

基于金-银合金材料的波导耦合金属光子晶体传感特性研究

穆云云, 刘红梅, 李行, 韩佳, 黄翠莺, 王蒙, 翟天瑞, 张新平

(北京工业大学, 北京 100124)

摘要: 采用改进 Brust 法合成了 1-己硫醇修饰的原子组成为 $\text{Ag}_{0.66}\text{Au}_{0.33}$ 的合金纳米颗粒。以该合金纳米颗粒为构建单元采用溶液法成功组装了波导耦合一维合金光子晶体结构。利用该结构搭建的生物传感器的灵敏度是相同条件下纯金结构的 2.5 倍。金-银合金纳米颗粒组装的波导耦合金属光子晶体传感器以其低成本的制备工艺和简单的测试光路表现出潜在的应用前景。

关键词: 金-银合金纳米颗粒; 波导耦合金属光子晶体; Fano 共振; 生物传感器

中图分类号: O647

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)09-2879-06

金属光子晶体是在亚波长尺度上周期排列的金属纳米线、纳米柱、纳米盘等结构, 在光开关^[1,2]、光学滤波器件^[3]、生物传感器件^[4]、偏振器件等方面具有潜在的应用前景。利用烷基硫醇修饰的金属纳米颗粒作为基本构建单元, “自下而上”大面积组装金属光子晶体是一种简单、低成本的方法, 自 2006 年首次报道以来得到广泛研究, 并实现了多种新型结构的组装^[5-9]。金属光子晶体的宽带的局域表面等离子体共振 (LSPR) 模式对环境折射率敏感, 然而较大的谱宽降低了其传感器分辨率。将金属光子晶体结构与平面波导层结合, 便获得波导耦合金属光子晶体。当该结构的 LSPR 模式和波导模式同时被入射光激发时, 在透射光谱中呈现强烈的窄带 Fano 共振信号。2011 年, X. P. Zhang 等利用窄带的 Fano 共振信号对宽带 LSPR 模式微小变化的放大作用, 制备出结构简单、成本低廉的生物传感器。利用简单的测试光路, 该传感器成功实现了对人类免疫缺陷病毒 (HIV) 衣壳蛋白 P24 的抗原-抗体免疫反应检测^[10]。

纯金材料以其出色的化学稳定性和生物相容性被广泛应用于生物传感器的研制。然而, 金具有价格昂贵且表面等离子体共振相对较弱的缺点; 相反, 银材料具有较强的表面等离子体共振和更优的传感灵敏度^[11], 但是, 易氧化失去活性的特点使银难以用于实际。金-银合金材料兼具了两种金属的优点, 在催化、表面增强拉曼散射以及新型传感器件领域表现出优异

的性能^[12,13]。目前, 金-银合金纳米颗粒的制备主要采用激光照射法^[14]、水相法^[15]、一锅法^[16]。其中, “一锅法”又称 Brust 法, 是 1994 年 Brust 等人提出的在水相/油相两相体系中合成十二烷基硫醇修饰的金纳米颗粒的方法^[17]。该方法以操作简单、制备效率高、产品易提纯等特点而被广泛应用。然而, 利用该方法制备能够作为构建单元进行金属微纳结构组装的高浓度金-银双金属纳米颗粒的研究工作却少有报道。原因是: 水相中 Ag^+ 与 $[\text{AuCl}_4]^-$ 形成 AgCl 和 $\text{Au}(\text{OH})_3$ 沉淀, 导致 Brust 相转移反应在高浓度条件下无法进行^[15]。本研究改进 Brust 法, 利用酸性条件下季铵盐与 Ag^+ 形成离子缔合物的机制, 首先将 Ag^+ 转移到有机相中, 避免了沉淀的形成, 成功合成 1-己硫醇保护的、直径 3~4 nm 的金-银合金纳米颗粒。利用该合金纳米颗粒组装的波导耦合金属光子晶体比相同结构的纯金光子晶体具有更强的 Fano 共振信号和更优的传感性能, 表现出潜在的应用价值。

1 实验

实验中所用到试剂: 硝酸银 (AgNO_3 , 纯度 99.8%) 购自北京化工厂; 四辛基溴化铵 ($\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{Br}$, 纯度 98%)、1-己硫醇 ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SH}$, 纯度 97%) 均购自 Sigma Aldrich; 硼氢化钠 (NaBH_4 , 纯度 96%)、氯金酸 ($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 含 Au 量 $\geq 47.8\%$, 含氮量 $\leq 0.01\%$) 购自国药集团化学试剂有限公司; S1805 光刻胶来自德国 ROHM &

收稿日期: 2018-09-10

基金项目: 国家自然科学基金 (11304005); 北京市教委项目 (KM201510005030)

作者简介: 穆云云, 女, 1992 年生, 硕士, 北京工业大学应用数理学院, 微纳信息光子技术研究所, 北京 100124, 电话: 010-67392421, E-mail: muyunyun@emails.bjut.edu.cn

HAAS 公司。其它常用试剂均为分析纯试剂。

利用 Agilent 8453 紫外-可见吸收光谱仪进行吸收光谱测试,日本电子 JEM-2100F 场发射透射电子显微镜 (TEM) 和 JSM-6510 扫描电子显微镜 (SEM) 用于纳米结构的形貌表征。

首先,将 1.5 g (2.7 mmol) 四辛基溴化铵溶解于 80 mL 甲苯中,搅拌使四辛基溴化铵充分溶解,然后将溶解在 2 mL 去离子水中的 0.14 g (0.82 mmol) 硝酸银溶液加入其中,水相中出现淡黄色 AgBr 沉淀。随后,在搅拌下加入 2 mL 的 1.2 mol/L 的盐酸溶液,促使 Ag^+ 与四辛基溴化铵络合,淡黄色沉淀逐渐消失,溶液变澄清。在快速搅拌下,将溶解在 2 mL 水中的 0.17 g (0.41 mmol) $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加入上述反应液中,有机相颜色立即变成橘黄色。随后,在快速搅拌下,向有机相中加入 0.36 g (3 mmol) 1-己硫醇,有机相的橘黄色褪去溶液呈半透明。继续搅拌 10 min 后,将溶有 0.28 g (7 mmol) 硼氢化钠的 20 mL 水溶液快速倾入反应容器中,有机相迅速变成黑色;继续搅拌 4 h 后,反应结束。将有机相减压蒸馏,蒸出甲苯,得到粘稠的黑色油状液体。用无水甲醇超声清洗黑色油状液体,离心分离去除甲醇后,得到黑色沉淀。用甲醇反复清洗 4 遍后,氮气吹干,获得黑色粉末状合金纳米颗粒,摩尔组成为 $\text{Ag}_{0.66}\text{Au}_{0.33}$ 。若合成过程中,改变 AgNO_3 与 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比,可获得其它百分比组成的金-银合金纳米颗粒,该纳米颗粒在有机溶剂中具有良好的溶解性。将所制备的金属纳米颗粒分散于二甲苯中,配制成 100 mg/mL 的金属纳米颗粒胶体备用。

参照文献[5]的方法,在镀有氧化铟锡 (ITO) 薄膜的玻璃基片 (面积为 $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$, ITO 厚度为 200 nm) 上制备一维金-银合金波导耦合光子晶体结构。首先,利用干涉光刻的方法,在 ITO 基片上制备周期 450 nm 的光刻胶光栅。随后,将合金纳米颗粒的胶体溶液旋涂于光刻胶光栅上,转速 2000 r/min。利用烷基硫醇修饰的金或合金纳米颗粒胶体在光刻胶表面良好的浸润性,金属纳米颗粒填入光刻胶的凹槽中。最后,将样品放入 350 °C 的马弗炉中加热 20 min,使己硫醇从纳米颗粒的表面脱离,金属纳米颗粒融合成一维金属光子晶体结构。若将样品放入 400 °C 马弗炉中加热 20 min,可进一步去除光刻胶模板,获得光刻胶剥离的金属光子晶体结构。为了便于比较,也同时制备了结构相同的波导耦合纯金光子晶体。

2 结果与讨论

2.1 金-银合金纳米颗粒的表征

原子分数组成为 $\text{Au}_{0.66}\text{Ag}_{0.33}$ 纳米颗粒的 TEM 照

片如图 1 所示,经测量纳米颗粒的直径主要分布在 3~4 nm。合成过程中溶液浓度较高,保护基团采用较短链的 1-己硫醇,所以,所制备的合金纳米颗粒直径增大,利于微纳结构构筑。金-银合金纳米颗粒的高分辨 TEM 照片如图 1 的插图所示,测量得到相邻晶面间距为 0.24 nm,对应于面心立方结构的金或银晶格的 [111] 面。因此,组成合金纳米颗粒的原子采取面心立方堆积。

将实验制备的 1-己硫醇保护的纯银、纯金、 $\text{Ag}_{0.66}\text{Au}_{0.33}$ 合金纳米颗粒,分别溶于正己烷中,测试吸收光谱,其结果如图 2 所示。金纳米颗粒的直径小于 4.4 nm,在可见光谱范围没有明显的吸收峰,是一条随着波长增加,吸收强度逐渐衰减的曲线^[18]。银纳米颗粒吸收峰位于 440 nm,而新合成的双金属纳米颗粒的吸收峰红移至 484 nm。红移的吸收单峰表明,所制备的双金属纳米颗粒是合金材料,并非金、银纳米颗粒的混合物。3 种不同成分的金纳米颗粒胶体溶液的照片如图 2 插图所示,随着成分的变化,溶液颜色由纯银纳米颗粒的黄色变为 $\text{Ag}_{0.66}\text{Au}_{0.33}$ 合金纳米颗粒的红棕色,最后变为纯金纳米颗粒的深褐色。

2.2 波导耦合金-银合金光子晶体的形貌表征

利用所合成的 $\text{Ag}_{0.66}\text{Au}_{0.33}$ 合金纳米颗粒作为“砖块”,组装了周期为 450 nm 的一维合金光子晶体结构,图 3 所示的分别是样品在 350 和 400 °C 的马弗炉中退火 20 min 所获得结构的 SEM 照片。由于合金纳米颗粒具有比金纳米颗粒(熔点 200 °C)更低的熔点,因此,350 °C 退火的合金光子晶体中纳米线断裂,如图 3a 所示,形成一维不连续纳米线构成的金属光子晶体结构。相同结

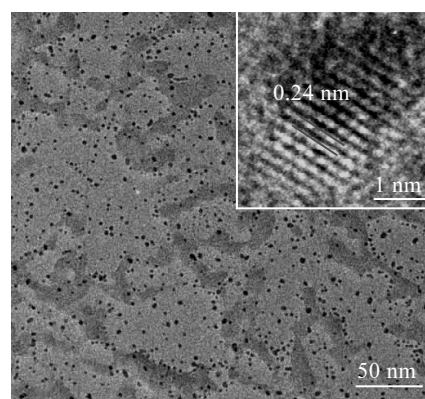


图 1 原子分数为 $\text{Au}_{0.66}\text{Ag}_{0.33}$ 的金-银合金纳米颗粒的 TEM 照片,插图为单个颗粒的高分辨 TEM 照片

Fig.1 TEM image of the alloy nanoparticles with the Au and Ag atomic ratio of $\text{Ag}_{0.66}\text{Au}_{0.33}$ (inset shows the HRTEM picture of the $\text{Ag}_{0.66}\text{Au}_{0.33}$ nanoclusters)

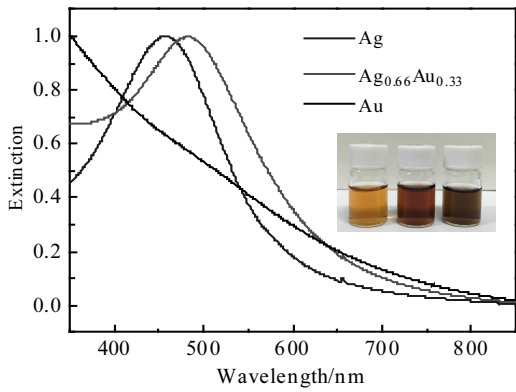


图 2 实验中所合成的金、银以及 $Ag_{0.66}Au_{0.33}$ 合金纳米颗粒胶体的吸收光谱

Fig.2 Optical extinction spectra of the colloidal gold, silver and $Ag_{0.66}Au_{0.33}$ nanoparticles synthesized in experiments

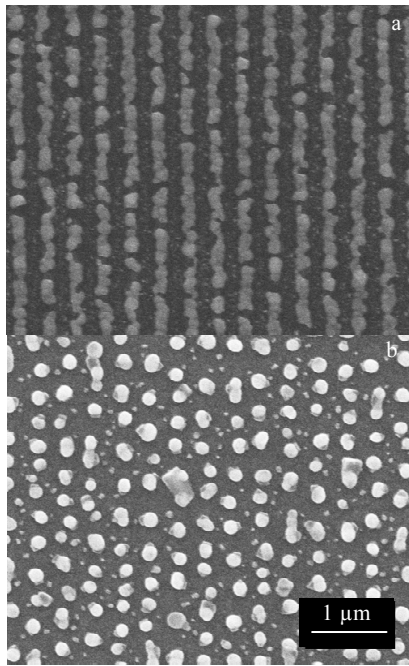


图 3 利用 $Ag_{0.66}Au_{0.33}$ 合金纳米颗粒组装的金属光子晶体的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of the metallic photonic crystals assembled through $Ag_{0.66}Au_{0.33}$ alloy nanoparticles: (a) annealed at 350 °C and (b) annealed at 400 °C

构若在 400 °C 退火 20 min, 则光刻胶模板剥离, 此时合金纳米线进一步熔融收缩, 形成如图 3b 所示近似球形的纳米颗粒, 其直径约 200 nm, 并且合金纳米颗粒在一维方向仍保持了原光子晶体的周期性。

2.3 波导耦合金-银合金光子晶体的角分辨消光光谱

若将合金光子晶体制备在 ITO 厚度为 200 nm 的玻璃基底上, 便获得波导耦合合金光子晶体结构。分别用垂直 (TM 模式) 和平行 (TE 模式) 于纳米线方向的线偏振光为激发光, 以无结构的 ITO 基片为背景, 测试波导耦合合金光子晶体的消光光谱随入射角度的变化规律。其中, 入射角为激发光线与光子晶体所在平面法线之间的夹角。300 °C 退火的波导耦合合金光子晶体的角分辨消光光谱如图 4 所示。由于平行纳米线方向的 TE 模式偏振光不能在可见光谱范围激发纳米线的 LSPR, 部分入射光被合金光栅衍射, 在 ITO 层中形成波导模式。如图 4a 所示, 消光光谱中仅出现 -1 和 +1 阶波导模式的窄带消光峰, 并随着入射角的增加分别向短波和长波方向移动, 由于短波方向难以满足波导层的全反射条件, -1 阶波导模式随入射角的增加而衰减。垂直纳米线方向的 TM 模式偏振光则能够激发纳米线宽带的 LSPR 模式, 并与 ITO 层窄带的波导共振模式耦合, 在波导模式的位置产生透射增强的 Fano 共振信号, 如图 4b 消光光谱所示, +1 阶 Fano 共振谷随激发光入射角度的增大向长波方向移动。

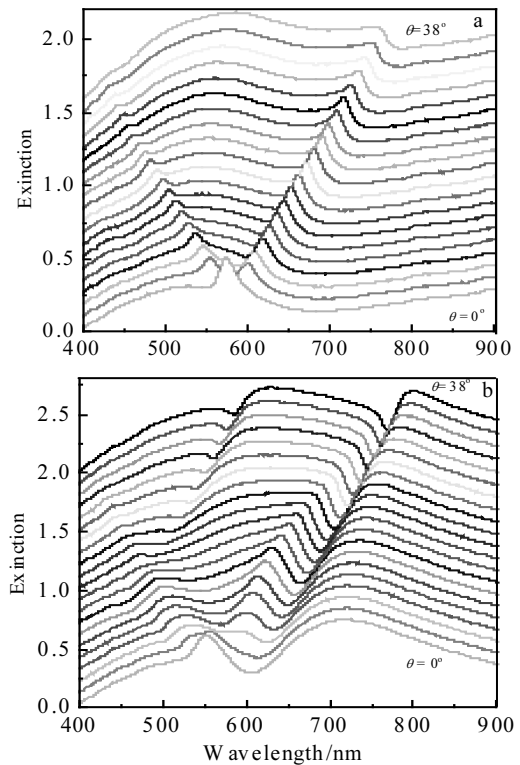


图 4 300 °C 退火的金-银合金波导耦合金属光子晶体对 TE 和 TM 模式入射线偏振光的角分辨消光光谱图

Fig.4 Angle-resolved tuning properties of optical extinction spectral of the 300 °C annealed waveguided gold-silver alloy photonic crystals with the period of 450 nm: (a) for TM and (b) for TE polarizations

将波导耦合合金光子晶体在 400 °C 马弗炉中退火 20 min, 光刻胶剥离, 从图 3b 的 SEM 照片看出: 不连续的纳米线已经融合成周期分布的纳米颗粒。此时, TE 和 TM 模式的入射光都能在可见光谱范围激发合金纳米颗粒的 LSPR 模式, 并与 ITO 层的波导共振模式耦合, 边缘陡峭的 Fano 共振谷出现在 TE 和 TM 模式的消光光谱中, 如图 5a、5b 所示。光刻胶剥离有利于波导耦合金属光子晶体与环境充分接触, 纳米颗粒的形成使得 TM 和 TE 模式的入射光均能激发 Fano 共振信号。由于波导耦合金属光子晶体的 LSPR 模式和 Fano 共振模式对环境折射率敏感, 因此, 400 °C 退火的样品更有利于传感器的制备。

按照文献[10]所述方法组装了检测池, 用来表征波导耦合金属光子晶体的传感特性。将制备在 15 mm × 15 mm 的 ITO 玻璃基片上波导耦合金属光子晶与一片相同尺寸的石英片平行放置, 中间用带有 10 mm × 10 mm 方孔、厚度 1.5 mm 的硅胶垫隔离, 组装完成后用带有通孔的铝板固定。两个注射器针头作为液体的入口和出口, 在金属光子晶体与石英片之间注入不同折射率的介

质。实验中, 我们选择 4 种介质: 空气 ($n=1.0$)、水 ($n=1.333$)、乙醇 ($n=1.361$) 和甲苯 ($n=1.497$), 结构采用周期 450 nm 的金-银合金、纯金波导耦合金属光子晶体, 入射光为 TM 模式的线偏光, 入射角 12° 保持不变, 测得消光光谱随环境折射率变化特性如图 6a、6b 所示。以 Fano 共振信号为指针, 从图 6a 中可以看出: 空气中, 合金光子晶体的 Fano 共振信号位于 652 nm, 向检测池中充入水, 其 Fano 共振谷红移 21 nm, 充入乙醇时, Fano 信号相对于水发生约 2 nm 的微小位移。当检测池中充入甲苯时, Fano 信号较空气红移 35 nm。在 Fano 共振谷红移的同时, 宽带的 LSPR 模式也随之红移。纯金结构的 Fano 共振变化如图 6b 所示, 空气中其 Fano 共振信号位于 655 nm, 当测试池中依次充入水和甲苯时, 其 Fano 共振信号较空气中分别红移了 11 和 20 nm, 仅相当于合金结构的一半, 并且宽带的 LSPR 模式的红移幅度也相对较小。

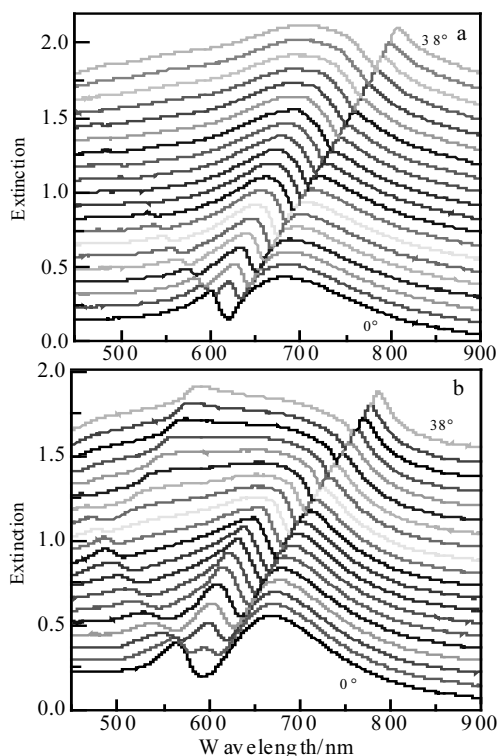


图 5 在 400 °C 退火的金-银合金波导耦合金属光子晶体对 TE 和 TM 模式入射线偏振光的角分辨消光光谱图

Fig.5 Angle-resolved tuning properties of optical extinction spectral of the 400 °C annealed waveguided gold-silver alloy photonic crystals with the period of 450 nm: (a) for TM and (b) for TE polarizations

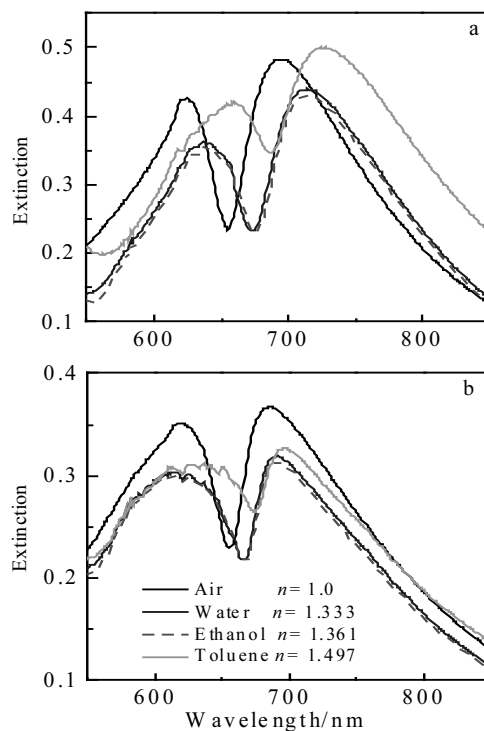


图 6 环境折射率变化对金-银合金和纯金波导耦合金属光子晶体消光光谱的影响

Fig.6 Effects of environmental refractive index changes on the extinction spectra of gold-silver alloy (a) and pure gold (b) waveguided metallic photonic crystals (the surrounding environment are air ($n=1.0$), water ($n=1.333$), ethanol ($n=1.361$) and toluene ($n=1.497$); the incident light is in TM-mode and the incident angle is 12°)

实验中,水和乙醇的折射率相差 0.028,消光光谱难以精确分辨二者的差别,如图 6 中蓝色实线和红色虚线所示。由于 Fano 共振具有陡峭的边缘,即使非常小的光谱移动也能在其边缘放大。将水和乙醇环境中的消光光谱相减得到如图 7 所示的光谱图,合金结构所得信号的谷-峰值为 0.035 OD,是纯金结构 0.014 OD 的 2.5 倍。相同条件下,金-银合金具有比纯金更强的环境折射率敏感特性,简单的测试光路使波导耦合金-银合金光子晶体在新型生物传感器的研究领域表现出潜在的应用价值。

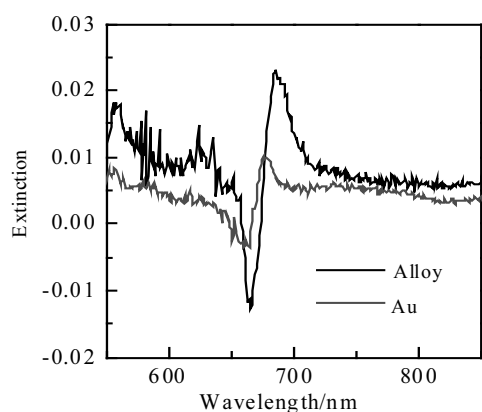


图 7 金-银合金(黑线)和纯金(红线)波导耦合金属光子晶体在水和乙醇环境中的消光光谱之差

Fig.7 Difference of the extinction spectra between gold-silver alloy (black line) and pure gold (red line) waveguided metal photonic crystals in water and ethanol environments

3 结 论

1) 采用改进 Brust 相转移法,高效率合成了 1-己硫醇保护的原子组成为 $\text{Au}_{0.66}\text{Ag}_{0.33}$ 的合金纳米颗粒,并成功组装了波导耦合一维合金光子晶体结构。

2) 400 °C 退火后,TE 和 TM 模式的入射光均能在可见光谱范围激发该结构的 Fano 共振信号。金-银合金纳米结构较强的散射特性,使合金波导耦合光子晶体的 Fano 共振信号较纯金结构的更强、边缘更陡峭。

3) 以窄带的 Fano 共振为指针,相同条件下合金结构的消光光谱随环境折射率变化比纯金更灵敏,光谱变化幅度是纯金的 2 倍。

4) 利用 Fano 共振陡峭的边缘对消光光谱微小变化的放大功能,测量环境折射率的微小变化,获得合金结构的信号强度是纯金结构的 2.5 倍。金-银合金波导耦合金属光子晶体具有比纯金结构更优的传感灵敏性。

参考文献 References

- [1] Nozaki K, Tanabe T, Shinya A *et al.* *Nat Photonics*[J], 2010, 4(7): 477
- [2] Liu Y J, Lu M Q, Ding X Y *et al.* *J Lab Autom*[J], 2013, 18(4): 291
- [3] Lin Y H, Zhai T R, Ma Q L *et al.* *Opt Express*[J], 2013, 21(9): 11315
- [4] Golmohammadi S, Ahmadivand A. *Plasmonics*[J], 2014, 9(6): 1447
- [5] Zhang X P, Sun B Q, Richard H Friend. *Nano Lett*[J], 2006, 6(4): 651
- [6] Zhang X P, Sun B Q, Guo H C *et al.* *Appl Phys Lett*[J], 2007, 90(13): 143
- [7] Liu H M, Pang Z G, Zhai T R *et al.* *Chin Opt Lett*[J], 2012, 10(B06): 190
- [8] Liu H M, Zhang X P, Zhai T R. *Opt Express*[J], 2013, 21(13): 15314
- [9] Liu H M, Zhang X P, Zhai T R *et al.* *Nanoscale*[J], 2014, 6(10): 5099
- [10] Zhang X P, Ma X M, Dou F *et al.* *Adv Funct Mater*[J], 2011, 21(22): 4219
- [11] Zhang Z, Liu J, Lu D F *et al.* *Acta Phys-Chim Sin*[J], 2014, 30(9): 1771
- [12] Cui Y, Ren B, Yao J L *et al.* *J Phys Chem B*[J], 2006, 110(9): 4002
- [13] Gong X Z, Yang Y, Huang S M *et al.* *J Phys Chem C*[J], 2010, 114(42): 18073
- [14] Kuladeep R, Jyothi L, Alee K S *et al.* *Opt Mater Express*[J], 2012, 2(2): 161
- [15] Mallin M P and Murphy C J. *Nano Lett*[J], 2002, 2(11): 1235
- [16] Chimentão R J, Cota I, Dafinov A *et al.* *J Mater Res*[J], 2006, 21(1): 10
- [17] Brust M, Walker M, Bethell D *et al.* *J Chem Soc, Chem Commun*[J], 1994, 7(7): 801
- [18] Philipse A P, Wierenga A M. *Langmuir*[J], 1998, 14(1): 49

Sensing Characteristics of the Gold-Silver Alloy Nanoparticles Assembled Waveguided Metallic Photonic Crystals

Mu Yunyun, Liu Hongmei, Li Hang, Han Jia, Huang Cuiying, Wang Meng, Zhai Tianrui, Zhang Xinping
(Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: With improved Brust method, we synthesized 1-hexanthiol modified gold-silver alloy nanoparticles with an atomic composition of $\text{Ag}_{0.66}\text{Au}_{0.33}$. Using the alloy nanoparticles as “building block”, we successfully assemble one-dimensional waveguided alloy photonic crystals through a solution processible method. Under the same conditions, the sensitivity of the biosensor built with the waveguided alloy photonic crystals is 2.5 times as large as that of the similar structure made of pure gold. Gold-silver alloy nanoparticles assembled waveguided metallic photonic crystals exhibit potential application in biosensors due to the low-cost fabrication process and simple testing methods.

Key words: gold-silver alloy nanoparticles; the waveguided metallic photonic crystals; Fano resonance; biosensors

Corresponding author: Liu Hongmei, Ph. D., Associate Professor, Institute of Information Photonics Technology, College of Applied Sciences, Beijing University of Technology, Beijing 100124, P. R. China, Tel: 0086-10-67392421, E-mail: hmliu@bjut.edu.cn