

# 基于光栅结构太赫兹谐振器的醇水混合液检测

王鹏骜<sup>1</sup>, 何明霞<sup>1\*</sup>, 田震<sup>1</sup>, 赵红卫<sup>2</sup>

<sup>1</sup>天津大学精密仪器与光电子工程学院, 天津 300072;

<sup>2</sup>中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800

**摘要** 利用基于柔性衬底的谐振器透射式太赫兹时域光谱 (THz-TDS) 系统, 对不同体积分数的乙醇-水混合液进行检测。随着乙醇体积分数增加, 谐振频率出现蓝移, 第二谐振峰的偏移量大于第一谐振峰的偏移量, 最大偏移量达到 52 GHz, 灵敏度约为 100 GHz/RIU。由于谐振器的柔性和极低的样品消耗 (约 20  $\mu\text{L}$ ), 这种方法使 THz-TDS 和太赫兹谐振器在生物领域的应用成为可能。

**关键词** 太赫兹技术; 太赫兹光谱; 表面等离子激元; 谐振器; 介电常数; 灵敏度

中图分类号 O433.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.0614015

## Detection of Alcohol-Water Mixture Based on Grating-Structured Terahertz Resonator

Wang Pengfei<sup>1</sup>, He Mingxia<sup>1\*</sup>, Tian Zhen<sup>1</sup>, Zhao Hongwei<sup>2</sup>

<sup>1</sup>School of Precision Instruments and Opto-Electronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

<sup>2</sup>Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Science, Shanghai 201800, China

**Abstract** A flexible metamaterial-based resonator was used to monitor the alcohol-water mixtures with different volume fractions using the terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS) in a transmission geometry. As the volume fraction of alcohol increases, the resonant frequencies of the biosensor blue-shift. The frequency shift of the second peak is higher than that of the first peak, the maximum shift value is 52 GHz, and the sensitivity is around 100 GHz/RIU. The developed resonator is flexible and has extremely low solution consumption ( $\approx 20 \mu\text{L}$ ), indicating the proposed method shows possibility for the applicability of THz-TDS and the industrial application of THz resonators in the field of biology.

**Key words** terahertz technology; terahertz spectroscopy; surface plasmon; resonator; dielectric constant; sensitivity

**OCIS codes** 300.6495; 240.6680; 230.5750

## 1 引 言

目前, 太赫兹时域光谱 (THz-TDS) 技术已被广泛应用于生物检测领域, 如药物检测<sup>[1-2]</sup>、癌症诊断<sup>[3-4]</sup>和医学成像<sup>[5-7]</sup>等。然而在研究溶液样品时, 水的存在带来了巨大挑战: 不仅使有效光谱范围变窄, 而且将样品信息掩盖在水的强吸收背景中, 为太赫兹光谱解释带来了困难<sup>[8-10]</sup>。为了避免太赫兹波在穿透水层时的高能量损失, 反射式 THz-TDS 系统被应用于溶液样品的研究中<sup>[11]</sup>。

为了使相位变化最小, 反射式 THz-TDS 系统必须满足反射镜表面与样品放置在同一水平面上这一条件, 这就给系统搭建带来了一定难度。为了简化实验系统, 本课题组采用透射式 THz-TDS 系统; 同时, 为了提高溶液测量的灵敏度, 在实验中引入了基于亚波长微结构的传感器。传感器的谐振峰可以作为“指针”, 用来表征被测样品的介电特性。选择不同比例的水-乙醇混合溶液作为被测样品, 对传感器的灵敏度进行验证, 为将传感器应用于生物检测领域提供参考。

收稿日期: 2019-01-30; 修回日期: 2019-02-17; 录用日期: 2019-03-04

基金项目: 国家自然科学基金(61675151)

\* E-mail: hhmmxx@tju.edu.cn

## 2 基本原理

### 2.1 表面等离子激元

表面等离子激元(SP)是指沿着导电材料(例如金

属)表面传播的波。表面等离子激元共振(SPR)是金属-电介质界面自由电荷的集体振荡,如图 1(a)所示,它来自于表面自由电子与电磁场(光场)之间的相互作用<sup>[12]</sup>,沿着金属-电介质界面传播。

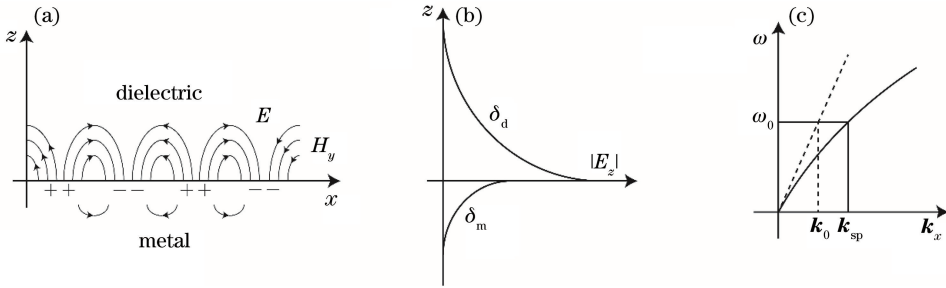


图 1 表面等离子激元效应示意图。(a)表面电荷产生需要的垂直于表面的电场;  
(b)垂直方向上的电场是距离的函数;(c) SP 与入射光之间的动量不匹配

Fig. 1 Schematic of surface plasmon. (a) Electric field normal to surface required for charge generation;  
(b) vertical electric field as function of distance; (c) momentum mismatch between SP and incident light

表面电荷与电磁场之间的相互作用会产生两个结果。第一个结果是关于电场的传播特性。垂直于表面的场强度随表面距离增大呈指数衰减,这也被称为倏逝场。这是由于 SP 的非辐射性质将能量限制在了金属-电介质界面,如图 1(b)所示。

第二个结果是表面电荷与电磁场之间的相互作用导致 SP 模式的动量  $\hbar k_{sp}$  ( $\hbar$  为约化普朗克常量,  $k_{sp}$  为 SP 波矢量),这一动量大于相同频率的自由空间光子的动量,如图 1(c)所示。 $k_0$  是自由空间波矢。将适当的边界条件代入麦克斯韦方程,与频率相关的 SP 波矢量  $k_{sp}$  可以写成

$$k_{sp} = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}}, \quad (1)$$

式中: $\epsilon_m$  和  $\epsilon_d$  分别为金属和电介质的介电常数。动量的增加和 SP 与表面的结合有关,因此如果使用光来生成 SP,则必须补偿 SP 与相同频率的自由空间光之间的动量不匹配。

### 2.2 亚波长微结构的设计与加工

将自由空间光转换为 SP 模式的一种适宜的方法是将金属修饰为周期性亚波长阵列,这种方法被广泛应用于太赫兹器件的设计和加工中<sup>[13-15]</sup>。电磁场垂直入射时,谐振波长可以表示为<sup>[16]</sup>

$$\lambda_{sp} = \Lambda \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}}, \quad (2)$$

式中: $\Lambda$  为与亚波长结构有关的参数,它为设计结构提供了高度的灵活性。

周期排列的亚波长结构可以通过传统光刻和真

空热蒸镀工艺在衬底上实现。先将硅基底清洗干净,在硅基底上先旋涂聚酰亚胺(PI)层并进行烘烤,得到 PI 固体薄膜层;然后用甩胶机将正光胶 S-1813 旋涂到 PI 薄膜上,在烤箱中烘烤 90 s;再利用紫外光和接触式掩膜进行曝光,之后进行 1 min 显影,此时,在 PI 薄膜上就可以得到有结构的正光胶层;接着,在  $1.33 \times 10^{-3}$  Pa 的真空环境中,将 200 nm 厚的铝膜蒸镀在基底上,蒸镀速率约为 10 nm/s;最后经剥离后就得到完整的 PI 衬底亚波长周期结构。

依照上述流程,加工得到亚波长周期金属光栅,周期为  $77 \mu\text{m}$ 。其中缝宽为  $33 \mu\text{m}$ ,铝金属条宽度为  $44 \mu\text{m}$ ,如图 2 所示,其中电介质厚度  $L = 20 \mu\text{m}$ ,铝金属条厚度  $D = 200 \text{ nm}$ 。对于这种结构,反常透射是由两种因素造成的:一是入射太赫兹波与波导的共振激发表面等离子极化激元(SPP),引起太赫兹波的透过率减小;二是金属光栅上下表面的 SPP 耦合可以提高太赫兹波的透过率<sup>[17]</sup>。

在太赫兹体系中,金属的介电常数  $\epsilon_m$  比电介质的介电常数  $\epsilon_d$  大几个数量级,因此  $\lambda_{sp}$  可以认为是电介质介电常数  $\epsilon_d$  的函数,这也意味着它对周围材料介电性能的变化敏感。SPP 的共振频率可以用垂直入射下的色散关系描述如下:

$$f_{\text{SPP}} = \frac{c_0 m}{L'} \sqrt{\frac{\epsilon_m + \epsilon_d}{\epsilon_m \epsilon_d}} \approx \frac{c_0 m}{L \sqrt{\epsilon_d}}, \quad (3)$$

式中: $c_0$  为光速; $L'$  和  $m$  分别为光栅间距和正整数。介质的折射率  $n_d$  和介电常数  $\epsilon_d$  满足以下关系:

$$n_d = \sqrt{\epsilon_d}. \quad (4)$$

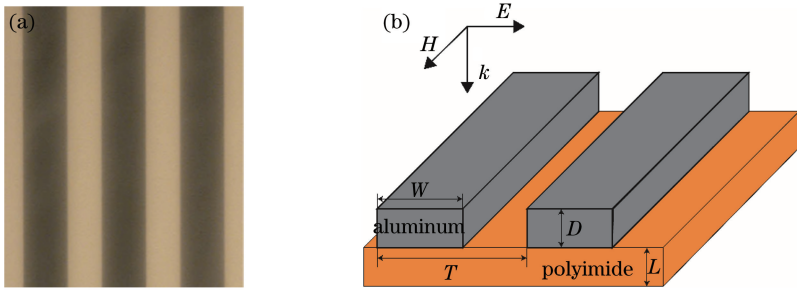


图 2 光栅结构。(a)周期性光栅结构的光学图像;(b)具有几何参数的金属光栅示意图

Fig. 2 Grating structure. (a) Optical image of periodic grating structure; (b) schematic of metallic grating with geometric parameters

结合(3)式和(4)式可以看出,传感器的谐振频率与电介质介电常数的平方根,即电介质的折射率成反比。因此,通过传感器谐振频率的变化,可以推导出电介质介电特性的变化规律。

### 3 样品准备与实验系统

#### 3.1 样品准备

无水乙醇购于国药集团化学试剂有限公司。在实验室中配制了 6 个不同体积分数的乙醇-水混合液样品,样品中乙醇的体积分数分别为 0%、20%、40%、60%、80%、100%。在样品配制过程中,所有用到的离心管均先用无水乙醇清洗,并在 60 °C 的真空干燥箱中进行干燥处理,以排除灰尘等杂质对实

验的影响。

#### 3.2 实验系统

本实验所采用的 THz-TDS 系统为商用 TAS7400TS 系统(日本 Advantest 公司),系统示意图如图 3 所示。

系统采用透射式模块,在太赫兹波垂直入射样品的条件下使用,空扫时的动态频率范围为 0.5~5.0 THz,频率分辨率为 1.9 GHz,信噪比为 60 dB。基于异步采样原理,电控双激光器在时间尺度上放大了超快瞬态信号的时间过程,将一次扫描测量时间缩短至数百毫秒<sup>[18]</sup>。因此,为了减小系统噪声对测量带来的误差,对于每个样品,每次测量结果均为 1024 次扫描后的平均值。

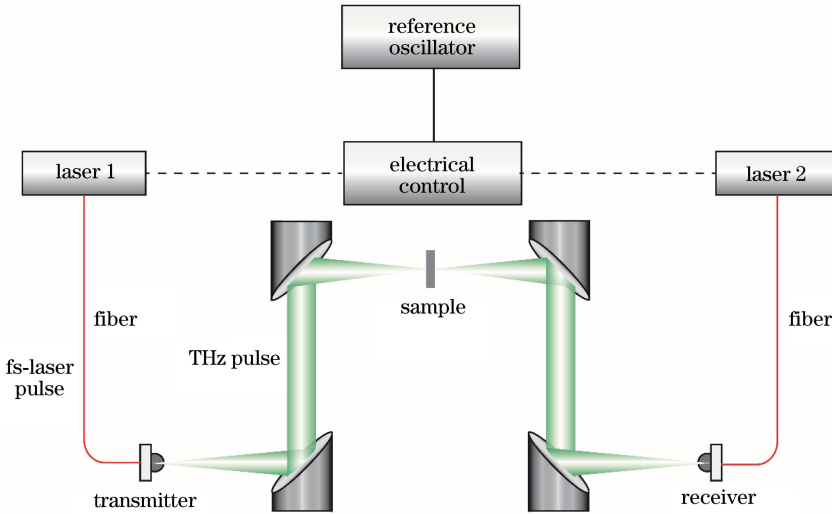


图 3 TAS7400TS THz-TDS 系统示意图

Fig. 3 Schematic of TAS7400TS THz-TDS system

### 4 实验结果与讨论

所有的溶液样品都在 TAS7400TS THz-TDS 系统中进行测量,其有效频率的上限可达 4.2 THz。必须指出的是,由于传感器的衬底为聚酰亚胺,传感器

的柔性可能会导致样品厚度发生变化,从而在谐振频率变化量的研究中引入误差。为了使这种影响最小化,对于每个样品,至少重复测量三遍,且在不同时间重复进行三次。通过截去时域上太赫兹脉冲的反射峰,并进行傅里叶变换和 25 点 Savitzky-Golay 平滑处

理,得到较为平滑的吸收系数曲线。

Savitzky-Golay 滤波方法是一种卷积拟合算法,可以应用于对一组数据点的平滑,在增加信噪比的同时不会大幅扭曲信号,具有更稳定、误差更小的平滑去噪效果。具体来说,25 点 Savitzky-Golay 平滑选择每 25 个连续相邻的数据点,通过线性最小二乘法,用低阶多项式拟合得到平滑曲线。相比于其他滤波算法,Savitzky-Golay 方法的一大优势是能够保留极值特征。由于主要关注谐振峰的位置信息,因此 Savitzky-Golay 方法可以最大程度地保留谐振峰处的谱线形状。通过比较 5 点、15 点和 25 点 Savitzky-Golay 平滑的结果可以发现,仅存在谱线信噪比的差异,谐振峰位置在可达到的频域分辨率范围内保持不变。为了得到更高的信噪比,最终选择对频域数据进行 25 点 Savitzky-Golay 平滑。在对数据进行处理时,将与吸收系数最大值点所对应的频率视为谐振频率。

首先,使用传感器对纯水样品进行检测,结果如图 4 所示。两个谐振峰分别位于 2.67 THz 和 3.85 THz 处。使用基于 Debye 模型<sup>[19]</sup> 的双蒸水的介电参数,在 CST Microwave Studio 软件中进行模拟,模拟结果如图 4 所示。由图 4 可知,模拟结果与实验数据吻合良好。

根据麦克斯韦方程组和微扰理论,结合电场能量密度和磁场能量密度的等价性可知,谐振频率的相对位移为<sup>[20]</sup>

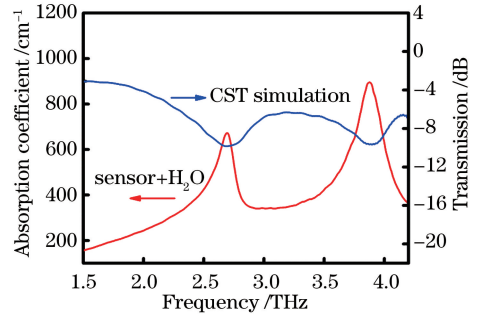


图 4 使用传感器对水的测量结果和模拟结果  
Fig. 4 Experimental and simulated results of water by sensors

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{\Delta \omega}{\omega_0} = \frac{-\int_{v_0} (\Delta \epsilon |E_0|^2 + \Delta \mu |H_0|^2) dv}{\int_{v_0} (\epsilon |E_0|^2 + \mu |H_0|^2) dv} \approx \frac{-\int_{v_0} (\Delta \epsilon |E_0|^2) dv}{2 \int_{v_0} (\epsilon |E_0|^2) dv}, \quad (5)$$

式中: $\Delta \omega$  为谐振中心角频率的变化; $\omega_0$  为谐振中心角频率; $E_0$ 、 $H_0$  分别为传感器中的电场强度和磁场强度; $\epsilon$  为介电常数; $v$  为体积; $v_0$  为有效积分体积; $\Delta \epsilon$  为介电常数的变化; $\Delta \mu$  为磁导率的变化。基于乙醇-水混合液的非磁性, $\Delta \mu$  不予考虑。对于具有多个谐振频率的系统,频移  $\Delta f$  与中心频率  $f_0$  成正比。

在此基础上,使用相同的方法对不同体积分数的乙醇-水混合液进行了检测,谐振峰位置如图 5 所示。

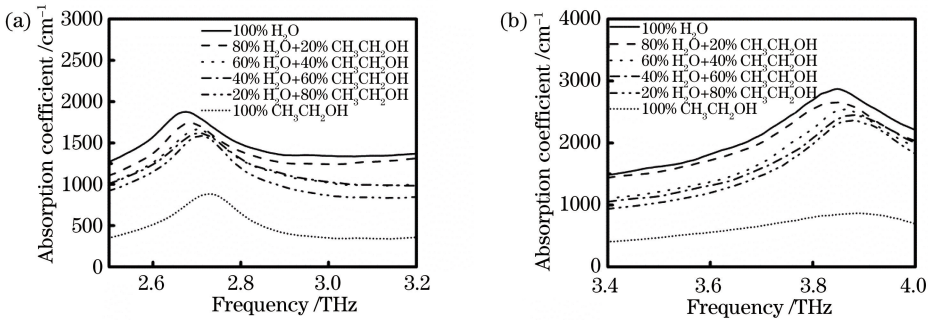


图 5 使用传感器测得的不同体积分数乙醇-水混合液的太赫兹吸收曲线。(a)谐振峰 1 处;(b)谐振峰 2 处  
Fig. 5 Experimentally measured THz absorption curves of alcohol-water mixtures with different volume fractions by sensors. (a) At resonant peak 1; (b) at resonant peak 2

使用该传感器测量了不同体积分数乙醇-水混合液的吸收系数。图 5 绘制了每个样品 9 次测量的平均曲线。乙醇体积分数的增加带来了两个明显的结果。从吸收系数上来说,随着乙醇体积分数增大,吸收系数呈现递减的趋势。值得注意的是,100%乙醇样品的吸收系数明显小于其他样品,这是由于在

太赫兹波段,水的吸收明显大于乙醇的吸收。当样品中的含水量达到一定比例后,样品吸收主要来自于水的贡献。这也是区分不同高含水量样品(如生物样品)十分困难的重要原因。此外,随着乙醇体积分数增大,谐振峰谐振频率出现蓝移(向高频方向偏移)。谐振峰 1 的谐振频率从 2.6741 THz 偏移到

2.7194 THz, 谐振峰 2 的谐振频率从 3.8471 THz 偏移到 3.8991 THz。依据(3)式, 频率蓝移可以认为是传感器周围环境, 即溶液样品介电常数减小造成的。

为了得到不同样品的介电特性, 首先用 100  $\mu\text{m}$  厚的标准石英池(Hellma Analytics 公司)测量了在不加传感器的条件下, 不同体积分数乙醇-水混合液的介电常数。将约 20  $\mu\text{L}$  的乙醇-水混合液样品滴入 100  $\mu\text{m}$  厚的开槽石英片中, 利用溶液的表面张力吸附平石英片, 同时保证样品槽内不存在气泡。通过磁铁提供额外的压力, 以确保样品厚度不变且密封严密。空比色皿信号被选作参考信号。在 293 K、正常大气压下进行测量, 以消除温度和压力对介电常数带来的影响<sup>[21]</sup>。溶液样品的介电常数

曲线和折射率曲线绘制在图 6 中, 可见, 介电常数和折射率均随着乙醇体积分数的增加而递减, 这与谐振峰蓝移的原因相对应。

从图 6(b) 可以看到, 水的折射率约为 2.00, 乙醇的折射率约为 1.50, 折射率的变化为 0.50。与之对应, 传感器谐振峰的变化分别为 45.3 GHz(谐振峰 1)和 53.0 GHz(谐振峰 2), 因此该传感器的灵敏度约为 100 GHz/RIU, 即折射率每变化 1 个单位(1 RIU), 传感器谐振峰的偏移量约为 100 GHz。

进一步研究谐振频率偏移随体积分数变化的规律。对于每个样品, 通过对 9 个测量光谱的平均来提取共振频率。平均共振频率在图 7 中作为乙醇体积分数的函数进行绘制。误差棒是 9 个测量光谱的标准差。

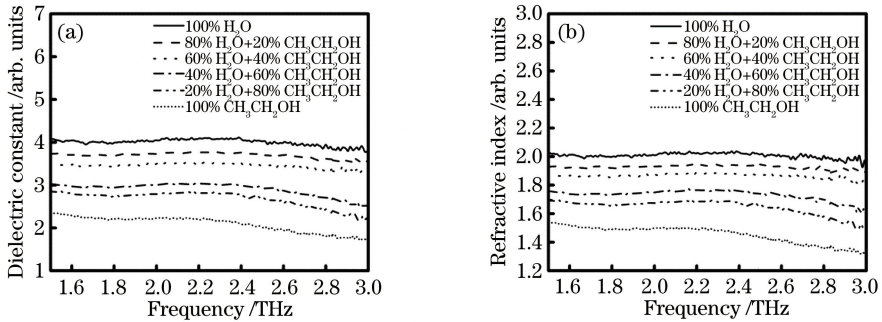


图 6 不同体积分数乙醇-水混合液的物理参数。(a)介电常数;(b)折射率

Fig. 6 Physical parameters of alcohol-water mixtures with different volume fractions.

(a) Dielectric constant; (b) refractive index

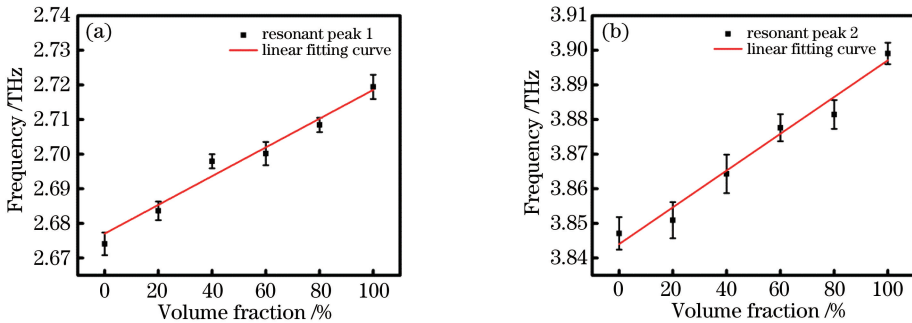


图 7 传感器谐振频率与乙醇体积分数之间的关系。(a)谐振峰 1;(b)谐振峰 2

Fig. 7 Relationship between resonant frequency of sensor and volume fraction of alcohol. (a) Peak 1; (b) peak 2

总的来说, 谐振峰 1 和 谐振峰 2 的谐振频率随着乙醇体积分数的增加而增大。对该变化趋势进行线性拟合, 拟合曲线函数见表 1, 其中:  $c$  为乙醇的体积分数(%);  $f$  谐振频率(THz);  $R^2$  为决定系数, 用于评价线性回归曲线对离散点的拟合效果,  $R^2$  值越接近于 1, 拟合效果越好。

THz-TDS 系统具有很高的频域分辨率(1.9 GHz), 这使观察谐振峰的细微频移成为可能。

表 1 线性拟合曲线的函数和  $R^2$  值

Table 1 Functions and  $R^2$  values of linearly fitted curves

Resonant peak	Function of fitted curve	$R^2$
1	$f = 2.67706 + 0.000415c$	0.942
2	$f = 3.84403 + 0.000531c$	0.969

谐振峰 1 的蓝移为 45.3 GHz, 拟合直线的斜率为 0.000415, 谐振峰 2 的蓝移为 52 GHz, 拟合直线的斜率为 0.000531。通过比较可以看出, 谐振峰 2 的

频移比谐振峰 1 更大,这与(5)式一致。因此,这种基于微结构的传感器有望发展成为检测乙醇含量的无标记检测工具。

## 5 结 论

本课题组将一种柔性的、基于周期性光栅金属微结构的传感器用于检测不同体积分数的乙醇-水混合液,通过传感器谐振峰的偏移来表征样品的介电特性。该传感器需要的样品量很少(约 20  $\mu\text{L}$ ),并且对周围介电环境具有良好的灵敏度(约 100 GHz/RIU)。研究结果表明:该传感器具有被开发为廉价、无标记、高灵敏度的介电常数检测工具的潜力和可行性。这为其应用于昂贵的生物材料的检测奠定了基础。

## 参 考 文 献

- [1] Strachan C J, Taday P F, Newnham D A, *et al.* Using terahertz pulsed spectroscopy to quantify pharmaceutical polymorphism and crystallinity [J]. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2005, 94(4): 837-846.
- [2] Zeitler J A, Taday P F, Newnham D A, *et al.* Terahertz pulsed spectroscopy and imaging in the pharmaceutical setting: a review [J]. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 2007, 59(2): 209-223.
- [3] Oh S J, Huh Y M, Suh J S, *et al.* Cancer diagnosis by terahertz molecular imaging technique [J]. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 2012, 33(1): 74-81.
- [4] Eadie L H, Reid C B, Fitzgerald A J, *et al.* Optimizing multi-dimensional terahertz imaging analysis for colon cancer diagnosis [J]. *Expert Systems with Applications*, 2013, 40(6): 2043-2050.
- [5] Han P Y, Cho G C, Zhang X C. Time-domain transillumination of biological tissues with terahertz pulses [J]. *Optics Letters*, 2000, 25(4): 242-244.
- [6] Hoshina H, Hayashi A, Miyoshi N, *et al.* Terahertz pulsed imaging of frozen biological tissues [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(12): 123901.
- [7] Ferguson B, Wang S, Gray D, *et al.* Identification of biological tissue using chirped probe THz imaging [J]. *Microelectronics Journal*, 2002, 33(12): 1043-1051.
- [8] Turton D A, Senn H M, Harwood T, *et al.* Terahertz underdamped vibrational motion governs protein-ligand binding in solution [J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3999.
- [9] Xu Y, Havenith M. Perspective: watching low-frequency vibrations of water in biomolecular recognition by THz spectroscopy [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2015, 143(17): 170901.
- [10] Arikawa T, Nagai M, Tanaka K. Characterizing hydration state in solution using terahertz time-domain attenuated total reflection spectroscopy [J]. *Chemical Physics Letters*, 2008, 457(1/2/3): 12-17.
- [11] Thrane L, Jacobsen R H, Uhd Jepsen P, *et al.* THz reflection spectroscopy of liquid water [J]. *Chemical Physics Letters*, 1995, 240(4): 330-333.
- [12] Barnes W L, Dereux A, Ebbesen T W. Surface plasmon subwavelength optics [J]. *Nature*, 2003, 424(6950): 824-830.
- [13] Sun H H, Yan F P, Tan S Y, *et al.* Simulation analysis on design of permeability-near-zero terahertz metamaterials [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(6): 0614001.  
孙慧慧, 延凤平, 谭思宇, 等. 磁导率近零太赫兹超材料设计的仿真分析 [J]. *中国激光*, 2018, 45(6): 0614001.
- [14] Wang J L, Zhang B Z, Duan J P, *et al.* Flexible dual-stopband terahertz metamaterial filter [J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(10): 1016001.  
王俊林, 张斌珍, 段俊萍, 等. 柔性双阻带太赫兹超材料滤波器 [J]. *光学学报*, 2017, 37(10): 1016001.
- [15] Cao J G, Zhou Y X. Polarization modulation of terahertz wave by graphene metamaterial with grating structure [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(9): 092501.  
曹建国, 周译玄. 栅状结构石墨烯超材料的太赫兹波偏振调制 [J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(9): 092501.
- [16] Luo X G, Ishihara T. Surface plasmon resonant interference nanolithography technique [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84(23): 4780-4782.
- [17] Li D, Shu S W, Li F F, *et al.* Anomalous transmission of terahertz wave through one-dimensional lamellar metallic grating [J]. *Optics Communications*, 2011, 284(10/11): 2415-2419.
- [18] Yasui T, Saneyoshi E, Araki T. Asynchronous optical sampling terahertz time-domain spectroscopy for ultrahigh spectral resolution and rapid data acquisition [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(6): 061101.
- [19] Jepsen P U, Møller U, Merbold H. Investigation of aqueous alcohol and sugar solutions with reflection terahertz time-domain spectroscopy [J]. *Optics Express*, 2007, 15(22): 14717-14737.
- [20] Zhang C H, Liang L J, Ding L, *et al.* Label-free

measurements on cell apoptosis using a terahertz metamaterial-based biosensor [J]. Applied Physics Letters, 2016, 108(24): 241105.

[21] Tan C Y, Huang Y X. Dependence of refractive

index on concentration and temperature in electrolyte solution, polar solution, nonpolar solution, and protein solution [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2015, 60(10): 2827-2833.