

基于太赫兹超材料的微流体折射率传感器

郑伟¹, 范飞¹, 陈猛¹, 白晋军², 常胜江¹

(1. 南开大学 现代光学研究所, 天津 300071; 2. 天津工业大学 电子与信息工程学院, 天津 300387)

摘要: 设计加工了一种太赫兹超材料微流体传感器件, 利用时域有限差分法(Finite Difference Time Domain, FDTD)对其在太赫兹波段的传输、谐振及传感特性进行数值模拟。采用太赫兹时域光谱系统实验研究了偏振方向对传感器灵敏度的影响。实验结果表明, 当超材料谐振环开口方向与入射太赫兹波的偏振方向平行和垂直时, 折射率传感灵敏度可分别达到 39.29 GHz/RIU 和 74.43 GHz/RIU。通过等效电路模型对该超材料器件的传输和谐振特性做了分析, 并进一步明确了其传感机制。该超材料器件可对微量液体(5 $\mu\text{l}/\text{mm}^2$)实现芯片式的折射率传感, 具有较高的传感灵敏度, 在化学生物传感器的设计和制造领域具有潜在的应用前景。

关键词: 太赫兹; 超材料; 传感

中图分类号: TN214 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201746.0420003

Terahertz refractive index sensing of microfluid based on metamaterials

Zheng Wei¹, Fan Fei¹, Chen Meng¹, Bai Jinjun², Chang Shengjiang¹

(1. Institute of Modern Optics, Nankai University, Tianjin 300071, China;

2. School of Electronics and Information Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract: A metamaterial device was designed and fabricated for microfluidic sensing in the terahertz regime, its transmission, resonance and sensing properties were numerically simulated in terms of the Finite Difference Time Domain(FDTD). The influence of polarization direction on the sensitivity of sensor was experimentally investigated by terahertz time-domain spectroscopy system. The experimental result shows that when the resonant metamaterial ring opening direction is parallel and perpendicular with the direction of polarization of the incident THz wave, the refractive index sensing sensitivity can reach 39.29 GHz/RIU and 74.43 GHz/RIU, respectively. The transmission and resonance characteristics of the metamaterials are analyzed by the equivalent circuit model to further clarify the sensing mechanism. This THz metamaterial device has the potential applications in sensing chemical and biological component because it is capable of realizing the refractive index sensing of microliquid (5 $\mu\text{l}/\text{mm}^2$) with a high sensitivity.

Key words: terahertz; metamaterials; sensing

收稿日期: 2016-08-05; 修订日期: 2016-09-10

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2014CB339800); 国家自然科学基金(61171027、61505088);

天津市自然科学基金(15JCQNJC02100); 国家高技术研究发展计划(2011AA010205);

高等学校博士学科点专项科研基金(20131201120004)

作者简介: 郑伟(1986-), 男, 博士生, 主要从事太赫兹功能器件方面的研究。Email: zhengweinku@163.com

导师简介: 常胜江(1965-), 男, 教授, 博士生导师, 博士, 主要从事太赫兹功能器件方面的研究。Email: sjchang@nankai.edu.cn

0 引言

随着太赫兹辐射源和检测技术的快速发展,太赫兹波在传感探测方面显示出巨大的应用前景^[1-4]。由于许多大分子的振动和转动能级、超导体的能隙、半导体在磁场中的朗道能级都在太赫兹波段,因此太赫兹波可作为有效的探针,提供关于物质的理化性质、光谱特性、分子动力学过程等重要信息。例如,Wahaia 等用太赫兹波对癌细胞进行了探测^[5]。Wu 等完成了用太赫兹波来探测 DNA 样品的工作^[6]。二者所用探测方法都需要厚度超过 1 mm 的大量样品才能进行折射率检测,但许多生物化学的测试样品量较小,且多为液体,而传统太赫兹传感系统需要较大的样品量,在对微量液体样品进行传感探测时难以保证较高的灵敏度。为了更好地完成对微量液体样品的检测,性能优良的太赫兹传感器件必不可少。为满足对微量样品的传感要求,需要对太赫兹波进行局域增强。这样既减少了样品需求量,又增强了太赫兹波与物质相互作用的强度,提高了传感的灵敏度。为此,诸如超材料^[7-8]、光子晶体^[9-10]、等许多可以实现局域场增强的人工电磁材料被引入到太赫兹波段。其中超材料结构因其结构简单灵活、易于加工、可集成性好等优点受到人们的广泛关注。超材料由人工设计的微结构金属阵列组成,通过合理地设计金属微结构的尺寸、形状等参数,可在特定波段形成电感电容(LC)谐振、表面晶格(SLR)谐振等电磁振荡,从而实现局域场增强。O'Hara 等^[11]研究了基于 0.64 mm 厚硅衬底双开口环的太赫兹传感器件,在 0.2~1.8 THz 之间产生包含 LC 谐振、等离子谐振和由开口环产生的弱谐振,其复杂的谐振曲线给实际应用造成了困难。Wu 等^[12]利用开口环结构对生物样品实现了无标记检测,以谐振频率的偏移来区分不同浓度的链霉亲和素,拓展了太赫兹超材料在生物检测方面的应用领域,但由于样品结构的限制其灵敏度仍有待提高。Hu 等^[13]设计并加工了纸衬底太赫兹波超材料传感器,并将其应用于不同浓度的葡萄糖定量分析。通过减少衬底材料在整个器件中的电容比重从而极大提高了灵敏度,但因其基底材料易受所检测样品的影响,限制了检测的适用范围。

文中设计并加工了一种太赫兹超材料器件,对

其谐振和传输特性进行了仿真分析和实验研究,并将其应用于微量磁流体的折射率传感中。利用时域有限差分法(Finite Difference Time Domain Finite, FDTD)对其在太赫兹波段的谐振和传感特性进行数值模拟,并用太赫兹时域光谱(Terahertz time domain spectroscopy, THz-TDS)系统对其传感性能进行了实验验证。结果表明,当超材料谐振环开口方向与入射太赫兹波的偏振方向平行和垂直时,折射率灵敏度分别高达 39.29 GHz/RIU 和 74.43 GHz/RIU,该器件在太赫兹生物化学传感方面有潜在的应用前景。

1 器件加工

文中所设计的超材料器件由微结构金属层和电介质层两部分组成。其结构参数如图 1(a)所示,器件的微结构金属层为 200 nm 厚的方形开口谐振环,图中所标详细结构参数为: $a=60\ \mu\text{m}$, $b=10\ \mu\text{m}$, $l=48\ \mu\text{m}$, $w=5\ \mu\text{m}$, $g=2\ \mu\text{m}$,其中 a 为器件的单元结构周期。金属结构使用的材料为铜,衬底为 500 μm 厚的高阻硅。如图 1(a)所示,超材料谐振环的开口方向与 y 方向平行。

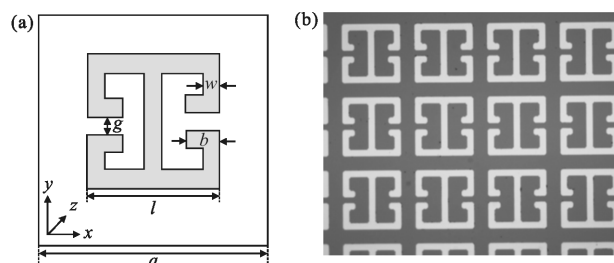


图 1 超材料单元结构示意图(a)和放大倍数为 50 倍时超材料样品的光学显微照片(b)

Fig.1 Schematic diagram of the structure of metamaterials (a) and microscopic images of metamaterials at a magnification of 50 (b)

太赫兹超材料器件的尺寸在微米量级,可利用光刻技术进行加工。首先用电子束曝光的方式将所设计的结构写至掩膜板上,用甩胶机在硅基底上甩出 4 μm 厚的正胶。然后在电蒸镀表面镀金属薄膜并剥离无用部分后,便获得所设计的超材料器件。图 1(b)为加工完成的超材料器件在放大倍数为 50 倍时的光学显微照片。

采用标准四抛面镜透射式太赫兹时域光谱系统

(THz-TDS) 对上述超材料的谐振及传感特性进行实验研究,图 2(a)为该系统的结构示意图。波长为 800 nm、脉宽 75 fs、重复频率 80 MHz 的飞秒激光泵浦低温砷化镓天线产生太赫兹波,将待测样品置于光路中的焦点处并加以固定,经过探测系统的探测后得到太赫兹时域谱信号。图 2(b)为填充磁流体后超材料样品的示意图。太赫兹波沿着 z 轴正方向传播,经过一层石英玻璃和待测液体后入射到超材料结构上,再透过高阻硅基底出射。

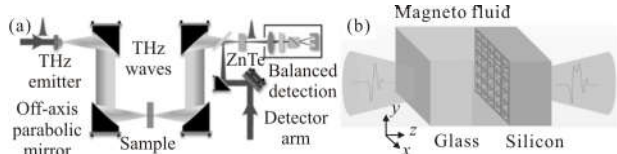


图 2 太赫兹时域光谱系统光路图(a)和填充液体后超材料样品示意图(b)

Fig.2 Light path of THz-TDS system (a) and schematic diagram of metamaterials samples after filling liquid (b)

在传感实验前,先对未填充磁流体的超材料样品的传输和谐振特性进行测量,图 3 所示为样品的太赫兹时域谱信号,其中 Ref.为参考光的时域信号(即太赫兹波在空气中传输的光谱),Sample 0° 为超材

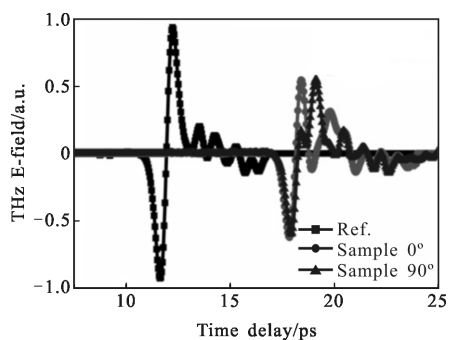


图 3 参考信号与 sample 0° 和 sample 90° 两种情况的时域信号图。Ref.为参考光的时域信号(即太赫兹波在空气中传输的光谱),Sample 0° 为超材料谐振环开口方向与入射太赫兹波偏振方向相平行时的时域光谱信号,Sample 90° 为超材料谐振环开口方向与入射太赫兹波偏振方向垂直时的光谱信号

Fig.3 Experimental time-domain pulse signals of reference, sample 0° and sample 90° . Ref. is reference light, sample 0° is the spectrum of metamaterial structure when polarization direction is parallel to the opening direction, sample 90° is the spectrum of metamaterial structure when polarization direction is vertical to the opening direction

料谐振环开口方向与入射太赫兹波偏振方向相平行时的时域光谱信号,Sample 90° 为超材料谐振环开口方向与入射太赫兹波偏振方向垂直时的光谱信号。两种偏振方向的切换通过旋转样品实现。由图可知,超材料结构使太赫兹脉冲出现时间延迟,每组信号的透射脉冲强度也相应降低。对上述时域信号进行傅里叶变换就会得到相应的振幅和相位信息。

用 FDTD 算法对未填充磁流体时的超材料器件的谐振特性进行了数值模拟,单元结构的 x 和 y 方向设为周期边界条件, z 方向设为开放边界。图 4(a)为超材料谐振环开口方向与入射太赫兹波的偏振方向平行时的仿真结果,可以看到,在 0.364 THz 处出现了一个强的谐振,图 4(c)为其对应的实验结果,谐振频率出现在 0.363 THz 处,与仿真结果吻合。图 4(b)为超材料谐振环开口方向与入射太赫兹波偏振方向垂直时的仿真结果,谐振峰出现在 0.811 THz 处,图 4(d)为对应的实验结果,谐振峰出现在 0.831 THz 处,仿真结果与实验测量结果基本吻合。在实验中,两种情况都获得了较强的谐振峰,其中第一种情况在 0.363 THz 处有一个半高宽度为 33.4 GHz 强度为 21.41 dB 的谐振峰,第二种情况在 0.831 处有一个半高宽度为 27.5 GHz 强度为 20.86 dB 的谐振峰。

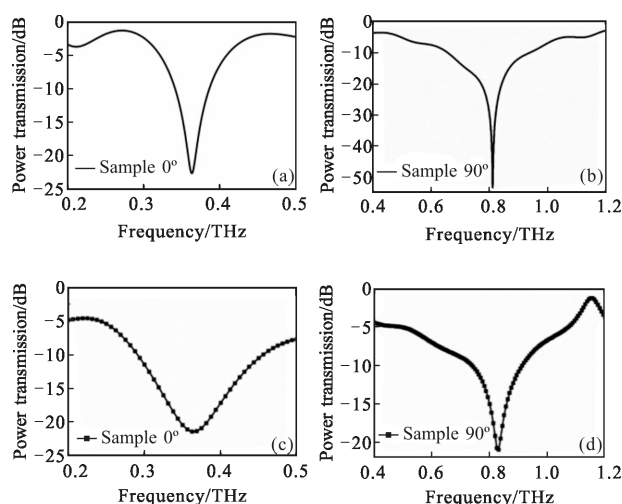


图 4 未填充磁流体时(a) Sample 0° (b) Sample 90° 的仿真透射光谱;(c)和(d)为对应的实验透射光谱

Fig.4 Simulation transmission spectrum of metamaterial sensor without filling liquid (a) Sample 0° and (b) Sample 90° ; experimental transmission spectrum of (c) Sample 0° and (d) Sample 90°

2 传感实验与结果讨论

2.1 磁流体折射率测量

用粒子浓度分别为 3.9%、7.9%、11.8% 和 17.7% 的磁流体作为折射率匹配液，这种磁流体由载液石蜡油(C₂₅H₄₉NO₃)和平均直径为 10 nm 的 Fe₃O₄ 纳米颗粒混合而成^[14]。为了测得不同浓度磁流体所对应的折射率，将不同浓度的磁流体依次注入间隙厚度为 2 mm 的石英玻璃比色皿中进行测量，分别测定空气参考信号、空比色皿和四种不同浓度磁流体样品的时域光谱，如图 5(a)所示。相对于参考信号，不同浓度磁流体样品的脉冲信号都存在相应的时间延迟和衰减，时间延迟反映了材料折射率的不同，峰值的衰减说明随着磁流体浓度升高，其对太赫兹波的吸收损耗逐渐增大。

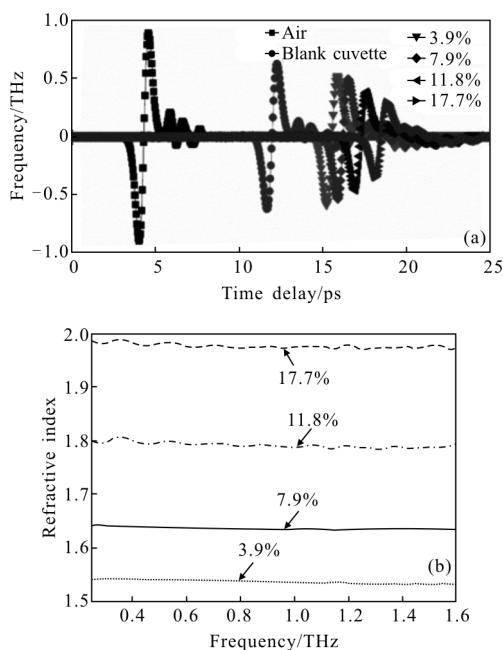


图 5 (a)空气参考信号、空比色皿和四种粒子浓度分别为 3.9%、7.9%、11.8%和 17.7%的磁流体的时域信号图；
(b)四种粒子浓度磁流体的折射率

Fig.5 (a) Experimental time-domain pulse signals of air, blank cuvette and magnetic fluids with 3.9%, 7.9%, 11.8%, 17.7% nanoparticle concentration; (b) measured refractive index of the magnetic fluids with different nanoparticle concentrations

对测得的时域信号谱做傅里叶变换可得到相应的相位频谱和透射振幅频谱，进而得到四种磁流体

在太赫兹波段的折射率。折射率计算公式为 $n(\omega) = (\Delta\phi_s(\omega)c/\omega d) + 1$ ，式中 $\Delta\phi_s(\omega) = \phi_s(\omega) - \phi_r(\omega)$ ，其中 $\phi_s(\omega)$ 和 $\phi_r(\omega)$ 分别为样品和参考信号的相位谱， d 为样品厚度，计算结果如图 5(b)所示。四种不同浓度的磁流体在 1 THz 处的折射率依次为 1.53、1.63、1.78、1.97，且色散较小。在磁流体浓度增大时，其折射率会随之增大。有机载液磁流体的折射率可以通过对磁纳米粒子的浓度加以控制，获得特定折射率的太赫兹折射率匹配液，其可控折射率在 1.5~2.0 范围内。

2.2 超材料传感实验研究

把磁流体填入含有超材料比色皿中(图 2(b))，并放入 THz-TDS 系统的焦点处进行时域谱测量。图 6(a)为当入射太赫兹波的偏振方向与开口方向平行时，通过对时域谱信号进行傅里叶变换得到的传感器的透射谱。在频率为 0.3~0.4 THz 之间存在明显的谐振吸收峰，且当磁流体浓度由 3.9% 增大至 17.7% 时，其透射谱的谐振峰位置随之发生红移，由 0.364 THz 移动到了 0.335 THz。图 6(c)为相应的仿

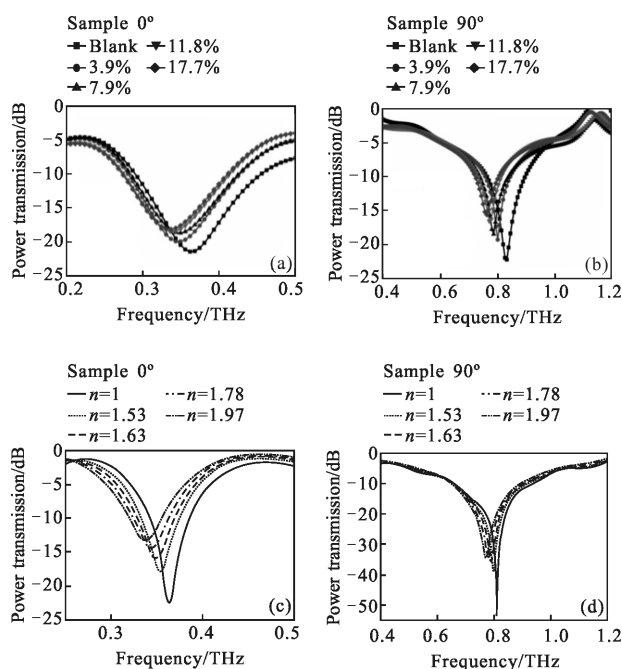


图 6 (a)Sample 0°和(b) Sample 90°填充不同浓度磁流体后样品的透射谱随频率变化的实验结果；(c) Sample 0°和 (d) Sample 90°的仿真结果

Fig.6 Experimental results of the transmission spectrum changes with frequency of (a) Sample 0° and (b) Sample 90° filled with different concentrations of magnetic fluid, the simulation results of (c) Sample 0° and (d) Sample 90°

真结果,在 0.3~0.4 THz 之间,当折射率由 1 增大至 1.97 时,其透射谱的谐振峰位置由 0.362 THz 移动到了 0.337 THz,实验与理论结果吻合。图 6(b)为太赫兹波偏振方向与开口方向垂直时的透射谱,在 0.75~0.85 THz 频率之间,其谐振峰随位置随着填充磁流体浓度的增大发生了较大的红移(从 0.831 THz 移动至 0.767 THz)。图 6(d)为相应仿真结果,其谐振峰位置亦随折射率变化向低频方向移动,由 0.811 THz 移动到了 0.770 THz。实验和仿真结果一致表明,该超材料器件可以实现对液体材料折射率的传感功能。

为了获得传感器性能的定量结果,计算了该器件的折射率传感灵敏度,传感器的折射率灵敏度由 df/dn 算出,其中 df 为谐振频率的变化量, dn 为对应折射率的变化量。将传感器的谐振频率与填充物的折射率之间的变化关系进行拟合,所得直线的斜率即为该传感器的折射率灵敏度。图 7(a)、(b)分别为

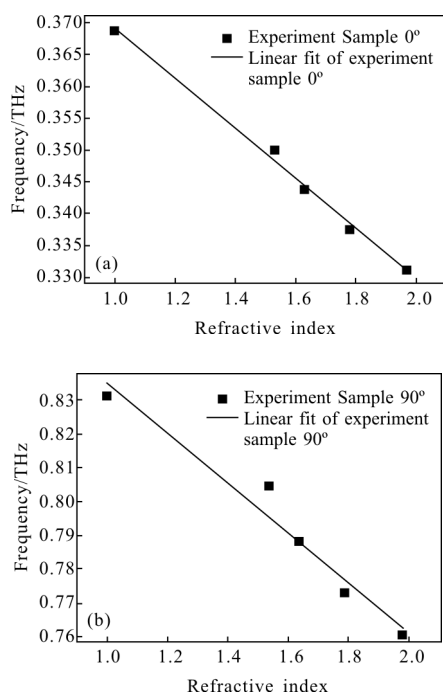


图 7 (a) Sample 0°和(b) Sample 90°时,超材料的谐振频率对应的填充液体折射率及其线性拟合直线

Fig.7 Resonance frequency vs refractive index of the filling liquid of metamaterials and linear fit of (a) Samples 0° and (b) Samples 90°

入射太赫兹波的偏振方向与开口平行、垂直时的超材料传感器在折射率为 1、1.53、1.63、1.78、1.97 时对应的谐振频率位置及其线性拟合结果。由线性拟合

的直线斜率可知,当入射太赫兹波的偏振方向与开口平行和垂直时超材料传感器的折射率灵敏度分别为 39.29 GHz/RIU 和 74.43 GHz/RIU。两种情况都具有较高的传感灵敏度,且偏振方向与超材料开口方向垂直时的灵敏度高于平行时的灵敏度。

2.3 理论分析

为研究超材料器件的传输和谐振特性,并进一步明确其传感机制,通过等效电路模型对其进行分析。超材料的谐振频率一般由亚波长谐振单元结构决定,针对文中所设计的结构,两侧开口处可近似等效为电容,整体金属部分可近似等效为中间部分的电感,组成闭合 LC 振荡电路,其等效电路如图 8 所示。 L 和 C 分别代表开口谐振环结构的等效电感和电容。由于谐振环开口处的磁流体电介质性质会随着磁流体的浓度发生改变,从而改变等效电容,故开口谐振环的等效电容相当于可变电容。考虑平行平板电容模型,其电容分别与平板间介质介电常数 ϵ_m 、间距大小 d 、金属平板面积 S 等有关,其表达式为 $C=\epsilon_m S/4\pi kd$ 。磁流体的电介质折射率 n 由于其浓度的提高而变大,介电常数 ϵ_m 随之变大,由上式可推知,其等效电路的电容 C 变大。由 LC 振荡回路谐振频率表达式 $f=1/2\pi\sqrt{LC}$ 可知,当 C 增大时,超材料谐振频率 f 减小,谐振峰在频谱上的位置发生红移,因此在理论上解释了该超材料结构对所填充液体具有的折射率传感功能。

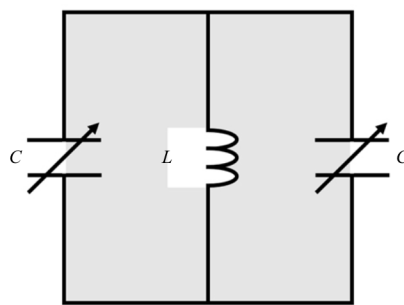


图 8 超材料结构的等效电路图

Fig.8 Equivalent circuit diagram of metamaterial structure

3 结论

文中对一种超材料功能器件在太赫兹波段的谐振和传输特性进行了研究,并将其应用于不同浓度磁流体的折射率传感。利用 FDTD 算法对其在太赫

兹波段的谐振和传感特性进行数值模拟,并用实验进行了验证。结果表明,当超材料谐振环的开口方向与入射太赫兹波的偏振方向平行和相垂直时,折射率灵敏度分别高达39.29 GHz/RIU 和 74.43 GHz/RIU。由于超材料极强的局域特性,该器件在两种偏振方向都具有强烈的谐振,其谐振频率对液体折射率的变化有较高的响应。文中所设计的超材料传感器可对微量液体进行芯片式折射率传感,最小的待测样品量为 $5 \mu\text{l}/\text{mm}^2$ (磁流体液滴体积为 $1 \mu\text{l}$, 厚度为 $200 \mu\text{m}$, 计算可知其待测样品量为 $5 \mu\text{l}/\text{mm}^2$), 在微量的化学生物样品传感方面有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] Zhou Xiaodan, Li Lijuan, Zhao Duo, et al. Application of terahertz technology in nondestructive testing of ceramic matrix composite defects [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2016, 45(8): 0825001. (in Chinese)
周小丹, 李丽娟, 赵铎, 等. 太赫兹技术在陶瓷基复合材料缺陷无损检测中的应用[J]. 红外与激光工程, 2016, 45(8): 0825001.
- [2] Li Han, Yu Chen, Li Han, et al. Terahertz spectral detection in human renal tissue [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2016, 45(5): 0525001. (in Chinese)
李晗, 余晨, Li Han, 等. 太赫兹波对肾癌组织的光谱检测[J]. 红外与激光工程, 2016, 45(5): 160-165.
- [3] Li Bin, Zhao Chunjiang. Tablet-making method of soil samples for terahertz measurement [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2016, 45(6): 0625001. (in Chinese)
李斌, 赵春江. 用于太赫兹光谱测量的土壤样品压片制备方法研究[J]. 红外与激光工程, 2016, 45(6): 0625001.
- [4] Li Bin, Chen Liping. Exploration on precision farming pollution detection using THz technology [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2016, 45(4): 0425003. (in Chinese)
李斌, 陈立平. 太赫兹技术用于精准农业污染检测探索研究[J]. 红外与激光工程, 2016, 45(4): 0425003.
- [5] Chen S, Fan F, He X, et al. Multifunctional magneto-metamaterial for terahertz one-way transmission and magnetic field sensing[J]. *Applied Optics*, 2015, 54(31): 9177-9182.
- [6] Fan F, Zhang X, Li S, et al. Terahertz transmission and sensing properties of microstructured PMMA tube waveguide. [J]. *Optics Express*, 2015, 23(21): 27204-27212.
- [7] O'Hara J F, Singh R, Brener I, et al. Thin-film sensing with planar terahertz metamaterials: sensitivity and limitations [J]. *Optics Express*, 2008, 16(3): 1786-1795.
- [8] Wu X, Quan B, Pan X, et al. Alkanethiol-functionalized terahertz metamaterial as label-free, highly-sensitive and specific biosensor [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2013, 42: 626-631.
- [9] Tao H, Chieffo L R, Brenckle M A, et al. Metamaterials on paper as a sensing platform [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(28): 3197-3201.
- [10] Chen S, Fan F, Chang S, et al. Tunable optical and magneto-optical properties of ferrofluid in the terahertz regime. [J]. *Optics Express*, 2014, 22(6): 6313-6321.