

## 激光与光电子学进展

## 基于超材料的太赫兹技术检测蔬菜中的水胺硫磷

尹旭翱, 王雨田, 李星, 马小睿, 张若桐, 邵咏妮\*

上海理工大学光电信息与计算机工程学院, 上海 200093

**摘要** 水胺硫磷作为一种高效广谱农药常用于蔬菜害虫防治,但其高毒性、易残留的特点对人体健康构成巨大风险,为此本文提出利用基于超材料的太赫兹技术检测蔬菜中低质量浓度的水胺硫磷。根据开口谐振环原理设计了一款高性能超材料,其品质因数  $Q$  达到 65。通过测试白菜叶中不同质量浓度水胺硫磷在超材料下的太赫兹频谱,建立了谐振峰频移量与质量浓度的指数拟合模型,其决定系数  $R^2$  达到 0.99765,实验检测质量浓度最低至 0.00087 mg/L。相较于传统方法,超材料结合太赫兹技术不仅具有更低的检测限还简化了预处理环节。因此本文提出方法可高效、快速地检测蔬菜中低质量浓度的水胺硫磷。

**关键词** 光谱学; 超材料; 太赫兹; 水胺硫磷; 开口谐振环

**中图分类号** O439 **文献标志码** A

**DOI:** 10.3788/LOP221309

## Terahertz Detection of Isocarbophos in Vegetables Based on Metamaterials

Yin Xuao, Wang Yutian, Li Xing, Ma Xiaorui, Zhang Ruotong, Shao Yongni\*

School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China

**Abstract** Isocarbophos is a highly effective broad-spectrum pesticide that is often used in vegetable pest control. However, it is highly toxic and produces residues that pose a severe risk to human health. Therefore, this paper proposes an approach based on metamaterial terahertz technology for detecting isocarbophos at low mass concentrations in vegetables. According to the split-ring resonator principle, a high-performance metamaterial is designed with a quality factor ( $Q$ ) of 65. By testing the terahertz spectra of different mass concentrations of isocarbophos in cabbage leaves containing metamaterials, an exponential fitting model between the frequency shift of the resonance peak and the mass concentration is established. The determination coefficient  $R^2$  is 0.99765, and the lowest mass concentration detected in the experiment is 0.00087 mg/L. Compared with traditional methods, metamaterial-based terahertz technology has a lower detection limit and simplifies the pretreatment process. The proposed method determines low mass concentrations of isocarbophos in vegetables rapidly and effectively.

**Key words** spectroscopy; metamaterial; terahertz; isocarbophos; split-ring resonator

## 1 引言

水胺硫磷(Isocarbophos)作为一种有机磷农药,因其杀虫范围广、效率高、成本低而成为现代农业中应用最广泛的化学农药之一<sup>[1]</sup>,它对鳞类、鳞翅目、同翅目害虫具有良好的防治作用<sup>[2]</sup>。由于其残留期长<sup>[3]</sup>,在人体内可引起神经毒性、免疫毒性、遗传毒性、生殖发育毒性等不良反应<sup>[4]</sup>。因此国家标准 GB2763-2021(食品中农药最大残留限量标准)中规定,水胺硫磷在蔬菜中的最大残留限量(MRL)为 0.05 mg/L,每日允许摄

入量(ADI)为 0.003 mg/L<sup>[5]</sup>。

对于这种痕量残留于蔬菜中就有巨大毒性的农药,需要做到低质量浓度检测。目前检测水胺硫磷的方法主要有高效液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)<sup>[6]</sup>、酶联免疫吸附分析法(ic-ELISA)<sup>[7]</sup>和荧光探针法(FP)<sup>[8]</sup>。但这些方法受限于检测限不理想(无法有效检测 ADI)、预处理过程繁琐(需要添加其他试剂进行提纯或反应)、只适用于检测纯品(没有结合到蔬菜)等不足,无法进行有效的低质量浓度检测。

太赫兹时域光谱(THz-TDS)技术是近些年来广

收稿日期: 2022-04-15; 修回日期: 2022-05-11; 录用日期: 2022-05-19; 网络首发日期: 2022-05-29

基金项目: 上海市自然科学基金(21ZR1444700)

通信作者: \*ynshao@usst.edu.cn

受关注的新型光谱技术。由于大部分非极性分子的转动和振动能级都在太赫兹波段内,继而根据不同分子在太赫兹波段的“指纹谱”能对物质进行成分、品质的鉴别<sup>[9]</sup>。为了进一步提高检测灵敏度,一些学者提出利用超材料增强太赫兹波与物质的相互作用<sup>[10-11]</sup>。超材料是一种人工设计的亚波长周期性结构,具有独特的电磁特性和显著的局域性增强功能。外界微量物质的引入会诱导超材料表面局域电场发生微小的变化,最终体现在太赫兹频谱的变化上<sup>[12]</sup>。近年来,相关研究取得了良好进展,Huo等<sup>[13]</sup>利用方形开口超材料有效检测了1 mg/L 吡虫啉农药。Nie等<sup>[14]</sup>利用高掺杂硅基超材料有效检测了0.1 mg/L 毒死蜱农药。因此,利用基于超材料的太赫兹技术能对高质量浓度农药进行有效检测,但对于低质量浓度农药的检测,目前相关的文献较少。

为了进一步提高水胺硫磷的检测灵敏度,本文采取基于超材料的太赫兹检测技术,设计了一款基于开口谐振环原理的高性能超材料。针对不同质量浓度水胺硫磷在超材料下的太赫兹频谱变化,建立了质量浓

度-频移回归模型,实现了蔬菜中低质量浓度水胺硫磷的检测。

## 2 超材料结构仿真与分析

### 2.1 超材料参数

本文基于开口谐振环原理(SRR)<sup>[15]</sup>,使用CST软件设计了一种超材料。为了使太赫兹波近似于无损地穿过衬底,获得更大的频谱强度,衬底材料的介电常数和厚度都应较小<sup>[16]</sup>。因此本文选用聚酰亚胺(PI)作为衬底,其介电常数 $\epsilon = 3.5$ ,衬底厚度 $h = 25 \mu\text{m}$ 。图1(a)、1(b)为超材料的结构示意图,在衬底表面沉积了对称开口金属(Au)圆环阵列。优化后的结构参数如下:圆环内半径 $R_1 = 24 \mu\text{m}$ ,圆环外半径 $R_2 = 30 \mu\text{m}$ ,开口大小 $a = 2 \mu\text{m}$ ,金属厚度 $t = 0.2 \mu\text{m}$ ,阵列周期 $w = 90 \mu\text{m}$ 。利用传统的光刻和金属化工工艺制造表面结构和衬底,将金环阵列沉积在聚酰亚胺上,然后进行剥离工艺。经过上述加工流程制得的超材料如图1(c)所示,其在光学显微镜下的部分结构如图1(d)所示。

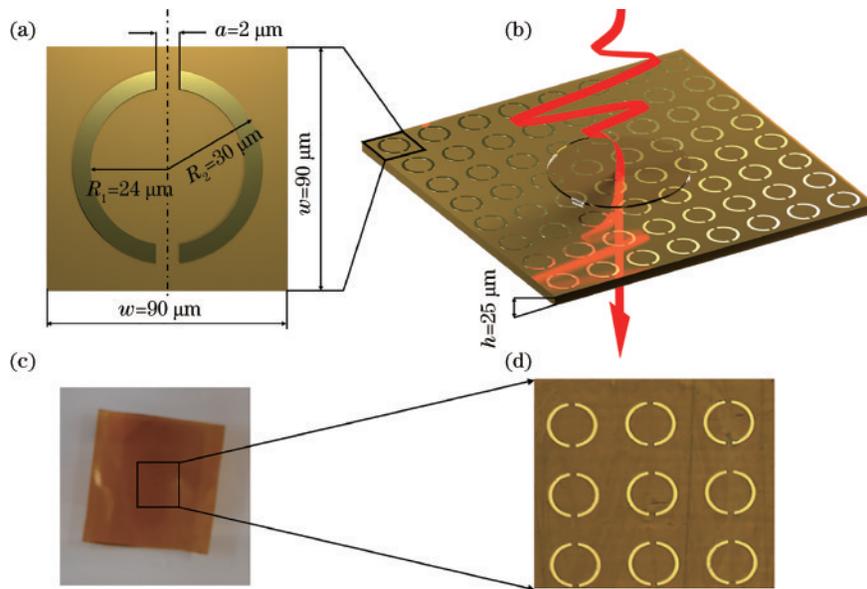


图1 超材料的结构示意图。(a)金属结构单元;(b)金属阵列及检测原理;(c)实物图;(d)光学显微镜下的部分结构

Fig.1 Schematic diagram of metamaterial structure. (a) Metal structure unit; (b) metal array and detection principle; (c) actual photography; (d) partial structure under optical microscope

### 2.2 设计原理

采用CST软件中有限元算法的频域求解器对上述结构进行仿真,结果如图2(a)中实线所示。图2(a)虚线为实物在THz-TDS中测得的结果,其谐振峰发生偏移并且伴随着信号强度的衰减。误差可能来自以下几个方面:1)实验环境中的杂质;2)工艺的精度;3)系统分辨率。

为了进一步探究超材料的谐振机理并分析实测频谱偏移的原因,本文以TE偏振态垂直入射为例,通过场监视器观察谐振频率 $f = 1.4286 \text{ THz}$ 下的表面电

流、电场和磁场分布,如图2(b)~2(d)所示。根据图2(b),入射波的电场偏振方向与SRR开口方向垂直,表面电流沿金环两臂来回流动,形成偶极子谐振<sup>[17]</sup>。当太赫兹波入射到超材料表面时,在界面处形成表面电磁波,偶极子谐振在金属阵列中被激发,故在太赫兹光谱上形成一个尖锐的谐振峰。

SRR单元的简化模型可视为电感电容电路元件<sup>[18]</sup>,结合图2(c)~2(d)中超材料在谐振频率下的电场、磁场分布,可将金环开口处视为等效电容 $C$ ,金环的两臂视为等效电感 $L$ ,其等效电路(忽略不同单元之

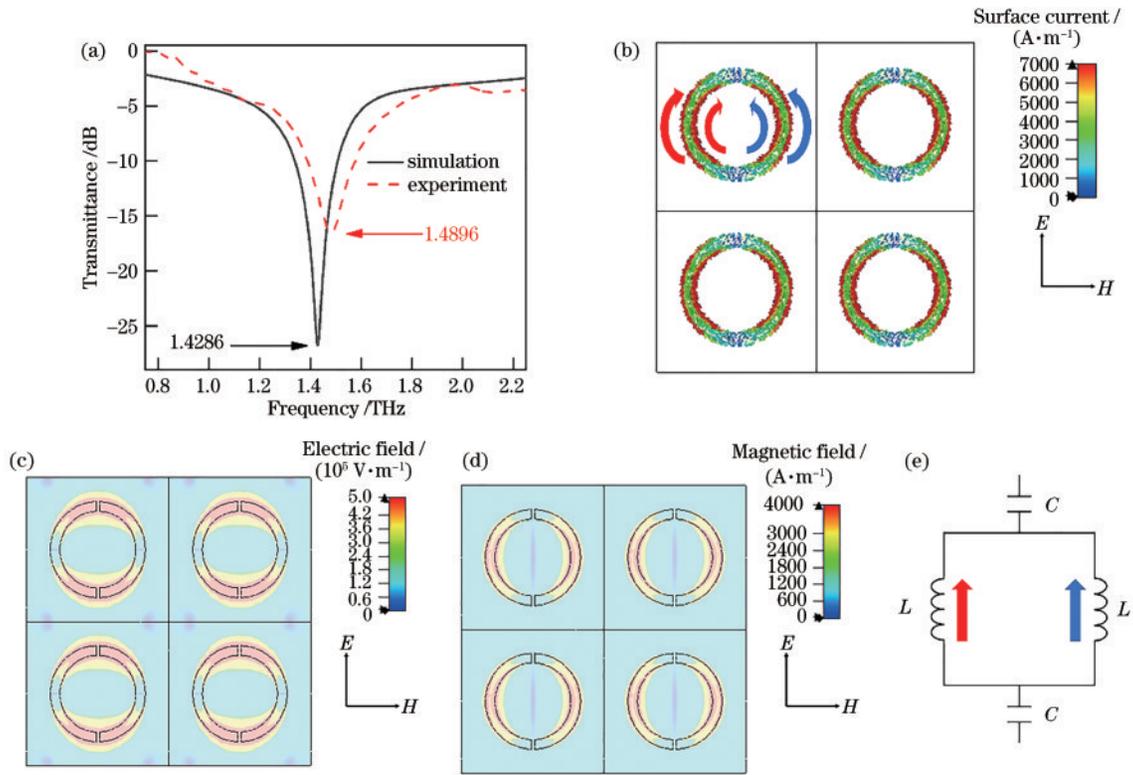


图 2 超材料性能及原理。(a)仿真和实测谐振峰;(b)谐振频率处的表面电流分布;(c)谐振频率处的电场分布;(d)谐振频率处的磁场分布;(e)等效电路

Fig. 2 Properties and principles of metamaterials. (a) Simulated and experimental resonant peaks; (b) surface current distribution at resonant frequency; (c) electric field distribution at resonant frequency; (d) magnetic field distribution at resonant frequency; (e) equivalent circuit

间的交流内阻)如图 2(e)所示。谐振频率  $f$  可以表示为

$$f \propto \frac{1}{\sqrt{LC}} = \frac{1}{\sqrt{L} \int_v \epsilon_{\text{eff}} E(v) dv} \quad (1)$$

$$\epsilon_{\text{eff}} = [1 - \varphi(n)]\epsilon_f + \varphi(n)\epsilon_r, \quad \varphi(n) \in [0, 1], \quad (2)$$

式中,等效电感  $L$  主要由金属尺寸参数决定,假设其值在检测环节中不变,因此谐振频率  $f$  主要由等效电容  $C$  决定。影响  $C$  的参数有:表面电场  $E(v)$ 、真空介电常数  $\epsilon_0$ 、表面等效介电常数  $\epsilon_{\text{eff}}$ 、表面自由空间介电常数  $\epsilon_f$ 、待测物介电常数  $\epsilon_r$  和相关系数  $\varphi(n)$ 。其中  $\varphi(n)$  与表面物质的质量浓度  $n$  成正相关,当超材料表面没有其他物质,即  $n=0$  时,  $\varphi(n)=0$ , 此时  $\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_f$ 。当待测有机物覆盖于超材料表面时,会占据等效电容  $C$  中的部分间隙,此时  $\varphi(n) > 0$ , 由于大部分有机物的介电常数大于自由空间的介电常数,因此  $\epsilon_{\text{eff}} > \epsilon_f$ ,  $f$  开始减小。继续提高物质的质量浓度,  $\varphi(n)$  随之变大,引起  $\epsilon_{\text{eff}}$  变大,导致  $f$  进一步减小,继而产生红移现象。此外,金环开口处的高强度电场  $E(v)$  使等效电容  $C$  对  $\epsilon_{\text{eff}}$  的微小变化十分敏感,因此通过谐振峰的频移量就能计算出物质的质量浓度<sup>[19]</sup>。

基于上述分析,可推测图 2(a)中实测谱线发生偏

移的原因有:1)当实验环境中的杂质及水汽附着在超材料表面(太赫兹光斑范围内),  $\epsilon_{\text{eff}}$  随之增加,继而根据式(1),谐振频率  $f$  减小,引起谱线红移;2)忽略边缘效应且  $E(v)$  均匀分布的情况下,等效电容  $C$  可以近似用平行板电容器公式计算:

$$C \propto \frac{\epsilon_{\text{eff}} A}{a} = \frac{\epsilon_{\text{eff}} (R_2 - R_1) t}{a} \quad (3)$$

式中,  $A$  为金环开口处的截面积。一旦超材料的结构参数产生偏差<sup>[16]</sup>, 例如开口大小  $a$  大于设计值或者  $A$  小于设计值,就会引起等效电容  $C$  变小,继而根据式(1),谐振频率  $f$  增大,引起谱线蓝移。

### 2.3 性能分析

表征一个超材料性能的重要指标就是品质因数  $Q$ ,  $Q$  越大,谐振峰越尖锐,其频移更容易在太赫兹光谱中被识别,因此具有更高的灵敏度。品质因数  $Q$  表示为

$$Q = f/f_{\text{FWHM}} \quad (4)$$

式中:  $f$  为谐振频率;  $f_{\text{FWHM}}$  为谐振峰的半峰全宽,该超材料的品质因数  $Q$  达到 65。表 1 列出了近年来其他文献中适用于太赫兹频段的超材料,通过比较发现本文设计的超材料具有高  $Q$  值的特点,有望获得良好的检测性能。

表1 超材料的性能比较

Table 1 Performance comparison of metamaterials

Method	Resonance frequency $f$ / THz	Q
Ref. [20]	7.6500	8
Ref. [21]	2.2490	22
Ref. [17]	0.9900	24
Ref. [22]	0.7900	53
Proposed	1.4286	65

### 3 实验设计与结果

#### 3.1 样本制备

水胺硫磷( $C_{11}H_{16}NO_4PS$ )购买于北京世纪奥科生物技术有限公司,使用试剂均为分析纯。新鲜白菜购买于农贸市场,用研磨机将白菜叶充分研磨后,通过离心机将其分层,取其上清液。根据国家标准 GB2763-2021 中的规定限度(MRL 为 0.05 mg/L、ADI 为 0.003 mg/L)及制样流程,将水胺硫磷溶解在研磨后的白菜汁中,质量浓度分别设置为 1、0.5、0.1、0.05、0.01、0.005、0.001、0 mg/L。每个质量浓度配置 5 份,再使用漩涡混匀仪使二者充分混匀。然后用移液枪移取样本溶液 0.04 mL 滴加到超材料表面,用胶带打孔的方法固定每次样本溶液的位置与干燥面积,再放入 40 °C 的恒温箱内进行干燥处理 1 h。

实验使用爱德万公司生产的 THz-TDS 系统 TAS7400, 单次扫描时间为 200 ms, 峰值频率动态范围大于 60 dB。本实验以 1.9 GHz 的分辨率进行采样, 扫描次数为 256 次, 以聚酰亚胺衬底的透射频谱作为参考信号。对每个质量浓度的样本选取 5 个不同的点进行扫描, 重复 3 次, 取平均值并得到误差棒。所有实验都在空气湿度为  $(2.6 \pm 0.1)\%$ 、温度为  $(19.5 \pm 0.5)^\circ\text{C}$  的环境下进行。

#### 3.2 超材料对蔬菜中水胺硫磷的响应

实验将含有不同质量浓度水胺硫磷(1、0.5、0.1、

0.05、0.01、0.005、0.001、0 mg/L)的白菜叶破碎上清液滴到超材料表面,干燥后进行太赫兹频谱的采集,如图 3 所示。

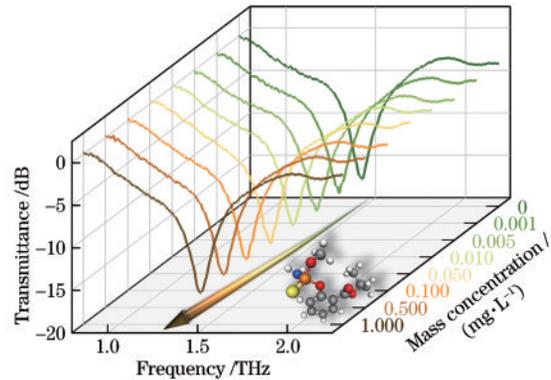


图3 不同质量浓度水胺硫磷的太赫兹频谱

Fig. 3 Terahertz spectra of different mass concentrations of Isocarbofos

随着水胺硫磷质量浓度的增加,可发现超材料下的太赫兹频谱向图 3 箭头方向发生红移。为了定量分析这一现象,以空白对照样本(0 mg/L)的谐振频率作为参考频率(本文检测技术的关键是分析参考频率的频移,因此上一节中的偏移误差并不影响后续模型的准确性),通过指数函数拟合得到质量浓度  $n / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$  与频移  $\omega / \text{GHz}$  的回归方程:  $\omega = 29.89167 - 20.68855 \cdot \exp(-n/0.04863) - 7.67974 \cdot \exp(-n/0.56319)$ 。该拟合的决定系数  $R^2$  达到了 0.99765, 拟合效果显著。根据回归方程及仪器分辨率求得检测范围为 0.00087~1.02620 mg/L。

值得注意的是,随着水胺硫磷质量浓度的增加,拟合曲线逐渐平缓,说明蔬菜中水胺硫磷的质量浓度会影响检测灵敏度,如图 4(a)所示。为了进一步分析两者之间的联系,本文引入质量浓度灵敏系数  $S_n$ , 定义为单位体积质量浓度变化引起的频移量,其值越大,表明

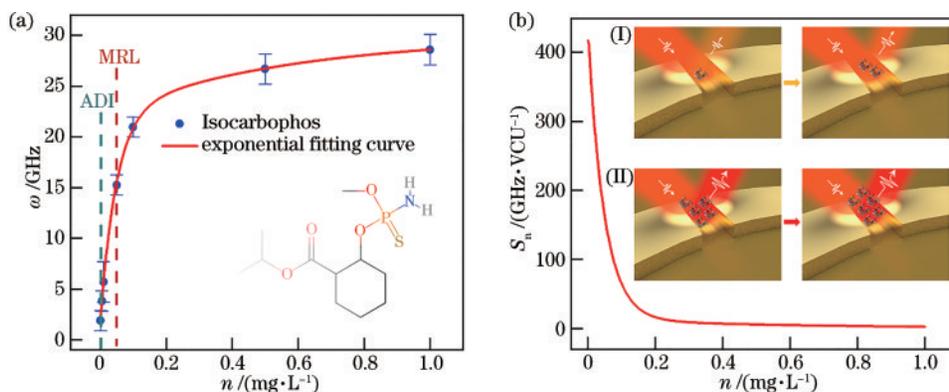


图4 超材料对水胺硫磷的响应。(a)不同质量浓度下的谐振峰频移量;(b)质量浓度灵敏系数  $S_n$ : (I)低质量浓度时的响应和(II)高质量浓度时的响应(饱和现象)

Fig. 4 Response of metamaterials to Isocarbofos. (a) Frequency shift of resonant peak at different mass concentrations; (b) mass concentration sensitivity coefficient  $S_n$ : (I) response at low mass concentrations and (II) response at high mass concentrations (saturation phenomenon)

越容易在频谱上反映出质量浓度的微小变化,单位为 GHz/VCU。超材料在低质量浓度区间(0.001~0.2 mg/L)的 $S_n$ 最高可达 416 GHz/VCU,具有较好的检测能力,这一质量浓度区间包含了国家标准 GB2763-2021 中的 MRL 和 ADI,如图 4(b)-(I)所示。随着质量浓度升高(0.2~1 mg/L), $S_n$ 出现指数级下降,超材料对物质质量浓度增量的响应开始变差,这是由于等效样品量与质量浓度之间的线性关系导致了饱和现象<sup>[23]</sup>,如图 4(b)-(II)所示。此时相关系数 $\varphi(n)$ 趋近于 1,根据式(1)和式(2),表面等效介电常数 $\epsilon_{\text{eff}}$ 趋近于待测物介电常数 $\epsilon_r$ ,这意味着在高质量浓度区间内继续增大质量浓度 $n$ 不会显著地改变谐振频率 $f$ 。

以上分析仅表明了超材料能很好地检测质量浓度已知的样本,对于检测未知质量浓度样本的性能,还需要进行误差分析。将实际质量浓度 $n_e$ 产生的频移量代入回归方程,计算出质量浓度 $n_c$ ,再根据下式计算出相对误差 $\delta$ :

$$\delta = |n_e - n_c| / n_e \quad (5)$$

表 3 检测水胺硫磷方法的性能比较

Table 3 Comparison of performance of detection methods for Isocarbophos

Method	Detect Isocarbophos in vegetables or mammals	Detection mass concentration range / (mg·L <sup>-1</sup> )	No additional reagents	Reference
LC-MS/MS	×	0.01000-0.08700	×	[6]
ic-ELISA	√	0.05720-0.30820	×	[7]
FP	√	0.00510-2.89290	×	[8]
Proposed	√	0.00087-1.02620	√	Proposed

## 4 结 论

根据开口谐振环原理设计了一款超材料,其品质因数 $Q$ 达到 65,具有较好的检测性能。利用该超材料检测了残留在白菜叶上不同质量浓度水胺硫磷在太赫兹光谱下的谐振峰,得到决定系数 $R^2$ 为 0.99765 的质量浓度-频移指数拟合模型,检测范围为 0.00087~1.02620 mg/L,并利用质量浓度灵敏系数分析出超材料对低质量浓度水胺硫磷具有很高的灵敏度。相较于传统方法,超材料结合太赫兹技术不仅具有更低的检测限,而且在制样过程中不需要添加其他试剂进行提纯或反应。结果证明,本文提出方法可有效、快速地检测蔬菜中低质量浓度的水胺硫磷,同时也为其他农药的检测提供了新思路,以便减少或预防其对人体健康的潜在风险。

## 参 考 文 献

[1] Lin K D, Liu W P, Li L, et al. Single and joint acute toxicity of isocarbophos enantiomers to daphnia magna[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56 (11): 4273-4277.

根据表 2 的数据,本文检测方法对于蔬菜中未知质量浓度的水胺硫磷,检测准确率高达 89%,具有良好的检测能力。表 3 列出了部分检测水胺硫磷的方法,通过比较,基于超材料的太赫兹技术不仅能对蔬菜中残留的水胺硫磷进行有效检测,还具有检测限低、检测范围广、不需要添加其他试剂的优点。

表 2 实际质量浓度、计算质量浓度以及相对误差

Table 2 Actual mass concentrations, calculated mass concentrations, and relative errors

Actual mass concentration $n_e$ / (mg·L <sup>-1</sup> )	Calculated mass concentration $n_c$ / (mg·L <sup>-1</sup> )	Relative error $\delta$ / %
1	1.00397	0.40
0.5	0.49464	1.08
0.1	0.10256	2.56
0.05	0.04877	2.46
0.01	0.01060	6.00
0.005	0.00555	11.00
0.001	0.00089	11.00

[2] 李玲,李俊杰,王俊英,等.手性农药水胺硫磷对浮游生物氧化应激的对映体选择性影响[J].生态毒理学报,2021,16(3):264-272.  
Li L, Li J J, Wang J Y, et al. Enantiomeric selectivity of chiral pesticide isocarbophos on oxidative stress in plankton[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2021, 16 (3): 264-272.

[3] 占绣萍.浅谈农药残留与环境污染治理研究进展[J].世界农药,2013,35(5):39-41,53.  
Zhan X P. Research on pesticide residues and environmental pollutions control[J]. World Pesticides, 2013, 35(5): 39-41, 53.

[4] 邱胜男,赵倩倩,方静,等.有机磷农药对动物毒性作用的研究进展[J].饲料工业,2020,41(23):58-64.  
Qiu S N, Zhao Q Q, Fang J, et al. Research progress on the toxicity of organophosphorus pesticides on animals[J]. Feed Industry, 2020, 41(23): 58-64.

[5] 中华人民共和国国家卫生健康委员会,中华人民共和国农业农村部,国家市场监督管理总局.食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量:GB 2763—2021[S].北京:中国标准出版社,2021.  
National Health Commission of the People's Republic of China, Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China, State Administration for

- Market Regulation. National food safety standard: maximum residue limits for pesticides in food: GB 2763—2021[S]. Beijing: Standards Press of China, 2021.
- [6] Yang G L, Wang W, Liang S M, et al. Pesticide residues in bayberry (*Myrica rubra*) and probabilistic risk assessment for consumers in Zhejiang, China[J]. Journal of Integrative Agriculture, 2017, 16(9): 2101-2109.
- [7] Wang C M, Li X B, Liu Y H, et al. Development of a mab-based heterologous immunoassay for the broad-selective determination of organophosphorus pesticides [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(9): 5658-5663.
- [8] 邹小波, 蒋彩萍, 李志华, 等. 基于适配体/金纳米粒子的“开-关”型荧光探针快速测定水胺硫磷[J]. 分析化学, 2020, 48(4): 507-515.  
Zou X B, Jiang C P, Li Z H, et al. A “turn on-off” fluorescent probe based on aptamer/gold nanoparticles for rapid detection of isocarbophos[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2020, 48(4): 507-515.
- [9] Shao Y N, Wang Y T, Zhu Z, et al. Quantification analysis of progesterone based on terahertz spectroscopy [J]. IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology, 2021, 11(5): 519-526.
- [10] Wang B X, He Y H, Lou P C, et al. Design of a dual-band terahertz metamaterial absorber using two identical square patches for sensing application[J]. Nanoscale Advances, 2020, 2(2): 763-769.
- [11] Toqeer I, Yaqoob M Z, Ghaffar A, et al. Reflectance and transmittance of terahertz waves from graphene embedded into metamaterial structures[J]. Journal of the Optical Society of America A, 2021, 38(4): 465-475.
- [12] 王庆芳, 王泽云, 韩超, 等. 基于太赫兹超材料芯片的生物混合物定量检测研究[J]. 中国激光, 2021, 48(23): 2314001.  
Wang Q F, Wang Z Y, Han C, et al. Quantitative detection of biological mixtures based on terahertz metamaterial chip[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(23): 2314001.  
质量浓度[13] 霍帅楠, 李斌, 张丽琼, 等. 低质量浓度吡虫啉的超材料太赫兹光谱检测研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(4): 1044-1049.  
Huo S N, Li B, Zhang L Q, et al. Study on terahertz spectroscopy detection of low concentration imidaclopridon metamaterials[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2021, 41(4): 1044-1049.
- [14] Nie P C, Zhu D Y, Cui Z J, et al. Sensitive detection of chlorpyrifos pesticide using an all-dielectric broadband terahertz metamaterial absorber[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2020, 307: 127642.
- [15] Wang J F, Qu S B, Xu Z, et al. A controllable magnetic metamaterial: split-ring resonator with rotated inner ring [J]. IEEE Transactions on Antennas and Propagation, 2008, 56(7): 2018-2022.
- [16] 潘学聪, 姚泽瀚, 徐新龙, 等. 太赫兹波段超材料的制作、设计及应用[J]. 中国光学, 2013, 6(3): 283-296.  
Pan X C, Yao Z H, Xu X L, et al. Fabrication, design and application of THz metamaterials[J]. Chinese Optics, 2013, 6(3): 283-296.
- [17] 李宗仁, 邓琥, 杨洁萍, 等. 基于不规则 U 型结构的高灵敏度太赫兹微流传感器[J]. 光学学报, 2021, 41(19): 1928003.  
Li Z R, Deng H, Yang J P, et al. High-sensitivity terahertz microfluidic sensor based on irregular U-type structure[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(19): 1928003.
- [18] Driscoll T, Andreev G O, Basov D N, et al. Tuned permeability in terahertz split-ring resonators for devices and sensors[J]. Applied Physics Letters, 2007, 91(6): 062511.
- [19] 郝雨凡, 冯正云, 韩超, 等. 高灵敏检测传感芯片应用于脑胶质瘤疾病检测[J]. 红外与激光工程, 2021, 50(8): 340-346.  
Hao Y F, Feng Z Y, Han C, et al. Application of high sensitive detection sensor chip in detection of brain glioma disease[J]. Infrared and Laser Engineering, 2021, 50(8): 340-346.
- [20] 赵静, 王加贤, 邱伟彬, 等. 基于 Fano 共振的石墨烯超材料传感特性研究[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(5): 0524001.  
Zhao J, Wang J X, Qiu W B, et al. Investigation of sensing characteristic of graphene metamaterial based on fano resonance[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(5): 0524001.
- [21] Saadeldin A S, Hameed M F O, Elkaramany E M A, et al. Highly sensitive terahertz metamaterial sensor[J]. IEEE Sensors Journal, 2019, 19(18): 7993-7999.
- [22] 王鑫, 王俊林. 基于三维开口谐振环阵列和微流通道的太赫兹超材料吸收体传感器[J]. 光学学报, 2020, 40(19): 1904001.  
Wang X, Wang J L. Terahertz metamaterial absorber sensor based on three-dimensional split-ring resonator array and microfluidic channel[J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(19): 1904001.
- [23] 马佳路. 基于谐振效应的介电特性测量与表征方法研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2021: 70-82.  
Ma J L. Research on dielectric properties measurement and characterization methods based on resonance effect [D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2021: 70-82.