5	53.89	0.024	0.5096	88.01	$7.33 \times 10^4$	0.2909	$4.74 \times 10^{-5}$
632.8	Au	BAK1	40	2	37.00	0.027	1.8054	3.92	$3.27 \times 10^3$	0.4380	$4.77 \times 10^{-7}$
532	Au	SF11	30	5	59.46	0.005	2.6198	108.35	$9.03 \times 10^4$	0.0820	$2.65 \times 10^{-7}$
1550	Ag	BAF10	36	2	54.80	0.636	0.1050	12.64	$1.05 \times 10^4$	0.0990	$5.22 \times 10^{-5}$
980	Ag	BAK1	31	5	61.60	0.088	2.6555	99.22	$8.27 \times 10^4$	0.0984	$1.73 \times 10^{-6}$
785	Ag	BAF10	30	5	57.84	0.042	0.9038	89.21	$7.43 \times 10^4$	0.0979	$3.95 \times 10^{-6}$
632.8	Ag	BAK1	35	3	65.27	0.121	35.0396	110.55	$9.21 \times 10^4$	0.0969	$3.48 \times 10^{-9}$
532	Ag	BAK1	50	0	66.84	0.120	2.1918	100.29	$8.36 \times 10^4$	0.0966	$6.81 \times 10^{-6}$

灵敏度为  $9.21 \times 10^4 (^\circ) / \text{RIU}$ 。对于一个低至  $10^{-6}$  RIU 的折射率微弱变化,所提出的 BAK1 棱镜/35 nm 银膜/3 层  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene/单层石墨烯复合结构仍然能够提供高达  $35.0396^\circ$  的相位差。此外,相比于传统 SPR 角度的变化 ( $< 1^\circ$ ),所提出的相位探测模式更为灵敏,其增强因子可达到  $10^4$ 。因此,本研究所设计的最优等离子体器件结构为:BAK1 棱镜/35 nm 银膜/3 层  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene/单层石墨烯。

对于优化得到的 BAK1 棱镜/35 nm 银膜/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene/单层石墨烯传感结构,本研究深入分析了  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 厚度的变化对 SPR 反射率和相位的影响,相关结果如图 2 所示。在未引入  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 薄层时,BAK1 棱镜/35 nm 银膜/单层石墨烯传感结构产生的 SPR 反射率(实线,

图 2(a)为  $3.94 \times 10^{-1}$ ,这表明仅有少量入射光子被吸收。然而,在引入  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 薄层后,该传感结构的 SPR 反射率急剧下降,也就意味着有更多的入射光子被吸收并转化成能量支持 SPR 产生更强的电场,进而提高探测灵敏度。当  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 厚度在 0~5 层之间变化时,所产生的 SPR 角位置也会发生相应变化。随着  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 厚度的增加,SPR 角的位置发生红移。当  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 的层数为 3 时,该传感配置模型具有超低的反射率( $3.48 \times 10^{-9}$ ),反射率值接近于 0,这意味着几乎全部入射光子被该杂化结构吸收。此外,如图 2(b)所示,随着  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 厚度的变化,该传感结构的相位也会发生明显的变化。当  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 的层数是 3 时,该传感结构能够产生最剧烈的相位跃迁。

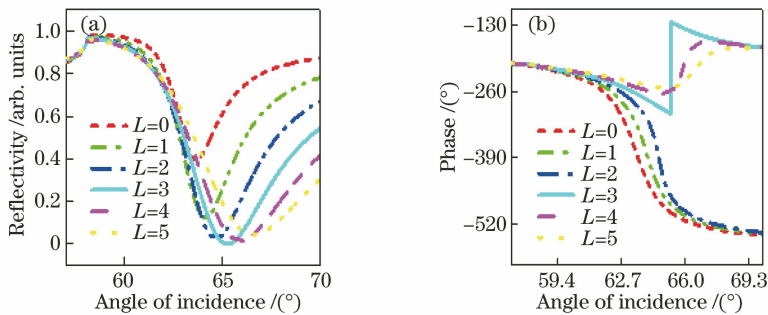


图 2 当激发波长为 632.8 nm,传感介质为去离子水(其折射率为 1.333)时,BAK1 棱镜/35 nm 银膜/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene/单层石墨烯杂化结构的传感特性随  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 层数  $L$  的变化关系。(a)反射率;(b)相位

Fig. 2 For the BAK1 prism/35 nm silver film/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene/monolayer graphene hybrid configuration, the calculated sensing performance by changing the number of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene layers when the excitation wavelength is 632.8 nm and the sensing medium is deionized water with the refractive index of 1.333. (a) Reflectivity; (b) phase

有趣的是,图 3 所示的该传感模型相位变化最为剧烈的位置与 SPR 反射率最小的位置高度重合。

一方面,SPR 反射率最小的位置代表入射光子几乎全部被复合传感结构吸收来支持 SPR 共振,这为灵

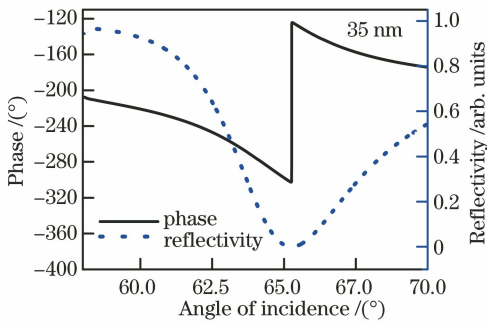


图3 当激发波长为 632.8 nm, 传感介质为去离子水(其折射率为 1.333)时, 基于 BAK1 耦合棱镜/35 nm 银膜/3 层  $Ti_3C_2T_x$  MXene/单层石墨烯结构所产生的 SPR 相位和反射率曲线

Fig. 3 SPR phase and reflectivity curves generated by the coupling BAK1 prism/35 nm silver film/3-layer  $Ti_3C_2T_x$  MXene/monolayer graphene when the excitation wavelength is 632.8 nm, and the sensing medium is deionized water with the refractive index of 1.333

灵敏度增强提供了有力的条件; 另一方面, 相比于 SPR 反射曲线, 相位曲线跃迁更为敏感, 这也说明

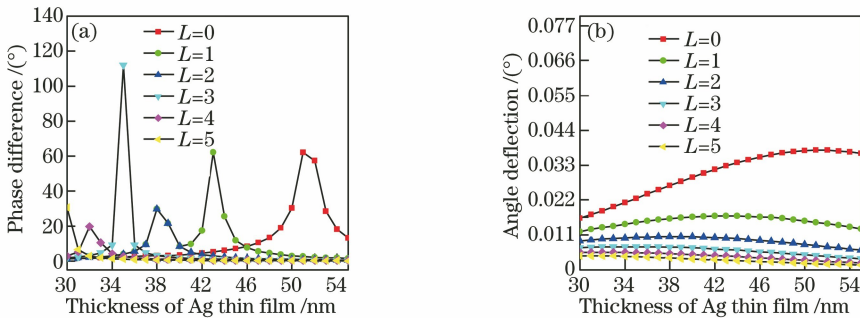


图4 当激发波长为 632.8 nm 时, 对于一个传感界面折射率的微变化 0.0012 RIU, BAK1 棱镜/银膜/ $Ti_3C_2T_x$  MXene/单层石墨烯模型的传感特性随  $Ti_3C_2T_x$  MXene 层数和银膜厚度的变化曲线。(a) 相位差; (b) 角度偏移

Fig. 4 For the coupling BAK1 prism/silver film/ $Ti_3C_2T_x$  MXene/monolayer graphene SPR configuration, sensing performance changed with thicknesses of silver film and number of  $Ti_3C_2T_x$  MXene layers at  $\Delta n_{\text{bio}} = 0.0012$  RIU when the excitation wavelength is 632.8 nm. (a) Phase difference; (b) angle deflection

接下来, 研究 BAK1 棱镜/银膜/ $Ti_3C_2T_x$  MXene/单层石墨烯模型的相位差随折射率变化的情况, 结果如图 5 所示。对比不同银膜厚度(30, 35, 40, 45, 50, 55 nm)的计算结果发现, 3 层  $Ti_3C_2T_x$  MXene 沉积在 35 nm 厚银膜上构建的传感结构所产生的相位差经历了急剧变化, 这表明所构建的 BAK1 棱镜/银膜/ $Ti_3C_2T_x$  MXene/单层石墨烯 SPR 模型具有超灵敏生化传感的能力。此外, 理论优化的入射角大小为  $65.27^\circ$ , 因而在实际的测量过程中, 为了测量到反射光的强度, 只需将入射角的位置稍微偏离  $\pm 0.001^\circ$  即可。

为了证实在 35 nm 银膜/3 层  $Ti_3C_2T_x$  MXene/

采用相位调制的方式所产生的信号变化更为灵敏。

为了探究相位调制和角度调制这两种不同信号调制方式所产生的 SPR 传感性能, 本研究分析了所构建的传感结构在吸附生物分子前后的相位差和 SPR 角, 结果如图 4 所示。传感界面在吸附一定量的生化分子后, 光学折射率会发生变化, 且该变化会导致其对应的 SPR 信号发生改变。因此, 通过分析 SPR 信号的改变可以标定生化分子的探测浓度。0.0012 RIU 相当于 1 pmol/L 的单链 DNA 分子被吸附到传感界面所引起的局部折射率的变化。优化的结果显示, 对于一个 0.0012 RIU 的折射率变化, BAK1 棱镜/35 nm 银膜/3 层  $Ti_3C_2T_x$  MXene/单层石墨烯能够产生一个  $110.55^\circ$  的最高相位差。对于 0.0012 RIU 的折射率变化, SPR 角的位置变化很不明显, 数值都小于  $1^\circ$ 。然而, 这种十分微弱幅度的 SPR 信号变化对于普通的仪器来说是不可探测分辨的。因此, 相比于传统的角度调制方式, BAK1 棱镜/35 nm 银膜/3 层  $Ti_3C_2T_x$  MXene/单层石墨烯模型所采用的相位调制方式, 能够提高 4 个数量级的增强因子。

单层石墨烯杂化结构传感界面存在高度增强的电场, 采用有限元分析方法模拟计算传感界面的电场分布情况, 结果如图 6 所示。对于最优的 BAK1 棱镜/35 nm 银膜/3 层  $Ti_3C_2T_x$  MXene/单层石墨烯杂化结构, 在 632.8 nm 波长光激发下, 在  $Ti_3C_2T_x$  MXene/单层石墨烯传感表面确实产生了一个显著增强的电场, 并且其强度呈指数衰减, 进入到含有生物分子的传感溶液中, 产生一个约 354 nm 的穿透深度 ( $L_p$ , 即电场强度减小到其最大值的  $1/e$  的位置)。因此, 高度增强的电场和较大的穿透深度能够为开展超灵敏生物传感提供有力的保证。

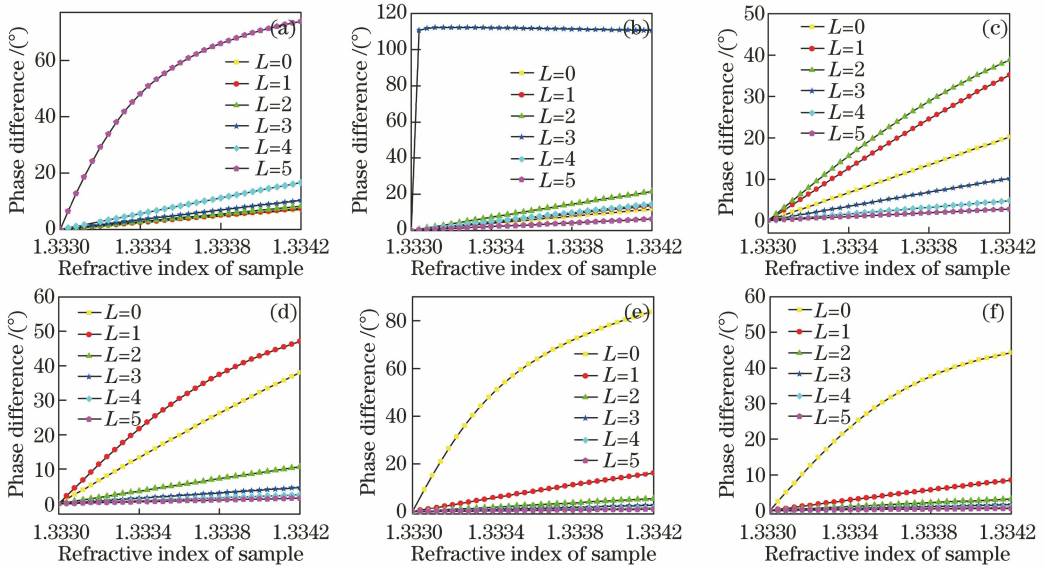


图 5 当激发波长为 632.8 nm 时,对于不同厚度的银膜, BAK1 耦合棱镜/银膜/ $Ti_3C_2T_x$  MXene/单层石墨烯 SPR 结构的相位差随着界面折射率的变化曲线。(a) 30 nm;(b) 35 nm;(c) 40 nm;(d) 45 nm;(e) 50 nm;(f) 55 nm  
 Fig. 5 Curves of phase difference changed with refractive index of medium by varying different thicknesses of silver film in the coupling BAK1 prism/silver film/ $Ti_3C_2T_x$  MXene/monolayer graphene SPR configuration when the excitation wavelength is 632.8 nm. (a) 30 nm; (b) 35 nm; (c) 40 nm; (d) 45 nm; (e) 50 nm; (f) 55 nm

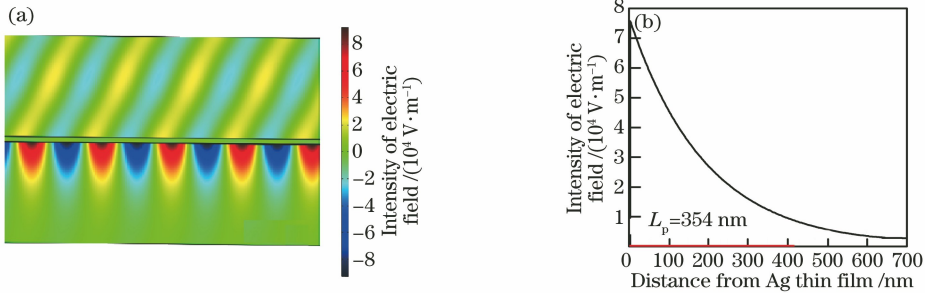


图 6  $Ti_3C_2T_x$  MXene/单层石墨烯传感界面的模拟结果。(a)增强电场分布图;(b)电场强度衰减曲线  
 Fig. 6 Simulated results at the sensing interface between  $Ti_3C_2T_x$  MXene and graphene. (a) Distribution of electric field intensity; (b) evanescent decay curve of electric field

最后,本文对比研究了 35 nm 银膜、35 nm 银膜/单层石墨烯杂化结构以及 35 nm 银膜/3 层  $Ti_3C_2T_x$  MXene/单层石墨烯杂化结构的传感性能,结果如图 7 所示。对于一个微弱折射率变化  $10^{-5}$  RIU,相比于前两种传感结构,所构建的 SPR 传感结构仍然具有灵敏的信号响应特性,并且呈现线性关系。

### 4 结 论

基于二维材料  $Ti_3C_2T_x$  MXene 的特性,提出一种新型的相位调制的 SPR 传感结构:单层石墨烯/少层  $Ti_3C_2T_x$  MXene/银膜。其中,单层石墨烯作为生物分子识别层,通过  $\pi$ - $\pi$  堆叠吸附作用捕获芳香

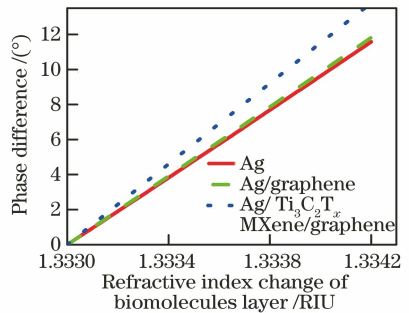


图 7 激发波长为 632.8 nm 时,不同结构的 SPR 传感性能对比  
 Fig. 7 Comparison of the SPR sensing performances for different structures when the excitation wavelength is 632.8 nm

族生物分子,进一步提高传感结构的吸附效率; $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 薄层用于调节和平衡该杂化传感结构的光子吸收和能量损耗。本研究采用菲涅耳公式和传输矩阵法优化该传感结构在不同激发波长、不同材质光学棱镜、不同金属薄膜,以及不同 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 厚度下的相关传感特性。理论计算结果表明,对比传统的 SPR 信号角度测量方式,本文提出的相位调制方式更为敏感,能够提高 4 个数量级的增强因子。当激发波长为 632.8 nm,入射角度为  $65.27^\circ$ ,等离子体银膜厚度为 35 nm, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  层数为 3,石墨烯为单层时,该传感结构能够产生一个接近于零的光学反射率( $3.48 \times 10^{-9}$ )。同时,对于一个外界折射率的微弱变化 0.0012 RIU,该等离子体传感结构能够产生一个  $110.55^\circ$  的相位差响应,最终可提供一个高达  $9.21 \times 10^4$  ( $^\circ$ )/RIU 的相位探测灵敏度。因此,本文构建的新型 SPR 杂化结构在超灵敏生化传感方面具有较高的应用潜力。

### 参 考 文 献

- [1] Tan C L, Cao X H, Wu X J, et al. Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials [J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(9): 6225-6331.
- [2] Zhang H. Ultrathin two-dimensional nanomaterials [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(10): 9451-9469.
- [3] Novoselov K S. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [4] Gupta A, Sakthivel T, Seal S. Recent development in 2D materials beyond graphene [J]. *Progress in Materials Science*, 2015, 73: 44-126.
- [5] Weng Q H, Wang X B, Wang X, et al. Functionalized hexagonal boron nitride nanomaterials: emerging properties and applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(14): 3989-4012.
- [6] Tan C L, Zhang H. Two-dimensional transition metal dichalcogenide nanosheet-based composites [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(9): 2713-2731.
- [7] Liu H, Du Y C, Deng Y X, et al. Semiconducting black phosphorus: synthesis, transport properties and electronic applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(9): 2732-2743.
- [8] Naguib M, Mochalin V N, Barsoum M W, et al. 25th anniversary article: MXenes: a new family of two-dimensional materials [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(7): 992-1005.
- [9] Sinha A, Dhanjai, Zhao H M, et al. MXene: an emerging material for sensing and biosensing [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2018, 105: 424-435.
- [10] Alhabeb M, Maleski K, Anasori B, et al. Guidelines for synthesis and processing of two-dimensional titanium carbide ( $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene) [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(18): 7633-7644.
- [11] Shahzad A, Rasool K, Miran W, et al. Two-dimensional  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene nanosheets for efficient copper removal from water [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(12): 11481-11488.
- [12] Li X Q, Wang C Y, Cao Y, et al. Scaling of dynamic hysteresis in ferroelectric spin systems [J]. *Chem-Asian J*, 2018, 13(19): 2742-2757.
- [13] Liu H, Duan C Y, Yang C H, et al. A novel nitrite biosensor based on the direct electrochemistry of hemoglobin immobilized on MXene- $\text{Ti}_3\text{C}_2$  [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 218: 60-66.
- [14] Zeng S W, Baillargeat D, Ho H P, et al. Nanomaterials enhanced surface plasmon resonance for biological and chemical sensing applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(10): 3426-3452.
- [15] Homola J. Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species [J]. *Chemical Reviews*, 2008, 108(2): 462-493.
- [16] Wei Y, Su Y D, Liu C L, et al. Micro-displacement optical fiber sensor based on surface plasmon resonance [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(4): 040606.  
魏勇, 苏于东, 刘春兰, 等. 基于表面等离子体共振的微小位移光纤传感器 [J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(4): 040606.
- [17] Li J H, Pei L, Wang J S, et al. Temperature and magnetic field sensor based on photonic crystal fiber and surface plasmon resonance [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(2): 0210002.  
李佳欢, 裴丽, 王建帅, 等. 基于光子晶体光纤表面等离子体共振的温度和磁场双参量传感器 [J]. *中国激光*, 2019, 46(2): 0210002.
- [18] Guo T. Review on plasmonic optical fiber grating biosensors [J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(3): 0328006.  
郭团. 等离子体共振光纤光栅生物传感器综述 [J]. *光学学报*, 2018, 38(3): 0328006.



- [19] Zeng S W, Sreekanth K V, Shang J Z, et al. Graphene-gold metasurface architectures for ultrasensitive plasmonic biosensing [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(40): 6163-6169.
- [20] Zeng S W, Hu S Y, Xia J, et al. Graphene-MoS<sub>2</sub> hybrid nanostructures enhanced surface plasmon resonance biosensors [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 207: 801-810.
- [21] Yuan Y F, Yu X T, Ouyang Q, et al. Highly anisotropic black phosphorous-graphene hybrid architecture for ultrasensitive plasmonic biosensing: theoretical insight [J]. *2D Materials*, 2018, 5(2): 025015.
- [22] Johnson P B, Christy R W. Optical constants of the noble metals [J]. *Physical Review B*, 1972, 6(12): 4370-4379.
- [23] Gupta B D, Sharma A K. Sensitivity evaluation of a multi-layered surface plasmon resonance-based fiber optic sensor: a theoretical study [J]. *Sensors and Actuators B*, 2005, 107(1): 40-46.
- [24] Miranda A, Halim J, Lorke A, et al. Rendering Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> (MXene) monolayers visible [J]. *Materials Research Letters*, 2017, 5(5): 322-328.
- [25] Weber J W, Calado V E, van de Sanden M C M. Optical constants of graphene measured by spectroscopic ellipsometry [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(9): 091904.
- [26] Wu L, Chu H S, Koh W S, et al. Highly sensitive graphene biosensors based on surface plasmon resonance [J]. *Optics Express*, 2010, 18(14): 14395-14400.
- [27] Sreekanth K V, Krishna K H, de Luca A, et al. Large spontaneous emission rate enhancement in grating coupled hyperbolic metamaterials [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 6340.