

文章编号: 1004-4213(2010)09-1557-5

三角形银纳米柱阵列传感乙醇气体方法*

马文英^{1,2}, 杨欢¹, 姚军^{1,†}, 刘娟意¹, 李飞¹, 唐东升³

(1 中国科学院光电技术研究所 微细加工光学技术国家重点实验室, 成都 610209)

(2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

(3 湖南师范大学 物理与信息科学学院, 长沙 410081)

摘要:提出了一种基于金属纳米结构局域表面等离子体共振光谱的有机气体的传感方法. 通过时域有限差分法设计了一种具有较高折射率灵敏度的三角形纳米柱阵列, 并利用纳米球光刻法进行了制作. 对乙醇蒸汽的传感实验结果证明, 所制作的三角形银纳米柱对乙醇分子浓度非常敏感, 其探测灵敏度达到 24ppm/nm. 该金属纳米结构传感有机气体的方法有望应用于环境监测等方面.

关键词: 传感器; 灵敏度; 金属纳米结构; LSPR; 有机气体

中图分类号: O539

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20103909.1557

0 引言

随着社会的飞速发展和科技的突飞猛进, 环境污染日趋严重, 空气污染物也日益增多, 其中包括甲烷、乙炔等易燃易爆气体以及醛类、醇类等有毒有害气体^[1]. 这些有机气体严重威胁了人们的生存安全和生命健康, 因此, 发展用于环境监测的有机气体传感器具有重要意义. 目前用于有机气体探测的传感方法有光纤光谱法^[2]、石英晶体微量天平频率探测法^[3], 以及表面等离子体共振方法^[4]等. 以上有机气体传感方法都存在着数据读出难度比较大, 即外围电路或光路复杂的缺点. 因此, 探索小体积、低成本、高灵敏度、且方便快捷的有机气体检测方法具有重要的研究意义.

近年来纳米光子学以及纳米制作技术的发展给研究新的气体传感方法带来了巨大动力, 基于金属纳米结构的局域表面等离子体共振 (Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR) 传感方法也应运而生. 金属纳米结构的 LSPR 光谱对环境介质十分敏感^[5], 因此在生物分子免疫实验、生物特异性识别^[6-8] 以及有机磷检测^[9] 等液态分子^[10] 的传感方面具有重要应用. 与液态的生物分子相比, 有机气体分子的分子量和体积都较小, 且其运动自由度较大, 分子难以捕捉, 因此目前 LSPR 在气态生化分子的检测方面的应用还很少见, 这大大限制了其应用范围.

本文以乙醇气体为例, 将金属纳米结构的局域表面等离子体现象应用于对有机气体分子的探测, 通过实时检测 LSPR 谱峰值波长的移动来实时的测量空气中乙醇气体浓度信息的变化. 通过设计和制作一种三角形银纳米柱阵列, 初步完成了对乙醇气体的检测, 进而评价了金属纳米结构传感乙醇蒸汽的性能.

1 LSPR 传感原理

局域表面等离子体的共振状态是指光与金属纳米结构相互作用时形成的局域在金属表面的一种自由电子激发态^[11], 即自由电子的振荡频率与光子频率相同时发生的集体振荡, 在光谱上表现为金属纳米颗粒或结构对光的吸收和散射现象. 吸收和散射光谱的总和称为消光光谱, 也称为 LSPR 谱^[10]. 由米氏 (Mie) 理论和德鲁德 (Drude) 模型^[12], LSPR 所导致的消光光谱的峰值波长 λ 与外界环境折射率 n_m 的关系为

$$\lambda = \lambda_p \sqrt{1 + \left(\frac{1}{L} - 1\right) n_m^2} \cong \sqrt{\frac{1}{L} - 1} \lambda_p n_m \quad (1)$$

式中, λ_p 为金属的自由电子等离子体波长, L 为代表金属纳米结构形状的参量, n_m 为环境折射率. 式(1)中右边的等号在 n_m 足够小的情况下成立, 此时共振波长与外界介质折射率成线性关系. 当环境折射率变化量为 Δn_m 时, 其峰值波长的变化为

$$\Delta \lambda = \sqrt{\frac{1}{L} - 1} \lambda_p \cdot \Delta n_m = m \cdot \Delta n_m \quad (2)$$

式(2)中, m 为金属纳米粒子的折射率灵敏度, 它取决于金属纳米结构的形状参量 L 以及材料决定的等离子体波长 λ_p , 本文选用银材料.

* 国家自然科学基金 (60736037) 和低维量子结构与调控教育部重点实验室 (湖南师范大学) 研究项目 (QSQC0909) 资助

† Tel: 028-85101502

Email: junyao@ioe.ac.cn

收稿日期: 2009-12-02

修回日期: 2010-01-04

根据式(2)以及有机气体分子本身分子量和分子体积比较小的特点,设计一个具有较高灵敏度的金属纳米结构是有机气体传感的关键. 三角形纳米柱具有三个尖锐的尖角,能够激起很强的局域电场^[13],具有较高的消光效率和较大的折射率灵敏度. 本文通过对三角形银纳米结构尺寸参量的优化,获得了一种具有较高折射率灵敏度的银纳米结构,从而完成了乙醇蒸汽的高灵敏度探测.

2 金属纳米结构的设计与制作

2.1 三角形银纳米柱的设计

本文设计的三角形银纳米柱呈正六边形排列,如图 1. 六边形的边长 a 取决于三角形纳米柱的横向高度 b ,且 $a=2.5b$. 本文采用时域有限差分法(Finite Different Time Domain, FDTD)分别对三角形纳米柱的横向高度 b 和纵向厚度 h 进行设计和优化. FDTD 算法通过求解麦克斯韦旋度方程^[14],并结合坡印廷矢量(Poynting vector),可以实现对任意形状的金属纳米结构的远场和近场计算,是一种非常直观、简单又有较高准确度的计算方法. 计算中,银的介电常量来自于 Palik^[15],所处的介电环境为纯净的空气(折射率为 1.0).

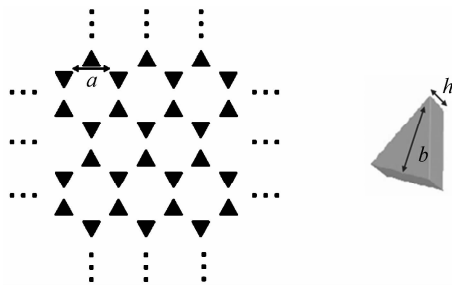


图 1 所设计的结构模型:二维排列的三角形银纳米柱

Fig. 1 The nanostructures: array of triangular nanoprisms in 2D arrangement

图 2 为横向高度分别为 95、104、112.6、121、130、138.6、147、156 nm (分别对应三角形边长为 110、120……180 nm) 时的消光光谱的峰值位置和消光效率随横向高度 b 变化关系曲线. 计算结果表明,当三角形银纳米柱横向尺寸增加时,峰值波长发生明显的红移,同时伴随着峰值波长处消光效率的增加. 在将所设计的三角形银纳米柱应用到有机气体检测中时,需要选择峰值波长的变化范围处于可见光范围(<700 nm),同时消光效率较高(≥ 0.1)的结构尺寸. 同时为了提高其探测分辨率,优先选择具有较小的半高全宽值的尺寸. 综合以上分析,本文选择横向高度为 121 nm,即三角形边长为 140 nm 的结构.

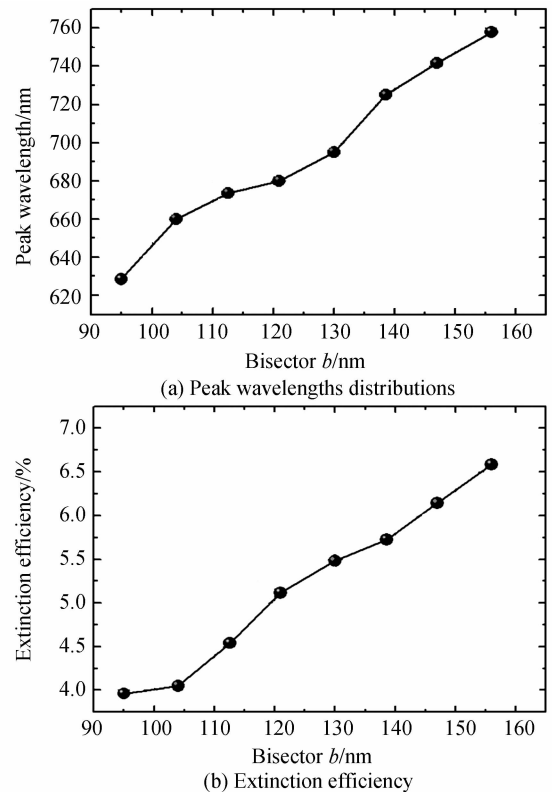


图 2 消光光谱随横向高度 b 变化规律

Fig. 2 Extinction spectra as a function of bisector b

金属纳米结构的厚度对其光学特性也具有重要影响. 针对边长为 140 nm 的三角形银纳米柱阵列,分别计算了厚度为 20、30、40、50、55、60、65 以及 70 nm 时的消光光谱,如图 3. 计算结果表明,随着厚

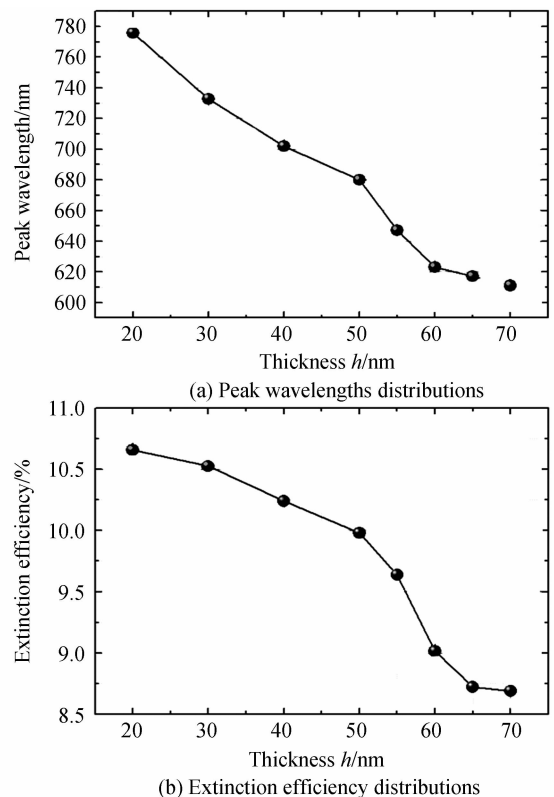


图 3 消光光谱随横向高度 h 变化规律

Fig. 3 Extinction spectra as a function of height h of triangular nanoprisms

度的增加,消光谱发生蓝移,同时消光效率逐渐降低.但是当厚度增加到一定程度时(这里指 60 nm),消光效率和峰值变化不再明显,如图 3(b).这是因为当银纳米柱比较薄时,上下两个面被光激起的电场相互耦合,因而受厚度影响比较明显.随着厚度增加,上下两个面电场耦合能力逐渐减弱,最后趋于稳定,消光效率和峰值波长也都不再变化.在选择厚度尺寸时,同样要抛弃峰值波长处于 700 nm 以上和消光效率小于 0.1 的结构,最后选择厚度为 50 nm.

2.2 实验制作及其表征

所设计的结构(三角形边长 140 nm,厚度 50 nm)利用纳米球光刻法(Nanosphere Lithography, NSL)法^[16]进行制作,制作过程主要分聚苯乙烯纳米球(Polystyrene nanosphere, PSNS)自组装、银结构层沉积、PSNS 牺牲层去除三个步骤,最后得到呈六角形排列的三角形纳米柱结构,如图 4.消光光谱通过可见-红外光谱仪配合相应的数据处理软件测量获得,测试温度为 20℃,湿度为 43%.测试结果表明,所制作的三角形金属纳米柱阵列消光光谱的峰值约处于 670 nm 处,如图 5.值得注意的是,对应的 FDTD 计算所得消光谱峰值处于 680 nm 处,理论与实验值之间约 10 nm 的差异主要是由实际制作的金属纳米结构形状和大小与理论设计的不完全一致造成的.

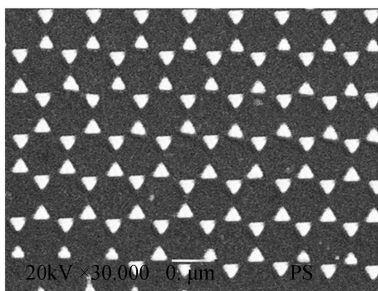


图 4 三角形银纳米柱 SEM 表面形貌测试图

Fig. 4 The SEM image of fabricated triangular nanoprisms

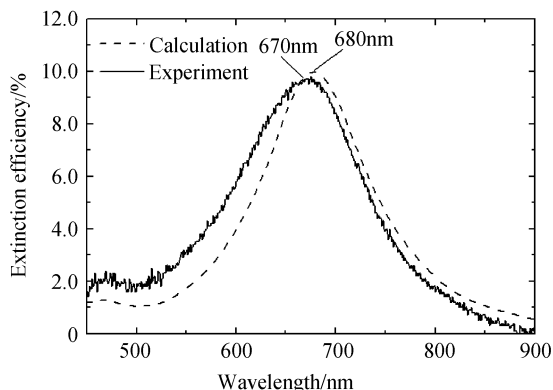


图 5 理论计算结果与实验测试结果对比

Fig. 5 The comparison of calculation and experiment test results

3 三角形银纳米柱传感乙醇蒸汽实验

3.1 实验装置

实验装置由蒸汽流通和光谱测试两个部分组成,如图 6.蒸汽流通部分包括蒸汽发生装置、蒸汽传输装置以及回收装置等,而光谱测试部分则由卤钨灯白光光源 HL2000(美国, Ocean Optics)、传光光纤、准直透镜、聚焦透镜、光谱测试仪以及计算机等组成.卤钨灯发出的光经过光纤传输和准直透镜的准直照射到放置于气室中的传感芯片上,经过

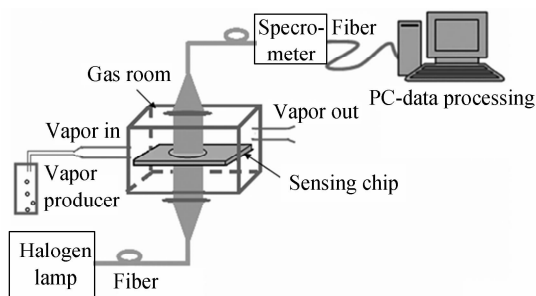


图 6 乙醇蒸汽 LSPR 传感实验系统

Fig. 6 Experiment setup of ethanol vapor sensing based on LSPR

传感芯片的透射光经过耦合通过光纤进入光谱仪进行探测.本实验光谱仪采用可见光谱仪 QE65000(美国, Ocean Optics),消光光谱由式(3)得到

$$E(\lambda) = -\ln\left(\frac{S(\lambda) - D(\lambda)}{R(\lambda) - D(\lambda)}\right) \quad (3)$$

式中 $S(\lambda)$ 、 $D(\lambda)$ 与 $R(\lambda)$ 分别代表某一波长处样品光、背景光和参考光强度信息,测试温度为 20℃.由于是对单一乙醇蒸汽的检测,实验采用直接检测的方法,省略了涂覆气敏膜的步骤.首先加热无水乙醇至沸腾,乙醇蒸汽离开蒸汽发生装置由进气口进入气室,在这个过程中,气室中乙醇蒸汽的浓度逐渐增加,直至饱和.实验中的乙醇应用较高纯度(99.9%)的无水乙醇,以防止蒸汽中过多的水分导致传感芯片的氧化.实验废气经过冷凝等装置回收.

3.2 实验结果

实验记录了消光光谱随乙醇蒸汽通入时间的变化.乙醇加热前,消光光谱峰值处于 670 nm 处,如图 7(a),这和图 5 在气室外的空气中所测结果是相同的.这是因为此时气室中充满着和气室外环境同样的空气.图 7(b)为消光谱峰值位置与乙醇浓度随时间的变化曲线,曲线大致呈阶梯状分布.前三分钟,乙醇刚刚开始加热,所以挥发比较慢,随着加热时间增加,乙醇温度逐渐升高,挥发也越来越迅速,气室中乙醇浓度也迅速增加,因而在第 3 至第 8 min,光谱峰值位置红移较快.到第 8 min,乙醇浓度接近饱和,增加比较缓慢,消光谱峰值位置移动也

随之慢下来. 第 10 min 时, 乙醇完全饱和, 浓度为 2 051 ppm, 光谱不再移动, 此时其峰值处于 745 nm 处, 相对于最初有大约 85 nm 的峰值移动. 因此探测灵敏度为 $M = \Delta C / \Delta \lambda = 2051 \text{ ppm} / 85 \text{ nm} \approx 24 \text{ ppm/nm}$. 其中 ΔC 为浓度变化量, $\Delta \lambda$ 为对应消光光谱峰值波长的变化量. 探测极限取决于光谱测试仪的分辨率, 本实验采用的光谱仪的波长分辨率大约为 2.6 nm, 因此理论上可以达到 62.4 ppm 的探测极限. 结果表明, 所设计的三角形银纳米柱的 LSPR 谱对乙醇蒸汽浓度的变化非常敏感, 可用于检测乙醇气体.

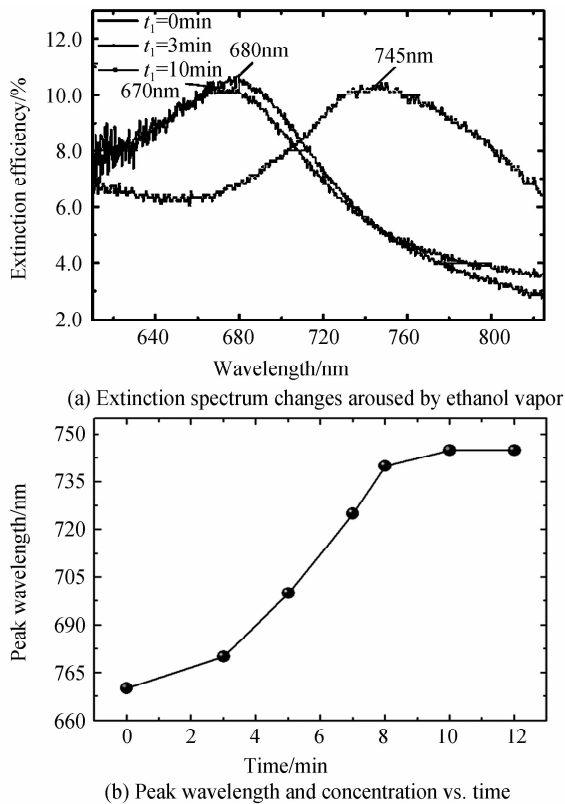


图7 三角形银纳米柱传感乙醇蒸汽实验结果
Fig.7 Experiment results

4 结论

本文提出并深入研究了基于金属纳米结构的有机气体传感方法. 通过 FDTD 数值计算的方法, 对三角形银纳米柱阵列尺寸进行了优化设计, 并利用纳米球光刻法进行制作. 以乙醇为例, 搭建了对有机气体传感的实验平台, 并完成了对乙醇蒸汽分子的检测, 并达到了 24 ppm/nm 的探测灵敏度. 实验结果表明, 基于金属纳米结构的有机气体传感方法与其它传统方法相比, 实验装置简单、响应速度快, 且具有较高的传感灵敏度. 这种方法有望在环境监测、食品安全等方面得到良好的应用.

参考文献

- [1] LIN Feng, CAI Hai-wen, XIA Zhi-ping, *et al.* Study on fiber methane sensing system using FBG filter[J]. *Chinese Journal Of Lasers*, 2005, **32**(4): 549-552.
林枫, 蔡海文, 夏志平, 等. 光纤光栅滤波的瓦斯传感系统的研究[J]. *中国激光*, 2005, **32**(4): 549-552.
- [2] GU Wen-wen, ZHAO Jian-lin, CUI Li, *et al.* Analyzing the sensitivity of a novel gas sensor based on photonic crystal fiber using finite-difference method [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(1): 94-98.
顾雯雯, 赵建林, 崔莉, 等. 光子晶体光纤气体传感灵敏度的有限差分法分析[J]. *光子学报*, 2007, **36**(1): 94-98.
- [3] CAO Zhen-xin, XIA Ji-jiang, Resonant wavelength red shifting of optical fiber surface plasmon resonance sensing system[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(10): 1997-2000.
曹振新, 夏继江. 光纤表面等离子体共振传感检测系统共振波长的红移[J]. *光子学报*, 2008, **37**(10): 1997-2000.
- [4] YAN Xiao-lei, XIE Guang-zhong, DU Xiao-song, *et al.* QCM gas sensor of Polyaniline/Indium (III) oxide composite thin films[J]. *Chinese Journal Of Sensors And Actuators*, 2008, **21**(12): 1963-1967.
严晓磊, 谢光忠, 杜晓松, 等. 聚苯胺/氧化铟复合薄膜 QCM 气体传感器[J]. *传感技术学报*, 2008, **21**(12): 1963-1967.
- [5] ANKER J, HALL W, LYANDRES O, *et al.* Biosensing with plasmonic nanosensors[J]. *Nat Mater*, 2008, **7**(6): 442-453.
- [6] LARSON T, JAMES B, AARON J. Hybrid plasmonic magnetic nanoparticles as molecular specific agents for MRI/optical imaging and photothermal therapy of cancer cells[J]. *Nanotechnology*, 2007, **18**(32): 325101(1-8).
- [7] WILLETS K, van DUYNE R. Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing [J]. *Annu Rev Phys Chem*, 2007, **58**: 267-297.
- [8] LIN Tsao-jeu, HUANG Kuang-tse, LIU Chia-yu. Determination of organophosphorous pesticides by a novel biosensor based on localized surface plasmon resonance [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2006, **22**: 513-518.
- [9] SHERRY L, JIN Rongchao, MIRKIN C, *et al.* Localized surface plasmon resonance spectroscopy of single silver triangular nanoprisms [J]. *Nano Lett*, 2006, **6**(9): 2060-2065.
- [10] HAES A, MCFARLAND C, SCHATZ G, *et al.* Plasmonic materials for surface-enhanced sensing and spectroscopy[J]. *MRS Bulletin*, 2005, **30**(5): 368-375.
- [11] RAETHER H. Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings[M]. New York, Springer, 1998.
- [12] KREIBIG U, VOLLMER M. Optical properties of metal clusters[M]. Berlin, Springer, 1995.
- [13] KELLY K, CORONADO E, ZHAO Lin-lin, *et al.* The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment[J]. *J Phys Chem B*, 2003, **107**(3): 668-677.
- [14] TAFLOVE A, HAGNESS S. Computational electrodynamics: the finite-difference time-domain method [M]. Boston: Artech House, 2000.
- [15] PALIK E. Handbook of optical constants of solids III[M]. New York, Academic Press, 1998.
- [16] HAYNES C, van DUYNE R. Nanosphere lithography: a versatile nanofabrication tool for studies of size-dependent nanoparticle optics[J]. *J Phys Chem B*, 2001, **105**: 599-5611.

Organic Vapor Sensing Methods Based on Silver Triangular Nano-prisms

MA Wen-ying^{1,2}, YANG Huan¹, YAO Jun¹, LIU Juan-yi¹, LI Fei¹, TANG Dong-sheng³

(1 *State Key Lab of Optical Technologies for Microfabrication, Institute of Optics and Electronics, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610209, China*)

(2 *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(3 *College of Physics and Information Science, Hunan Normal University, Changsha 410081, China*)

Abstract: A metal nanostructure sensing method for monitoring organic vapors is presented. A kind of triangular silver nanoprisms array with relatively high refractive index sensitivity is designed and analysed by finite difference time domain numerical method, and it is fabricated through nanosphere lithography fabrication method. Experiment results show that the fabricated nanostructures array is so sensitive to ethanol molecules that the detecting sensitivity reaches as high as 24ppm/nm. This organic vapor sensing method is expected to have a great potential in environmental monitoring.

Key words: Sensor; Sensitivity; Metal nanostructures; LSPR; Organic vapor



MA Wen-ying was born in 1984. She is a Ph. D. degree candidate, and her research interests focus on the new applications of metal nanostructures.



YAO Jun was born in 1973. He is now a researcher and his research interests focus on micro-nano electro-mechanical system (MEMS-NEMS).