

引用格式: DENG Xue-song, FANG Ming, REN Xin-gang, *et al.* Ultra-sensitive Bio-sensor Based on Trapped Mode All-dielectric Metasurface Coating with Graphene Layer[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2019, 48(12): 1248005

邓学松, 方明, 任信钢, 等. 基于陷模的全介质石墨烯超表面在超敏生物检测中的应用[J]. 光子学报, 2019, 48(12): 1248005

# 基于陷模的全介质石墨烯超表面在超敏生物检测中的应用

邓学松<sup>1,3</sup>, 方明<sup>1,2,3</sup>, 任信钢<sup>1,2,3</sup>, 黄志祥<sup>1,2,3</sup>, 吴先良<sup>1,3</sup>

(1 安徽大学 计算智能与信号处理教育部重点实验室, 合肥 230601)

(2 安徽大学 物质科学与信息技术研究院, 合肥 230601)

(3 安徽大学 电磁环境感知安徽省教育厅重点实验室, 合肥 230601)

**摘 要:**提出了一种由亚波长硅粒子组成的全介质超表面,在硅粒子中引入适当的缺陷从而破坏结构的对称性,进而使超表面能够激发出陷波模态.将石墨烯与全介质超表面相结合进行 DNA 和 RNA 等核酸物质传感检测,对比透射光谱中的谐振模式,发现所设计的超表面能够灵敏的感知周围环境的微弱变化,其在传感检测时的灵敏度可以达到 173 nm/RIU,相应的品质因数可达 14 416 RIU<sup>-1</sup>,具有优异的生物传感性能.全介质超表面是实现超灵敏生物传感检测的一种有效的途径.

**关键词:**超表面;生物传感器;石墨烯;纳米光子学;肿瘤标志物

中图分类号:O431.1;O433.4

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20194812.1248005

## Ultra-sensitive Bio-sensor Based on Trapped Mode All-dielectric Metasurface Coating with Graphene Layer

DENG Xue-song<sup>1,3</sup>, FANG Ming<sup>1,2,3</sup>, REN Xin-gang<sup>1,2,3</sup>,

HUANG Zhi-xiang<sup>1,2,3</sup>, WU Xian-liang<sup>1,3</sup>

(1 Key Laboratory of Intelligent Computing and Signal Processing, Ministry of Education, Anhui University, Hefei 230601, China)

(2 Institute of Physical Science and Information Technology, Anhui University, Hefei 230601, China)

(3 Key Laboratory of Electromagnetic Environmental Sensing, Department of Education of Anhui Province, Anhui University, Hefei 230601, China)

**Abstract:** It has proposed an all-dielectric metasurface consisting of subwavelength particles, which supports “trapped” mode after the introduction of properly symmetry-breaking in the silicon meta-atoms. Combining the monolayer graphene with all-dielectric metasurface that enables to detect nucleic acids such as DNA and RNA, it has been found that the proposed metasurface is ultra-sensitive to the surrounding environment, its sensitivity in sensing detection can be up to 173 nm/RIU, with the corresponding quality factor of 14 416 RIU<sup>-1</sup>, which exhibits excellent biosensing performance by comparing the resonant state in the transmission spectrum. It indicates all-dielectric metasurfaces could be a promising way and platform to realize ultra-sensitive bio-sensors.

**基金项目:**国家自然科学基金(Nos. 61701003, 61871001, 61701001, 61901001),国家自然科学基金优秀青年科学基金(No. 61722101),安徽省自然科学基金(Nos. 1908085QF259, 1808085QF179),安徽省教育厅重点项目(No.K120136026)

**第一作者:**邓学松(1993-),男,硕士研究生,主要研究方向为严格耦合波分析算法及其应用. Email:dxs527@foxmail.com

**导师:**黄志祥(1979-),男,教授,博士,主要研究方向为电磁高性能计算及新型电磁材料、新型天线设计. Email:zxhuang@ahu.edu.cn

**通讯作者:**方明(1990-),男,讲师,博士,主要研究方向为电磁多物理计算及新型材料电磁特性. Email:mingfang@ahu.edu.cn

**收稿日期:**2019-09-11; **录用日期:**2019-10-18

<http://www.photon.ac.cn>

**Key words:** Metasurface; Biosensors; Graphene; Nanophotonics; Tumor marker

**OCIS Codes:** 160.3918; 260.5740; 290.4020; 310.6628

## 0 引言

超表面是一种人工二维材料,由于其独特的电磁特性而受到人们的广泛关注.超表面作为二维结构的超材料,在隐身、超敏感传感器、纳米激光器、纳米天线和控制光传播等领域得到了广泛的应用.值得注意的是,由金属组成的超表面对光的传播具有极强的控制能力,强光与物质之间将产生强烈的相互作用.同时,基于超材料与石墨烯结合的高灵敏度传感器也得到了积极的报道<sup>[1-4]</sup>.然而当等离子体超表面工作在可见光和红外光频段时,其实现高灵敏度的传感检测不可避免地会遇到严重的障碍<sup>[5-6]</sup>.例如,金属超表面通常具有非常复杂的形状,在纳米尺度上的制备它们存在着较大的技术难题.另一个严重的问题是在光学频率作用下的固有欧姆损耗,由于寄生吸收效应的存在产生明显的焦耳热,能够显著改变被测物体的性质,甚至破坏待测物的结构<sup>[7-8]</sup>.对于纳米尺度的金属结构,其表面容易被氧化,从而改变了固有的谐振模式和传感特性,导致谐振峰变宽,降低了灵敏度,限制了整个传感系统的实际应用.

利用全介质超表面<sup>[9]</sup>来设计传感平台,可以有效地避免金属超表面产生的欧姆损耗.全介质超表面与金属超表面相比较,其在全波段下具有一些独特优势,如低寄生损耗、热稳定性,并且超表面上的谐振粒子通常具有简单的几何形状,便于制备<sup>[10-11]</sup>.亚波长介质粒子规则地排列在全介质超表面中,每个粒子作为单独的谐振器,支持一组 Mie 型电、磁模式的谐振<sup>[12]</sup>,这些模式对周围环境的变化极为敏感.此外,在全介质超表面上覆盖单层石墨烯可以有效提高传感平台检测有机分子的灵敏度.石墨烯具有化学性质稳定、比表面积大、抗氧化能力强等优点,石墨烯表面能够通过六角碳环结构与有机分子例如核酸物质的碳基环结构的  $\pi$ - $\pi$  键产生堆叠作用,从而高效的将有机分子吸附到石墨烯表面,使得基于石墨烯的传感器检测核酸分子等物质具有天然的优势<sup>[13-14]</sup>.

目前,在各种现有的超表面设计中,通过激励陷波模态来产生极强的共振响应成为研究热点,这种模式也被称为“暗态”模式<sup>[15-17]</sup>.陷波模式的激发是由亚波长粒子中的不对称性缺陷引起的,这种缺陷结构的不对称性程度决定了入射场与超表面粒子内部的电磁场耦合强度.每个粒子作为独立的介质谐振器,它们的反相位电流会在系统内引起超强的电磁耦合.陷波模的激发将在超表面内引起局域受限的电磁场,并产生强烈的谐振响应.虽然石墨烯的本征吸收效应会损失部分电磁能量,但通过石墨烯与超表面中介质谐振器之间的电磁耦合,会增强特定谐振峰的强度.此外,石墨烯层能够使更多的待测物质附着在超表面上,从而极大地提高了检测灵敏度,并且缩短了检测时间<sup>[18-20]</sup>.

基于金属纳米晶体材料的生物传感器近年来引起研究人员的广泛关注<sup>[21]</sup>,纳米银颗粒在可见光波段表现出优异的传感性能,它能够检测到复杂物质中的微量特征目标分子,这在临床应用中也得到了验证<sup>[22]</sup>,但是金属纳米晶体在空气中极易被氧化,并且在加热检测时会破坏待测物本身的理化性质,这严重影响了传感器的性能;朱彦武等<sup>[23]</sup>在 2013 年提出基于石墨烯等离子体激元的光栅型生物传感器,其利用石墨烯有效地吸附特定目标分子的天然优势,在红外光波段表现出极高的检测灵敏度,但是该传感器需要对单层石墨烯进行分割与折叠处理,操作难度极大;BONTEMPI N 等在 2017 年设计了一种基于硅纳米盘的强光共振全介质传感平台<sup>[17]</sup>.由于硅纳米盘具有极强的 Mie 型光致共振效应,故全介质超表面可以作为近红外光谱范围内低浓度生物分析物的鲁棒生物传感和检测的新平台;2018 年 TUZ V R 等设计了基于 Fano 谐振的不对称性缺陷全介质超表面,该结构不仅能在纳米尺度上对近场的光进行局域化约束,还能操控远场辐射,其在操控近红外光方面表现出巨大的应用价值<sup>[20]</sup>;NEELKANTH 等<sup>[24]</sup>在 2018 年提高石墨烯以及氧化石墨烯吸附特定目标分子的能力,使其吸附效率在室温下得到显著提高,在进行传感检测时需要依赖外部器件,而器件结构的变化对检测性能的影响仍未得到探索.

基于以上讨论,本文提出了一种由亚波长粒子组成的全介质超表面,它支持在硅粒子中引入适当的不对称缺陷以激发“陷模”.通过整合所设计的超表面与完整的石墨烯层得到的新型超表面结构,其能够有效吸附 DNA 和 RNA 等核酸内含物<sup>[21]</sup>,对比不同透射光谱中的谐振状态,发现所设计的超表面传感平台对感知周围环境的细微变化表现得异常敏感,展现出良好的生物传感性能.我们的研究表明,超表面中的晶格作为独立的介质谐振器,支持一组电模和磁模<sup>[25]</sup>,所设计的结构表明石墨烯全介质超表面具有天然的传感应用

优势.

## 1 模型设计

所设计的超表面可以看作是由多个具有统一结构的开放介质谐振器组成的三维结构,单个谐振腔的电磁响应与超表面的集体谐振响应相同,但超表面产生的整体电磁响应要比单个谐振的电磁谐振强得多.一般来说,增加介质谐振器的体积或使用高折射率的光学材料来制备超表面,可以有效地降低介质谐振器的工作频率.根据超材料的相关理论<sup>[10]</sup>,亚波长硅晶格的尺寸必须小于入射波的波长,因此应采用高折射率的材料来制作在近红外波段下工作的超表面.

分析  $xoy$  平面内的超表面结构,其中矩形硅晶格周期性地排列在石英衬底上,单层石墨烯沉积在硅晶格 ( $L_x=L_y=L=0.9\ \mu\text{m}$ ) 的上表面,单个谐振器在  $x$  轴和  $y$  轴方向上周期性地排列(如图 1 所示),硅粒子的宽度为  $W=0.693\ \mu\text{m}$ ,厚度为  $h_d=0.21\ \mu\text{m}$ (图 1 中的左插图是超表面  $xoz$  平面横截面视图,右侧插图表示晶格单元的俯视图).不同于使用实心矩形颗粒,在每个硅晶格中引入了偏心方形穿透孔,穿透孔的宽度设为  $I=0.18\ \mu\text{m}$ ,高度设为  $h_d$ .硅晶格中的穿透孔沿着  $y$  轴负方向偏移  $\delta$  距离,从而硅晶格呈现出不对称的缺陷结构(图 1 中的右插图展示了单元晶格的俯视图),所以硅单元晶格相对于与  $x$  轴是不对称的,但它仍然是关于  $y$  轴对称的.硅材料是磁性无损材料,其介电常数  $\epsilon_d=12.11$ ,矩形硅颗粒阵列上方覆盖厚度为  $0.34\ \text{nm}$  的单层石墨烯.在硅层下方是石英衬底,其介电常数  $\epsilon_s=2.19$ ,厚度定义为  $h_s$ .最后,单层石墨烯、硅晶格阵列和二氧化硅衬底形成一个完整的超表面传感平台.

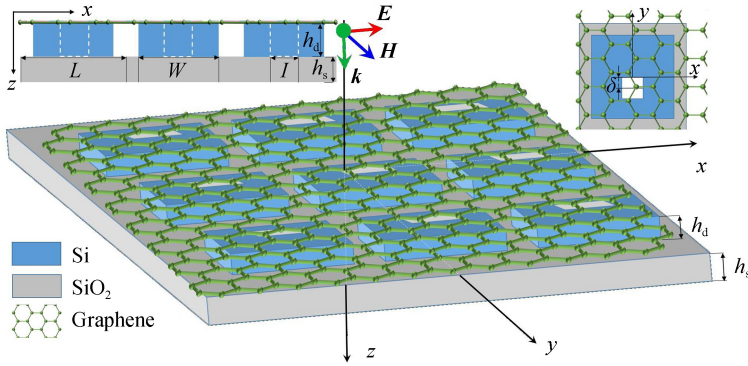


图 1 石墨烯全介质超表面示意图

Fig.1 Fragment of an all-dielectric metasurface with monolayer graphene

石墨烯因其吸附性强、电负性强、化学性质稳定以及相对优异的水溶性而被广泛应用于生物和化学实验中.单层石墨烯在近红外光波段下的本征吸收率为  $2.3\%$ ,其略微降低了全介质超表面中各种模式的透射率.然而,由于石墨烯和核酸物质之间的  $\pi$ - $\pi$  堆叠相互作用,将石墨烯引入传感平台可以显著提高传感检测的灵敏度.利用石墨烯的表面电导率对单层石墨烯的介电常数进行电磁仿真建模,根据 Kubo 公式,石墨烯的表面电导率包括带间和带内电导率<sup>[18]</sup>

$$\sigma_g = \sigma(\omega, \mu_c, \Gamma, T) = \sigma_{\text{inter}}(\omega, \mu_c, \Gamma, T) + \sigma_{\text{intra}}(\omega, \mu_c, \Gamma, T) \quad (1)$$

式中,  $\omega$  表示角频率,  $\mu_c$  表示化学势,  $\Gamma$  表示散射率,  $T$  表示温度,本文的应用研究是在  $300\ \text{K}$  到  $375\ \text{K}$  的温度范围内进行的,从而观察选取最佳的模拟环境.当  $\mu_c \gg k_B T$  时,其中  $k_B$  是玻尔兹曼常数,石墨烯的带间和带内电导率可以近似表示为

$$\sigma_{\text{inter}}(\omega, \mu_c, \Gamma, T) = \frac{-ie^2}{4\pi\hbar} \ln \left[ \frac{2\mu_c - (\omega - i2\Gamma)\hbar}{2\mu_c + (\omega - i2\Gamma)\hbar} \right] \quad (2)$$

$$\sigma_{\text{intra}}(\omega, \mu_c, \Gamma, T) = \frac{-ie^2 k_B T}{\pi\hbar^2 (\omega - i2\Gamma)} \left[ \frac{\mu_c}{k_B T} + 2\ln(e^{-\mu_c/k_B T} + 1) \right] \quad (3)$$

式中,  $\hbar$  是约化普朗克常数,  $e$  是电子的电荷量.石墨烯的介电常数可以表示为

$$\epsilon_{\text{gra}} = 1 + \frac{i\sigma_g}{\epsilon_0 \omega \xi} \quad (4)$$

$\epsilon_0$  为真空介电常数,单层石墨烯层厚度为  $\xi=0.34$  nm.石墨烯层位于硅阵列的顶部,在石墨烯层上方可模拟为包含生物信息分子的传感介质膜层,平面入射波沿  $x$  轴方向从顶部照射到超表面上,透射共振处波长表示为<sup>[23]</sup>

$$\lambda_p = \text{Re} \left[ \frac{2ic\eta\epsilon_0 W(\epsilon_{r1} + \epsilon_{r2})}{\sigma_g} \right] \quad (5)$$

式中, $\lambda_p$  为石墨烯薄膜的共振波长, $c$  为真空中的光速, $W$  为单位单元的宽度, $\epsilon_{r1}$  和  $\epsilon_{r2}$  分别为石墨烯上、下介质层的介电常数. $\eta$  表示为超表面电动势响应的无量纲常数.表面电导率与石墨烯的费米能级 ( $E_F$  近似等于化学势  $\mu_c$ ) 和电磁波的波长有关,超表面的共振波长可以推导为

$$\lambda_p \cong \frac{2\pi\hbar c}{e} \sqrt{\frac{\eta\epsilon_0 W(\epsilon_{r1} + \epsilon_{r2})}{\mu_c}} \quad (6)$$

由式(6)可知  $\lambda_p$  随着待检测物质的介电常数  $\epsilon_{r1}$  的微小变化而变化.因此,可以通过观察共振波长的变化来检测特定目标分子的变化.评价生物传感器性能的主要参数有灵敏度和检测精度,灵敏度定义为谐振波长变化量 ( $\Delta\lambda_p$ ) 与待测物质折射率 (Refractive Index, RI) 变化量  $\Delta n_s$  ( $n_s = \epsilon_{r1}^{1/2}$ ) 的比值.

$$S = \frac{\Delta\lambda_p}{\Delta n_s} \quad (7)$$

检测精度 ( $D$ ) 定义为谐振频谱最大值处半高宽度 (FWHM) 的倒数

$$D = \frac{1}{\text{FWHM}} \quad (8)$$

品质因数 (Figure Of Merit, FOM) 可以综合评价生物传感器的性能,定义为

$$\text{FOM} = S \times D \quad (9)$$

我们研究超表面在具有特定的不对称性缺陷时产生额外的谐振峰,称为陷波模(文献<sup>[16]</sup>中也称为暗模),利用此高品质因数的陷波模式以及石墨烯对核酸内含物的强吸附性,设计了一种性能优良的传感器平台.在超表面的硅晶格中引入偏心孔的设计方法通常会破坏结构的对称性,在缺陷阵列结构中, $xoy$  截面关于  $x$  轴方向 ( $x$  极化方向) 上呈现出不对称性,为了激发陷波模式,电场矢量  $E$  沿  $x$  轴方向上应该有非零分量.因此,模拟仿真中的入射波将沿  $x$  轴方向垂直入射以激发陷波共振模态.

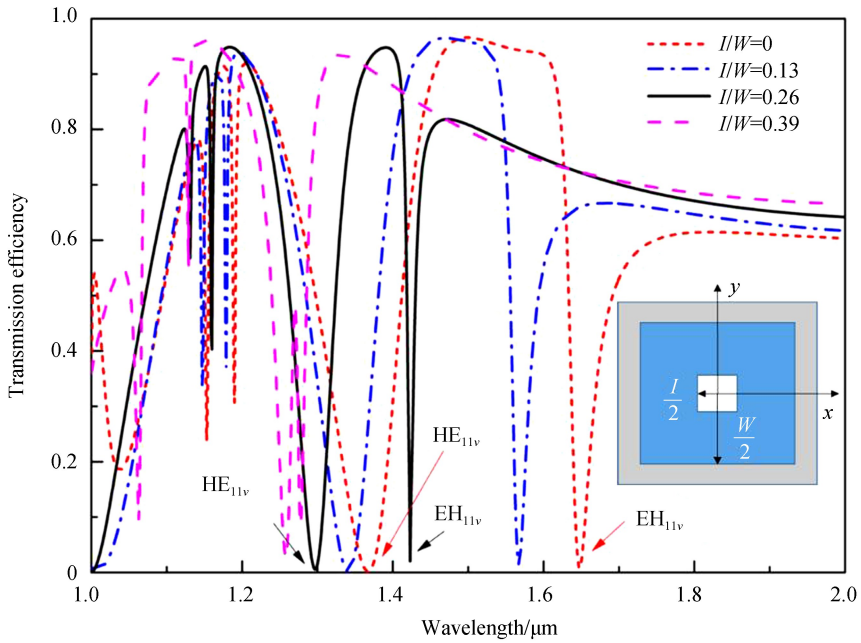
为了更好地适应上述提出的基于 Mie 谐振的传感器的工作精度,本文主要研究超表面在  $1 \sim 2 \mu\text{m}$  范围内的透射光谱<sup>[26]</sup>.利用半解析的严格耦合波分析算法 (Rigorous Coupled-Wave Analysis, RCWA) 研究了全介质超表面的电磁传输特性.同时改变波长与硅介质层的厚度来观察透射光谱,对比了实心介质盘与中心挖孔介质盘两种情况下的传输光谱图,可以观察到两种结构的传输效率在  $0.21 \mu\text{m}$  厚度处达到最大值,故在接下来的研究中硅介质层的厚度优化为  $0.21 \mu\text{m}$ .

## 2 结果与讨论

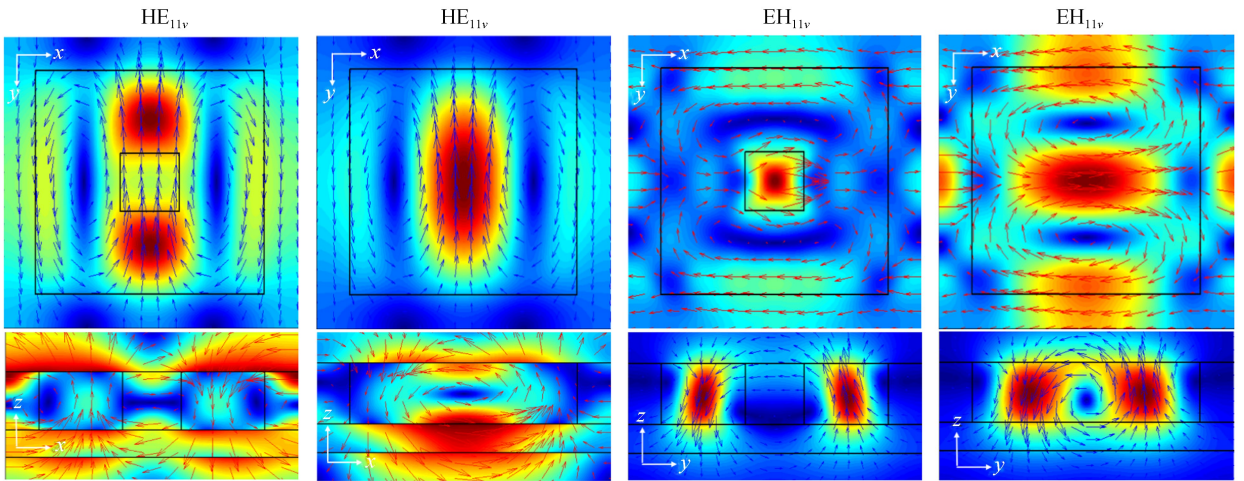
本节系统地研究了对称晶格和非对称晶格中陷波模的谐振性质.首先模拟对比了对称和非对称结构的超表面电磁响应,确保了研究的完整性与准确性.尽管结构不同,但超表面的谐振条件主要取决于构成每个介质谐振器的固有模态,而不是介质谐振器在整个超表面上的电磁耦合.因此,本文研究了在特定谐振频率下谐振粒子内部的位移电磁流分布以及场值分布,超表面的谐振状态与每个介质谐振器固有电磁模式是统一的.

### 2.1 对称结构: Mie 型模式

首先,计算了对称结构超表面的电磁响应.两类对称结构的透射光谱如图 2(a) 所示,实心硅块 ( $I/W=0$ ) 与中心穿孔矩形介质块 ( $I/W=0.13, 0.26, 0.39$ ) 的传输曲线分别用不同的线型表示出来.从中可以发现,不同对称结构的谐振峰位置存在明显的位移,对比不同  $I/W$  比例的透射光谱,选取  $I/W=0.26$  的透射谱最为合适.在图中用黑色和红色箭头分别表示  $I/W=0$  与  $I/W=0.26$  时的谐振峰谷位置.传输曲线上的波谷表示在该频率时,大部分的电磁波被超表面反射了,而传输曲线上的波峰表示大部分电磁波在该频点处可以透过超表面.由于该超表面是对称的,当入射波沿  $x$  轴方向或  $y$  轴方向垂直入射时,其透射光谱保持不变,故该结构对入射波具有偏振不敏感性,即在 TE 或 TM 偏振波<sup>[27]</sup> 入射时,超表面的透射光谱保持不变.



(a) Transmission efficiency of two symmetrical structures



(b) Cross-sectional patterns of electromagnetic field distribution of Mie modes at corresponding resonance frequencies for electric (red arrow) and magnetic (blue arrow)

图2 对称结构的传输效率及对应的模式分布

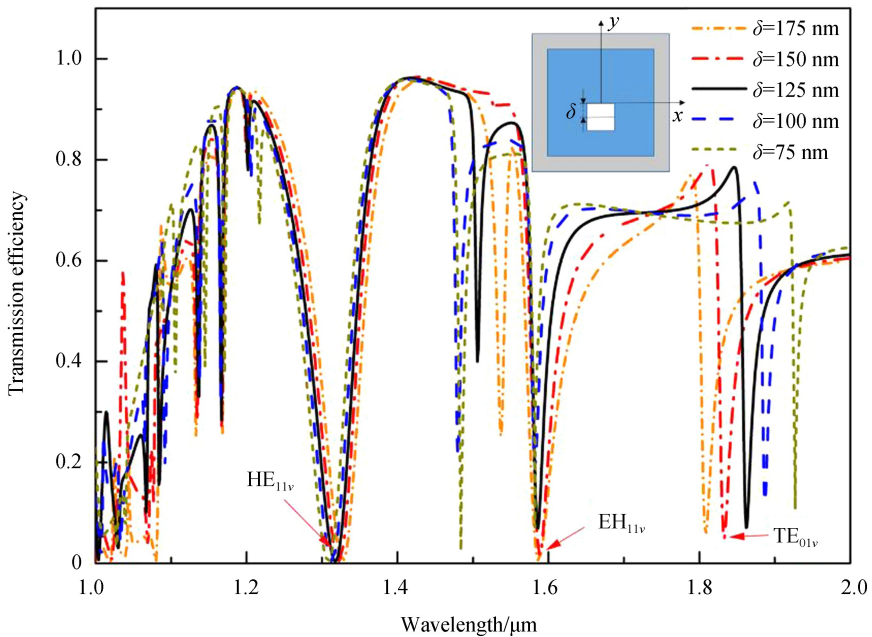
Fig.2 Transmission efficiency of symmetrical structure and corresponding mode distribution

超表面产生混合的谐振模式可以从特定的光谱图与场值图中识别出来,不同的谐振模式与介质谐振器的纵向与横向平面的位移电流和磁流有关,并且不同谐振峰的模式与硅粒子的结构有关,分析了超表面在谐振峰值处的垂直方向( $xoz$  或  $yoz$  平面)和水平方向( $xoy$  平面)上的电场和磁场的横截面场值图.绘制了  $I/W=0.26$  时每一个介质谐振器位移电流和磁流分布图,如图 2(b) 所示,从中可以推断出,线性极化入射波的最低阶(偶极子)磁模(第一 Mie 谐振)和电模(第二 Mie 谐振)<sup>[20]</sup> 产生特定的电磁耦合,分别对应于图 2(a) 中的  $HE_{11\nu}$  和  $EH_{11\nu}$  电磁谐振峰.由文献<sup>[13]</sup> 可知,矩形柱谐振腔的模式与圆柱谐振腔的模式是相同的,在混合电磁模式表示中,其下标分别对应于谐振器内的方位角、径向和纵向电磁场的变化量.下标  $p+v$  ( $p=0, 1, \dots$ ) 也定义了沿  $z$  轴的半波长数,其中  $v=(2h_d/\lambda_g-p)<1$ ,  $\lambda_g$  为矩形柱介质谐振器<sup>[22]</sup> 不同 Mie 型谐振峰处对应的谐振波长.通过模拟仿真可以发现,介质谐振腔的高度以及谐振腔的长宽等因素均影响着超表面产生的 Mie 型模式,对比发现,磁模  $HE_{11\nu}$  的谐振波长主要是由介质盘高度  $h_d$  决定的,而电模式  $EH_{11\nu}$  的谐振波长主要是由介质盘的宽度  $W$  决定的,所以光谱图上的谐振峰呈现出不同的顺序与位置是取决于矩形硅粒子的高度与宽度<sup>[28]</sup>.

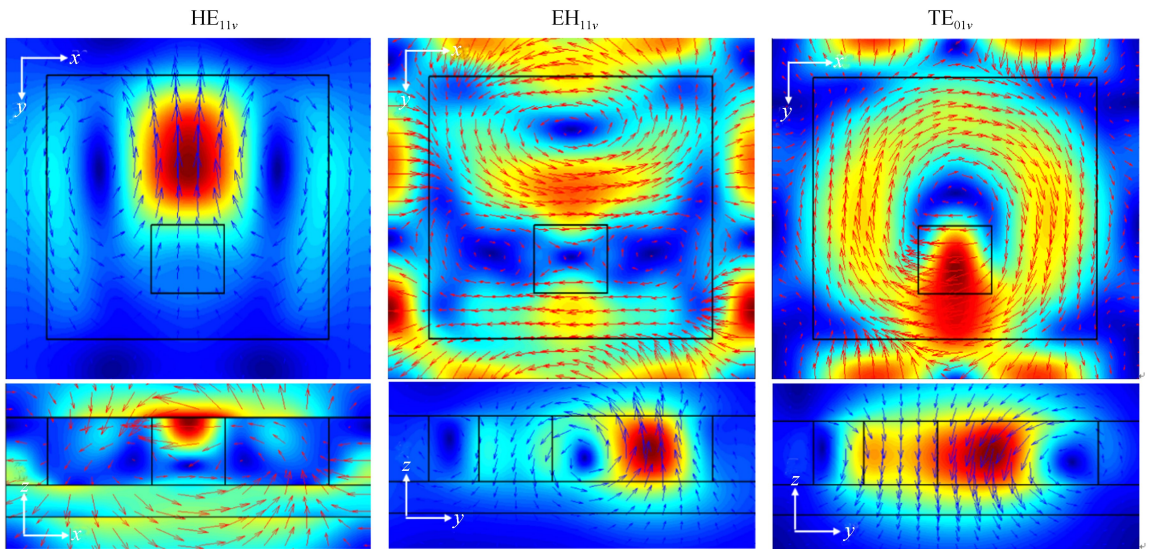
如果在单个谐振器中心引入一方形穿透孔,则改进后的结构依旧会产生类似的谐振状态.然而改进后的“回”形谐振器在相应谐振峰处的共振波长都小于实心矩形盘的共振波长,从图 2 (a) 可得,随着  $I/W$  比例逐渐增大,介质盘的有效介电常数明显减少,故引起透射曲线发生显著的蓝移.这是由于引入的空洞通常会降低单个介质谐振器的介电常数,相对应峰值处的电磁场强度都有所减小,引入的穿孔会打破硅粒子内部的磁场连续性,但由于在  $\text{EH}_{11\nu}$  谐振峰处,空洞的位置恰好位于电场的最大值处,这会进一步增强谐振峰  $\text{EH}_{11\nu}$  模的强度,显著提高其品质因数.

### 2.2 不对称穿孔结构:陷波模式

将上述结构中的中心空洞沿着  $y$  轴的负方向偏移  $\delta$  距离,则改进后的结构关于  $y$  轴依然是对称的,而关于  $x$  轴呈现出不对称性,这破坏了原有的对称结构,图 3(a) 为具有非对称缺陷结构的介质谐振器在不同穿孔偏移距离  $\delta$  下的透射光谱.图 3(a) 分别对比了  $\delta=75\text{ nm}, 100\text{ nm}, 125\text{ nm}, 150\text{ nm}, 175\text{ nm}$  时的偏振透射光谱图,由不同偏移距离的透射光谱可以得出,偏移  $150\text{ nm}$  最为合适.不对称穿孔结构的谐振状态与之前



(a) The transmission efficiency diagram of two asymmetric structures with different offsets



(b) Cross-sectional patterns of electromagnetic field distribution of Mie and trapped modes at corresponding resonance frequencies for electric (red arrow) and magnetic (blue arrow)

图 3 不对称结构的传输效率及对应的模式分布

Fig.3 Transmission efficiency of asymmetric structure and corresponding mode distribution

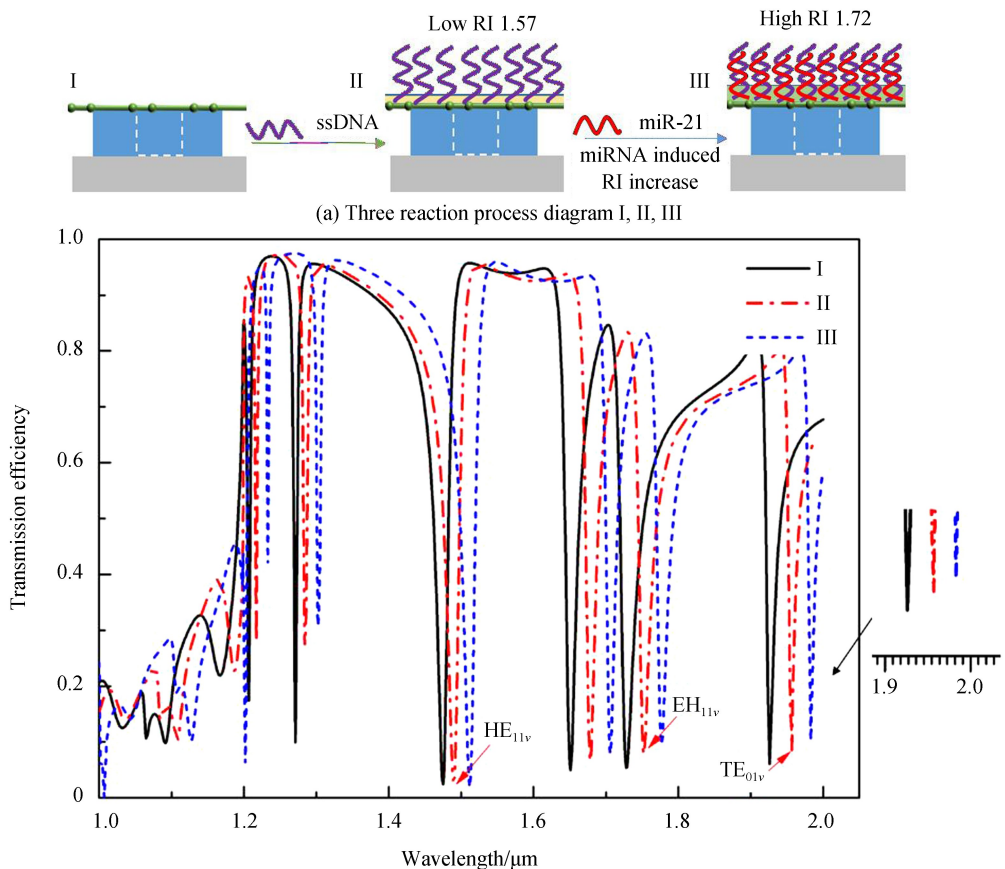
对称结构的谐振状态类似,但在  $1.8 \mu\text{m}$  附近出现了一个额外的谐振峰.这个谐振峰是由结构的不对称性引起的,且只有  $x$  极化方向上的偏振波才能激发陷波模.在  $\text{EH}_{11\nu}$ ,  $\text{TE}_{01\nu}$  谐振峰处,其谐振模式在  $xOy$  横截面处的位移电流表现为围绕着超表面中心旋转的特性,如图 3(b)所示.这种环形位移电流产生沿着  $z$  轴方向的磁矩,该磁矩可以出现在可见光以及近红外光谱中,进一步说明全介质超表面可以实现人工磁性,这种强烈谐振的陷模态可以高效的应用于生物传感检测等领域.

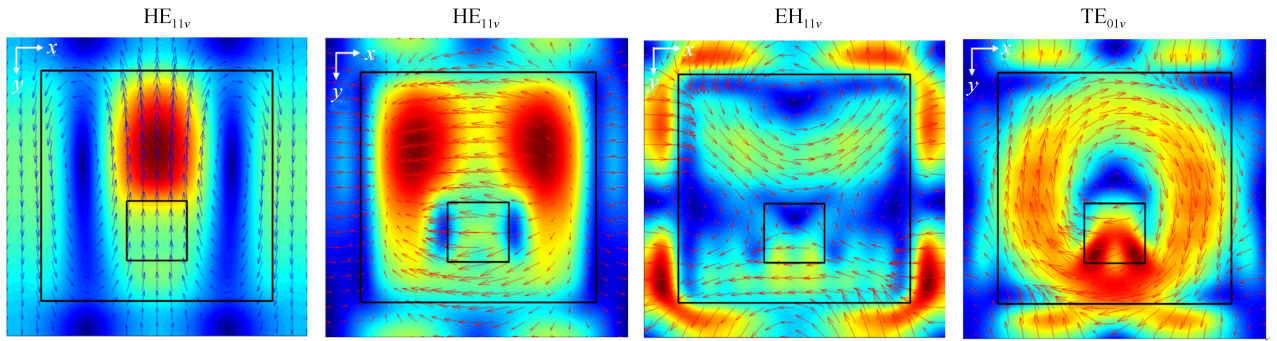
在  $\text{TE}_{01\nu}$  模式中,由于存在环形的位移电流,产生了平行于  $x$  轴反相振荡的分量,其产生的散射场与线性  $x$  偏振入射波具有非常低的电磁耦合从而极大的降低了电磁辐射损失.这种描述自由空间中弱耦合的电磁模态即被称为陷波模态,陷波模态中的感应电场强度可达到极强的水平,从而保证了极强的谐振响应,与典型的 Mie 型谐振峰相比,陷波模的谐振峰具有非常高的品质因数与谐振响应,可以快速有效的捕获特定的免疫细胞物质,可以用于癌症筛查与治疗随访.

### 2.3 传感应用

采用不对称结构的石墨烯传感平台进行肿瘤诊断,根据陷模透射峰的位移来检测肿瘤中的特定免疫细胞物质等生物标志物,该超表面结构比传统的银纳米晶体具有更高的灵敏度.miRNA 作为一种肿瘤标志物,已经在很多人类癌症标本中发现,尤其是肺癌标本中,其中 miRNA-21 可以作为诊断和检测肺癌的肿瘤标志物.本文设计的结构可以快速检测低浓度溶液中微量 miRNA-21 的痕量,可用于肺癌的早期诊断.据报道 miRNA 可以与具有特定序列<sup>[21]</sup>的硫化单链 DNA (single-stranded DNA, ssDNA)发生杂化,核酸物质杂化结合后会对周围溶液的折射率产生显著影响,折射率会从 1.37 显著变化到 1.72,结构表面折射率的变化将直接导致各种透射峰位置的红移,其中陷波模式的红移最为明显,这使得利用超表面实现对 DNA 和 RNA 分子的高灵敏度检测成为可能.

本研究设计的单层石墨烯超表面传感平台置于纯水溶液  $\text{H}_2\text{O}$  中进行检测,将 ssDNA 作为探针分子加入溶液中,由于石墨烯层的强吸附作用,ssDNA 将自然吸附到石墨烯表面,等效为在全介质超表面上面再覆盖一层介质层.在溶液中加入少量氧化石墨烯,由于氧化石墨烯带有电负性且自身携带多种官能团,其会附





(c) Cross-sectional patterns of electromagnetic field distribution of Mie and trapped modes at corresponding resonance frequencies for electric (red arrow) and magnetic (blue arrow)

图4 利用石墨烯超表面进行传感检测时的传输效率及对应的模式分布

Fig.4 Transmission efficiency and corresponding pattern distribution of graphene metasurface during sensing detection

着在硅粒子表面且更易与特定的有机分子结合<sup>[29-31]</sup>,这会引来周围溶液的折射率的细微变化从而导致透射峰的红移,当加入生物萃取液时,如果生物萃取液中含有 miRNA,则会与超表面上层的 ssDNA 杂化结合,这将会进一步增加上表面有机分子层的厚度,从而改变上层溶液周围的折射率.在模拟时将 ssDNA 层的厚度设置为 10 nm,折射率为 1.57,ssDNA 与 miRNA 在 90℃ 的溶液中杂化结合形成新的介质层,其厚度设置 20 nm,折射率为 1.72,纯水溶液的折射率是 1.33.上述反应过程示意图如图 4(a) I、II、III 所示,分别绘制出三种情况下的透射光谱图,用不同的曲线表示出来,每个透射峰谷用红色箭头区别开来.

在图 4(b) 所示的透射光谱中,透射曲线随着上层溶液折射率的变化而发生红移,特别是  $TE_{01v}$  谐振峰发生的红移最为明显,约为 33 nm,这是由于陷模引起的强烈谐振产生的切向电场对折射率的变化异常敏感. $EH_{11v}$  产生的切向电场强度明显弱于陷波模式产生的电场强度,因此陷波模式引起的红移现象最为明显, $HE_{11v}$  谐振峰产生的电场平行于硅晶格表面,其电场强度最弱,故其感测折射率的变化而产生的红移效果也最弱.

从反应过程 I 到反应过程 II,陷波模式的谐振波长  $\lambda_p$  从 1.924  $\mu\text{m}$  红移到 1.957  $\mu\text{m}$ ,从反应过程 II 到反应过程 III,陷波模式的  $\lambda_p$  从 1.957  $\mu\text{m}$  红移到 1.986  $\mu\text{m}$ ,每个反应过程的谐振波长偏移量约为 30 nm,其灵敏度  $S$  分别对应于 138 nm/RIU,173 nm/RIU,相应的品质因数 FOM 分别是 12 545 RIU<sup>-1</sup>,14 416 RIU<sup>-1</sup>.已报道的银纳米晶体生物传感器<sup>[21]</sup> 的谐振峰偏移量约为 20 nm,灵敏度分别约为 83.3 nm/RIU,133.33 nm/RIU,相应的品质因数分别为 0.190 4 RIU<sup>-1</sup>,0.304 8 RIU<sup>-1</sup>,本文所提出的结构与已报道的银纳米晶体生物传感器相比,其谐振峰的偏移量  $\Delta\lambda_p$ ,灵敏度  $S$  和品质因数 FOM 上均有较大改善.图 4(c) 给出了对应谐振峰处的电磁场值图以及位移电磁流图,从中可以看出,超表面激发出陷波模式时,每个介质谐振器内部具有强烈的环形位移电流,它能产生垂直方向的磁矩,故当激发出陷模谐振时,超表面对周围环境的微弱变化极为敏感.图 4(b) 中每类谐振峰产生的电磁场是类似的,所以这里只列出了反应过程 II 时的电磁场场值与位移电磁流分布.

虽然本文的研究内容是在近红外波段模拟的,但是通过减小或增大硅晶格的尺寸,生物传感器的工作频段可以很容易地扩展到可见光或中远红外光波段,这种针对不同工作频率的可扩展性操作已经被实验所证明<sup>[29]</sup>.因此本文所提出的传感器平台将在可见光、红外或太赫兹波段具有巨大的应用前景.因此,随着纳米光子学的全面发展,非对称结构的全介质石墨烯传感平台在生物传感、医疗检测等领域将有着广泛的应用.

### 3 结论

综上所述,本文提出了一种基于单层石墨烯的全介质超表面生物传感平台.这种全介质超表面由于不对称缺陷结构而激发出强烈的陷模谐振响应,使得超表面与待检测样品之间发生强烈耦合作用,可以提高结构的生物检测灵敏度.与等离子体超材料制成的生物传感器相比,由硅,石墨烯,二氧化硅衬底组成的全介质传感平台检测生物样品时具有更加稳定、灵敏、无害的独特优势.此外,该生物传感器的工作频率与超表面的谐振频率相对应,可以通过缩放全介质硅晶格的尺寸来灵活调整工作频段.我们的模拟结果为实现基于石墨烯



全介超表面的超敏感生物传感器提供了一种很有前景的途径.

## 参考文献

- [1] LIU N, MESCH M, WEISS T, *et al.* Infrared perfect absorber and its application as plasmonic sensor[J]. *Nano Letters*, 2010, **10**(7): 2342 - 2348.
- [2] RUAN Ban-xian, YOU Qi, ZHU Jia-qi, *et al.* Fano resonance in double waveguides with graphene for ultrasensitive biosensor[J]. *Optics Express*, 2018, **26**(13): 16884-16892.
- [3] WU L, JIA Y, JIANG L, *et al.* Sensitivity improved SPR biosensor based on the MoS<sub>2</sub>/graphene-aluminum hybrid structure[J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2016, **35**(1): 82-87.
- [4] WU L, GUO J, WANG Q, *et al.* Sensitivity enhancement by using few-layer black phosphorus-graphene/TMDCs heterostructure in surface plasmon resonance biochemical sensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, **249**: 542-548.
- [5] SINGH R, CAO Wei, Al-NAIB I, *et al.* Ultrasensitive terahertz sensing with high-Q Fano resonances in metasurfaces [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, **105**(17): 171101.
- [6] LI Zheng-peng, LI Yi, HUANG Ya-qin, *et al.* Tunable mid-infrared broadband absorber based on W/VO<sub>2</sub> periodic nanodisk array[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2019, **48**(12): 0123001.  
李政鹏, 李毅, 黄雅琴, 等. W/VO<sub>2</sub> 周期性纳米盘阵列可调中红外宽频吸收器[J]. 光子学报, 2019, **48**(12): 0123001.
- [7] ZHAO Ya-juan, WANG Dong-hong, ZHANG Ze-kui, *et al.* A compact tunable filter based on metamaterial structure [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2017, **46**(6): 0616005.  
赵亚娟, 王东红, 张泽奎, 等. 基于超材料结构的小型化可调滤波器[J]. 光子学报, 2017, **46**(6): 0616005
- [8] FU Quan-hong, ZHANG Fu-li, FAN Yuan-cheng, *et al.* Electrically tunable Fano-type resonance of an asymmetric metal wire pair[J]. *Optics Express*, 2016, **24**(11): 11708-11715.
- [9] KRASNOK A, CALDAROLA M, BONOD N, *et al.* Spectroscopy and biosensing with optically resonant dielectric nanostructures[J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, **6**(5), 1701094.
- [10] HU Sen, LIU Dan, YANG He-lin. Electromagnetic induced transparency based on all-dielectric metasurface[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, **47**(11): 1116001.  
胡森, 刘丹, 杨河林. 基于全介质超表面的电磁诱导透明研究[J]. 光子学报, 2018, **47**(11): 1116001.
- [11] LIMONOV M F, RYBIN M V, PODDUBNY A N, *et al.* Fano resonances in photonics[J]. *Nature Photonics*, 2017, **11**(9): 543.
- [12] KRUK S, KIVSHAR Y. Functional meta-optics and nanophotonics governed by Mie resonances[J]. *ACS Photonics*, 2017, **4**(11): 2638-2649.
- [13] CHEN Chen, YANG Si-yu, YU Jing, *et al.* Numerical study on tunable perfect absorption in square graphene-dielectric arrays at near-infrared wavelengths[J]. *Materials & Design*, 2017, **128**: 157-165.
- [14] ZHOU Yi-xuan, HUANG Yuan-yuan, JIN Yan-ping, *et al.* Terahertz properties of graphene and graphene-based terahertz devices[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, **46**(6): 0614011.  
周译玄, 黄媛媛, 靳延平, 等. 石墨烯太赫兹波段性质及石墨烯基太赫兹器件[J]. 中国激光, 2019, **46**(6): 0614011.
- [15] FANG Ming, SHEN Nian-hai, SHA Wei, *et al.* Nonlinearity in the dark: Broadband terahertz generation with extremely high efficiency[J]. *Physical Review Letters*, 2019, **122**(2): 027401.
- [16] OMAGHALI N, TKACHENKO V, ANDREONE A, *et al.* Optical sensing using dark mode excitation in an asymmetric dimer metamaterial[J]. *Sensors*, 2014, **14**(1): 272-282.
- [17] BONTEMPI N, CHONG K E, ORTON H W, *et al.* Highly sensitive biosensors based on all-dielectric nanoresonators [J]. *Nanoscale*, 2017, **9**(15): 4972-4980.
- [18] FAN Y, WEI Z, ZHANG Z, *et al.* Enhancing infrared extinction and absorption in a monolayer graphene sheet by harvesting the electric dipolar mode of split ring resonators[J]. *Optics Letters*, 2013, **38**(24): 5410-5413.
- [19] FAN Yuan-cheng, WEI Ze-yong, ZHANG Zheng-ren, *et al.* Enhancing infrared extinction and absorption in a monolayer graphene sheet by harvesting the electric dipolar mode of split ring resonators[J]. *Optics Letters*, 2013, **38** (24): 5410-5413.
- [20] TUZ V R, KHARDIKOV V V, KUPRIIANOV A S, *et al.* High-quality trapped modes in all-dielectric metamaterials [J]. *Optics Express*, 2018, **26**(3): 2905-2916.
- [21] ZHANG Lei, ZHANG Ying, HU Yan-ling, *et al.* Refractive index dependent real-time plasmonic nanoprobe on a single silver nanocube for ultrasensitive detection of the lung cancer-associated miRNAs [J]. *Chemical Communications*, 2014, **51**(2): 294-297.
- [22] FU Hao, LÜ Wei-feng, GAO Yong-feng, *et al.* Highly sensitive detection of tumor marker miRNA-21 based on sandwich SERS structure and enzymatic cleavage technique[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2019, **48**(7): 0717003.  
洪颢, 吕炜烽, 高永峰, 等. 基于三明治 SERS 结构和酶剪切技术的肿瘤标志物 miRNA-21 的高灵敏检测[J]. 光子学报, 2019, **48**(7): 0717003.
- [23] ZHAO Yuan, HU Xiang, CHEN Guan-xiong, *et al.* Infrared biosensors based on graphene plasmonics: modeling[J].

*Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, **15**(40): 17118-17125.

- [24] BARDHAN N M, KUMAR P V, LI Z, *et al.* Enhanced cell capture on functionalized graphene oxide nanosheets through oxygen clustering[J]. *ACS Nano*, 2017, **11**(2): 1548-1558.
- [25] KUPRIIANOV A S, XU Su, HAN Wei, *et al.* An all-dielectric metasurface supporting trapped mode as a platform for sensory applications[J]. *Sensors & Transducers*, 2018, **225**(9): 8-13.
- [26] YUAN Yuan, XIE Ya-nan, LI Xin. Frequency-tunable graphene patch antenna in terahertz regime[J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, **38**(2): 0216001.  
原媛, 谢亚楠, 李鑫. 太赫兹波段石墨烯频率可调贴片天线[J]. *光学学报*, 2018, **38**(2): 0216001.
- [27] GOMON D, SEDYKH E, RODRIGUEZ S, *et al.* Influence of the geometric parameters of the electrical ring resonator metasurface on the performance of metamaterial absorbers for terahertz applications[J]. *Chinese Optics*, 2018, **11**(1): 47-59.  
GOMON D, SEDYKH E, RODRIGUEZ S, 等. 电环形谐振腔表面几何参数对太赫兹超材料吸收体性能的影响[J]. *中国光学*, 2018, **11**(1): 47-59.
- [28] REN Hao, REN Xin-gang, HUANG Zhi-xiang, *et al.* Synergetic light trapping effects in organic solar cells with a patterned semi-transparent electrode[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, **21**(21): 11306-11312.
- [29] SHAREENA T P D, MCSHAN D, DASMAHAPATRA A K, *et al.* A review on graphene-based nanomaterials in biomedical applications and risks in environment and health[J]. *Nano-micro Letters*, 2018, **10**(3): 53.
- [30] CPMPTON O C, NGUYEN S B T, Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials[J]. *Small*, 2010, **6**(6): 711-723.
- [31] YAN Xin, ZHANG Xing-fang, LIANG Lan-ju, *et al.* Research progress in the application of biosensors by using metamaterial in terahertz wave[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, **34**(9): 2365-2371.  
闫昕, 张兴坊, 梁兰菊, 等. 太赫兹波段超材料在生物传感器的应用研究进展[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, **34**(9): 2365-2371.

**Foundation item:** National Natural Science Foundation of China (Nos. 61701003, 61871001, 61701001, 61901001), National Natural Science Fund for Excellent Young Scholars (No. 61722101), Natural Science Research Foundation of Anhui Province (Nos. 1908085QF259, 1808085QF179); Key Project of Education Department of Anhui (No.K120136026)