

石墨烯复合超材料多维超灵敏谷氨酸传感器

王子群¹, 李振华¹, 胡晓飞¹, 许亮¹, 王娅茹¹, 王猛¹, 李院平^{1*}, 姚海云¹, 闫昕^{1,2}, 梁兰菊¹

(1. 枣庄学院 光电工程学院, 山东 枣庄 277100;
2. 枣庄学院 信息科学与工程学院, 山东 枣庄 277100)

摘要: 提出一种石墨烯-金属超材料复合太赫兹传感器, 充分利用石墨烯能带 Dirac 点附近费米能级对样品的灵敏响应结合超材料表面强局域电场实现了对谷氨酸溶液浓度的多维超灵敏传感。实验结果表明, 传感器在频率 $f=0.58$ THz 处存在一个明显的透射峰, 且该透射峰幅值随谷氨酸溶液浓度的增加先升高后降低。若以透射峰幅值作为传感指标, 器件能够探测到的最低浓度在 10^{-1} fg/mL 量级。另外, 从传感器的透射波相位差-频率关系曲线中提取的斜率与浓度具有类线性关联, 这意味着相位差信息也可以作为有效的传感指标。结合透射幅值和相位差两个传感指标, 器件可以实现对谷氨酸溶液浓度的超灵敏精确检测。文中提出的器件为发展基于太赫兹超材料的超灵敏氨基酸传感器提供了帮助。

关键词: 太赫兹超材料; 传感器; 石墨烯; 多维超灵敏

中图分类号: TB34 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA20230045

0 引言

太赫兹 (Terahertz, THz) 波通常指频率在 0.1~10 THz 范围内的电磁波。THz 波具有低能量、高透性、宽波段的特性, 在电子通信、国防安全、空间探测等领域拥有广阔的应用前景^[1-4]。此外, THz 波能量较小 (相较于 X 光), 其非电离性不会对微生物及生物大分子造成损伤, 适用于生物物质的传感; 另一方面, 多数有机分子内和分子间的振动和转动处在 THz 波段, 这赋予了 THz 波分子识别能力, 对有机分子传感具有重大意义^[5-8], 因此, THz 波在传感领域的应用受到极大关注。然而, 由于大多数天然材料与 THz 波的相互作用较弱, 对 THz 波的操纵和利用仍然面临重大挑战。

超材料是一类由亚波长结构单元构成的人造阵列。微米尺度的超材料能够增强对 THz 波的响应, 这为发展各种 THz 功能器件提供了一种解决方案^[9-14]。特别地, 表面等离极化激元 (Surface Plasmon Polariton, SPP) 产生的强局域电场能使超材料将周围环境的细

微变化反映到 THz 信号谱中, 这为发展高灵敏无损无标记的传感器提供了卓越的平台^[7, 15-16]。

氨基酸是构成蛋白质的基本分子, 利用太赫兹超材料实现对氨基酸的传感将在生物制药、医学检测、食品化工等领域发挥重要应用^[17-18]。2021 年, Zhang 等^[17]提出了一种手性超材料氨基酸传感器, 通过探测放置有样品的器件的反射太赫兹波线偏振和圆偏振参数, 实现了三种氨基酸溶液的手性识别和浓度检测, 检测浓度最低达到了 10^{-2} mg/mL。2022 年, Ma 等^[18]人制作了由双尖端开口谐振环阵列组成的传感器。该传感器能够通过 THz 透射谱频率的偏移实现对肌醇、亮氨酸、牛磺酸种类和浓度的识别, 检测到的最低浓度为 0.2 mg/mL。然而, 到目前为止, 基于 THz 超材料氨基酸传感器的有关研究仍然很少, 且器件灵敏度较低、探测浓度较高。因此, 发展高灵敏、可以探测更低浓度氨基酸溶液的传感器是 THz 超材料功能器件研究的一项重要课题。

石墨烯在力学、电学、热学方面具有卓越性质。

收稿日期: 2023-02-02; 修订日期: 2023-04-10

基金项目: 国家自然科学基金项目 (61701434, 61735010, 61675147, 62201496); 山东省自然科学基金项目 (ZR2020FK008, ZR202102180769, ZR2022QF054); 泰山学者项目专项资金项目 (tsqn201909150); 山东省高校青创科技计划项目 (2019KJN001)

作者简介: 王子群, 男, 讲师, 博士, 主要从事超材料太赫兹功能器件方面的研究。

通讯作者: 李院平, 女, 硕士, 副教授, 主要从事超材料太赫兹功能器件方面的研究。

对 THz 器件, 石墨烯的使用往往能改善器件电磁环境, 优化器件性能, 因此被广泛使用。文中设计制备了一种由单层石墨烯集成在金属结构阵列上构成的 THz 超材料传感器, 并探究了透射 THz 波的幅值和相位差对不同浓度谷氨酸溶液的响应。实验结果表明, 随着溶液浓度的增加, 器件在 $f=0.58$ THz 处的透射峰幅值先升高后降低。此外, 透射波的相位差也能对不同溶液浓度做出响应。器件能够结合 THz 波的幅值和相位差两个维度对谷氨酸实现探测, 并且能够探测的浓度极限达到了 10^{-1} fg/mL。该工作为发展高灵敏太赫兹超材料氨基酸传感器做出了贡献。

1 实验制备与仿真设置

设计的传感器由边长为 $1.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$ 的 SiO_2 基底、聚酰亚胺 (polyimide, PI) 层、金属结构阵列以及单层石墨烯四部分组成。图 1(a) 为光学显微镜下的金属结构阵列 (未覆盖石墨烯)。结构单元由金属铝通过光刻工艺结合磁控溅射技术实现。优化后结构单元的具体尺寸参数如图 1(b) 所示: 结构单元边长 $L_1=180\text{ }\mu\text{m}$, 方形金属铝框边长 $L_2=150\text{ }\mu\text{m}$, 宽度 $g=5\text{ }\mu\text{m}$ 。框内图形由一个类“干”字型金属铝结构沿 z 轴旋转三次 (每次旋转 90°) 获得。其结构尺寸 $a=20\text{ }\mu\text{m}$, $b=5\text{ }\mu\text{m}$, $c=14\text{ }\mu\text{m}$, $d=5\text{ }\mu\text{m}$, $e=18.5\text{ }\mu\text{m}$, $f=30\text{ }\mu\text{m}$, 结构厚度 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 。PI 厚度 $8\text{ }\mu\text{m}$, SiO_2 基底厚度

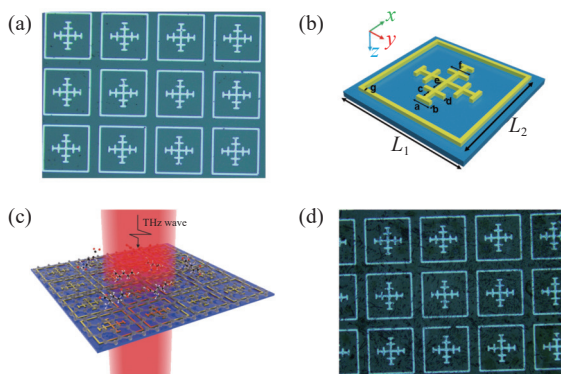


图 1 (a) 光学显微镜下制备的金属结构阵列 (未铺石墨烯); (b) 金属阵列结构单元示意图; (c) 传感器工作示意图; (d) 光学显微镜下滴加谷氨酸的传感器

Fig.1 (a) Microscopic image of the fabricated metal array (without graphene); (b) Schematic of the unit cell of the metal array; (c) Schematic of the working sensor; (d) Microscopic image of the fabricated sensor covered by glutamic acid

$300\text{ }\mu\text{m}$, 单层石墨烯为单原子层的二维原子结构体系, 其厚度可忽略不计。

在制备过程中, 首先将 PI 层旋涂于 SiO_2 基底上, 在一定温度下烘干; 然后分别旋涂两层光阻胶, 经过深紫外曝光、显影后得到预期的结构单元图案; 接着, 通过磁控溅射, 将金属铝层镀在顶层, 并利用丙酮溶液剥掉多余的金属, 得到设计的金属结构阵列 (见图 1(a)); 最后, 通过湿法转移, 将单层石墨烯转移至器件顶层, 获得设计的 THz 传感器 (命名为 Dev.1)。传感器的 THz 透射谱通过 THz 时域光谱仪 (ADVANTEST, TAS7400 系列) 进行测量。仪器采用光纤飞秒激光器产生太赫兹脉冲, 系统分辨率 7.6 GHz , 采谱速度 200 ms , 信噪比大于 65 dB , 稳定性好, 非常适合超表面生物传感样品的测试。在进行测量时, 首先通入干燥空气, 降低环境湿度, 并测量纯 SiO_2 基底的输出信号谱作为对照数据; 随后对载有待测样品的传感器进行测量, 扣除对照数据后获得器件的 THz 透射谱, 所有实验数据通过 3 次测量取平均值。为研究谷氨酸浓度对透射 THz 波的影响, 从标准谷氨酸溶液 (1 mg/mL) 中取 $50\text{ }\mu\text{L}$ 加入 2 mL 蒸馏水进行稀释获取下一级溶液, 从稀释后的溶液中取 $50\text{ }\mu\text{L}$ 加入 2 mL 蒸馏水再次进行稀释, 重复上述步骤, 可配置范围在 0.024 mg/mL 到 0.125 fg/mL 一系列已知浓度的溶液, 再通过组合滴加这些溶液最终配置了 6 种不同浓度的谷氨酸溶液: $C_1=1.25 \times 10^{-1}\text{ fg/mL}$, $C_2=2.50 \times 10^{-1}\text{ fg/mL}$, $C_3=1.08 \times 10^1\text{ fg/mL}$, $C_4=4.32 \times 10^2\text{ fg/mL}$, $C_5=3.63 \times 10^5\text{ fg/mL}$, $C_6=1.03 \times 10^{12}\text{ fg/mL}$ 。无谷氨酸溶剂的情况被记为 $C_0=0\text{ fg/mL}$ 。

数值仿真方面, 选择基于有限微分域方法的时域求解器对器件透射性质进行仿真。在仿真设置中, 电场沿 x 方向, 磁场沿 y 方向, 入射波沿 z 方向穿过传感器 (见图 1(b))。金属铝的电导率设为 $3.56 \times 10^7\text{ S/m}$, PI 的介电常数 $\epsilon=3.9$ 。 x 方向 (电边界) 和 y 方向 (磁边界) 的边界条件设为 0 , z 方向的边界条件设为 open。

2 分析与讨论

为探究所设计的微结构图案的共振机制, 图 2(a) 展示了器件在不覆盖石墨烯时 (命名为 Dev.2, 也即金属结构阵列) THz 透射谱的实验和仿真结果。实验结

果(图 2(a) 红线)表明器件在研究的频段内存在两个共振谷,分别在 $f=0.32$ THz 处(记为 D_A)和 $f=0.82$ THz 处(记为 D_B)。两个谷中间形成一个透射峰(记为 P),其频率为 $f=0.56$ THz。器件在该频段的仿真谱线特征(见图 2(a) 黑线)与实验谱线的共振频率点吻合较好(仿真谱线中 D_A 频率 $f=0.35$ THz, D_B 频率 $f=0.82$ THz,峰 P 频率 $f=0.57$ THz),但幅值和线型上仍存在差异,这可能是制备过程中不可避免的误差以及仿真条件

和真实情况间的差异导致。在仿真中共振谷的电场分布如图 2(b)~(c) 所示。图 2(b) 显示,在水平相对的金属框两边存在明显的电场分布,表明共振谷 D_A 主要源于 SPP 在边框处产生的偶极子共振。图 2(c) 显示, D_B 处的电场主要分布在水平“干”字形金属顶端,说明该共振谷同样由偶极子共振诱导,只是与 D_A 处的电场分布不同。而透射峰 P 正是源于 D_A 和 D_B 对应的两种偶极子共振模式的耦合。

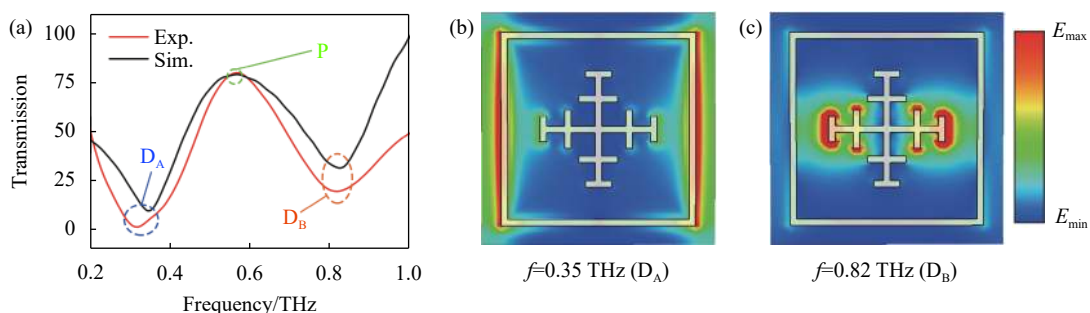


图 2 (a) 器件 Dev.2 的 THz 透射谱,红线为实验结果,黑线为仿真结果;(b) $f=0.35$ THz (共振谷 D_A) 处的仿真电场分布;(c) $f=0.82$ THz (共振谷 D_B) 处的仿真电场分布,红色代表电场强度最大值,蓝色代表电场强度最小值

Fig.2 (a) THz transmission spectra for the Dev.2, where the red line indicates the experimental result and the black one indicates the simulated result; the simulated electric field distribution for (b) $f=0.35$ THz (the resonant dip D_A) and (c) $f=0.82$ THz (the resonant dip D_B), where the red color represents the maximum electric field intensity, and the blue one represents the minimum electric field intensity

上述结果表明微结构表面存在强局域电场。强局域电场易于受到周围环境细微变化的影响,使器件电磁特性发生改变,最终反映到 THz 透射谱中,这为物质的高灵敏传感提供了良好平台。因此,接下来将探究器件对样品的传感特性。图 1(c) 和图 1(d) 分别展示了传感器的工作示意图和滴加有谷氨酸样品的传感器光学显微镜图像。图 3(a) 展示了实验中不同谷氨酸浓度下器件 Dev.1 的 THz 透射谱。可以看到,覆盖有石墨烯的器件 Dev.1 和未覆盖石墨烯的器件 Dev.2 具有非常相似的透射谱,仍存在两个透射谷(仍被分别记为 D_A 和 D_B) 和一个透射峰(仍被记为 P)。随着谷氨酸浓度的增加, D_A 的变化没有规律性, D_B 虽然在透射幅值上展现了先增加后减小的变化,但并不明显。然而对于透射峰 P,随着谷氨酸浓度从 C_0 增加到 C_3 ,峰 P 幅值明显上升;当浓度进一步增加时,峰 P 幅值转而下降,且变化明显。这表明可以利用峰 P 的幅值作为传感指标来检测谷氨酸溶液浓度。为了定量表征器件的透射幅值对谷氨酸溶液浓

度的传感性能,定义参量 $\Delta T=T_{C_i}-T_{C_0}$ 。其中, $T_{C_i}(T_{C_0})$ 为滴加有 $C_i(C_0)$ 浓度溶液的传感器对某一频率 THz 波的透射率。图 3(d) 为器件 Dev.1 峰 P 处的 ΔT 随溶液浓度的变化曲线。可以看到, ΔT 随着浓度的变化先增加后减小:当浓度为 C_1 时, ΔT 相较于 C_0 轻微增加;当浓度从 C_1 增至 C_2 时, ΔT 变化最为明显,从 1.85 迅速增长到 17.28;在 C_3 浓度下 ΔT 达到最高值,随后单调递减。这一结果表明透射波对不同浓度谷氨酸溶液产生了响应,Dev.1 在仅基于 ΔT 单一检测指标时能够对 C_0 ~ C_3 浓度的谷氨酸溶液实现检测,并且对 C_2 浓度的检测最为灵敏,检测浓度极限已低至 10^{-1} fg/mL 量级。据笔者所知,该结果要优于目前其他太赫兹超材料氨基酸传感器(见表 1)。

为证明传感器的高灵敏度检测源于石墨烯与超结构的共同作用,还开展了两组对照实验,探究了仅有超结构、未覆盖石墨烯的器件 Dev.2 和仅覆盖石墨烯、没有超结构的器件(记为 Dev.3) 在不同谷氨酸浓度下的 THz 透射特性。从图 3(b) 可以看到,Dev.2 的

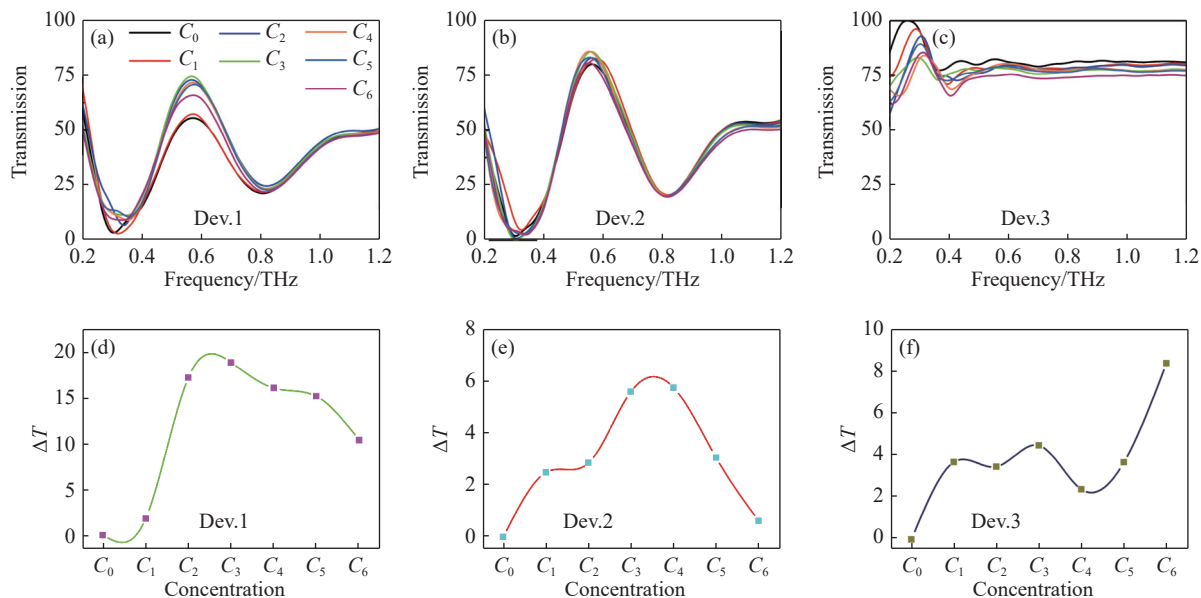


图 3 (a) 器件 Dev.1、(b) 器件 Dev.2、(c) 器件 Dev.3 在不同谷氨酸浓度下的 THz 透射谱；(d) 器件 Dev.1 在共振峰 P 处、(e) 器件 Dev.2 在共振峰 P 处、(f) 器件 Dev.3 在 $f=0.58$ THz 处的 ΔT 随浓度的变化

Fig.3 Transmission spectra for (a) Dev.1, (b) Dev.2, and (c) Dev.3 covered by glutamic acid solution with the concentration of C_0 - C_6 ; ΔT as a function of the solution concentration for (d) Dev.1, (e) Dev.2 at the resonant peak P, and (f) Dev.3 at $f=0.58$ THz

表 1 与已报道的太赫兹超材料氨基酸传感器的比较

Tab.1 Comparison with reported THz amino acid sensors

Reference	Sensors	LOD
[17]	MM	$\sim 10^{-2}$ mg/mL
[18]	MM	0.2 mg/mL
[19]	Gr+MM	10 ng/mL
This work	Gr+MM	~ 0.1 fg/mL

MM: 超材料; Gr: 石墨烯; LOD: 探测极限 MM:metamaterial; Gr:graphene; LOD:limit of detection

共振谷 D_A 、 D_B 及峰 P 的透射幅值随浓度变化微弱。图 3 (e) 表明, 虽然 Dev.2 的 ΔT 在 C_1 浓度也具有数值, 实现了 10^{-1} fg/mL 量级谷氨酸溶液的检测, 但远逊于 Dev.1 在 C_2 浓度附近的检测灵敏性; ΔT 在 C_3 浓度发生转折, 意味着在该指标下器件仅能对 C_0 - C_3 浓度的样品进行检测。对于纯石墨烯构成的器件 Dev.3, 不同浓度下的透射谱 (已做归一化处理) 在图 3(c) 中给出。可以看到, 器件在 0.2~0.3 THz 范围内具有较为明显的透射峰, 但由于实验所用时域光谱仪在该频段内探测结果不准确, 故不予考虑。而在 0.3 THz 以上的频段, 不同浓度下透射谱幅值变化没有规律, 并且图 3(f) 显示器件在 0.58 THz 处的 ΔT 随谷氨酸浓度

变化均在 9 以下。因此, Dev.3 也不具备较好的传感能力。

可以看到, 借助透射峰幅值随样品浓度的变化, Dev.1 相比于 Dev.2 或 Dev.3 对谷氨酸溶液确实具有更为灵敏的传感能力, 其内在机理可以利用石墨烯能带结构 (见图 4) 结合超结构内电偶极子共振诱导的强局域电场来解释。石墨烯的费米能级 E_F 与载流子浓度之间满足关系: $|\Delta E_F| = \hbar v_F (\pi n)^{1/2}$, 其中 ΔE_F 是 E_F 与 Dirac 点的能量差, \hbar 是约化普朗克常量, v_F 是费米速度, n 是载流子浓度^[20]。实验采用 p 掺杂石墨烯, E_F 通常偏离 Dirac 点, 处在价带中 (见图 4 状态①)^[15]。根据上述公式, 此时石墨烯载流子浓度较高, 导电性较好。较高的载流子浓度增强了 THz 波的损耗, 因此器件在 C_0 浓度下的透射幅值较低; 随着谷氨酸溶液浓度的增加, 掺杂作用使 E_F 上移靠近 Dirac 点, 特别地, 当到达 C_2 浓度时, E_F 非常靠近 Dirac 点 (见图 4 状态②), 此时载流子浓度变化明显, 电导率迅速下降, 极大减弱了入射 THz 波的损耗, 因此透射幅值大幅增加。不仅如此, 载流子浓度的显著变化所导致的器件表面电磁环境的变化可以通过耦合作用被超结构中的强局域电场捕捉, 并被反映到太赫兹透射谱线中。正是石墨烯与人工微结构的共同作用才使 Dev.1

在 C_2 浓度附近具有极高的检测灵敏度。而当溶液浓度继续增加, E_F 会经过 (见图 4 状态③) 并远离 (见图 4 状态④) Dirac 点, 向导带移动, 石墨烯电导率缓慢回增, 使器件透射幅值再次降低。

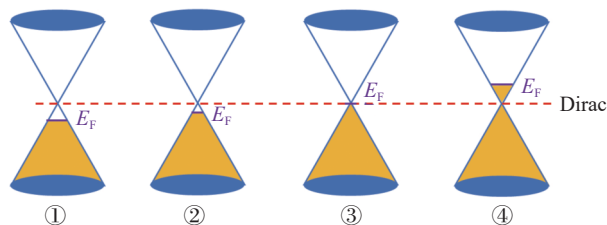


图 4 石墨烯能带中费米能级 E_F 随溶液浓度的演化

Fig.4 The evolution of E_F in graphene energy band with the increasing solution concentration

虽然 Dev.1 能以透射峰幅值作为传感指标实现对 10^{-1} fg/mL 量级浓度谷氨酸溶液的检测, 但是 E_F 跨越 Dirac 点导致的透射幅值先递增后递减会使 ΔT 出现交叠区域, 这无疑将影响溶液浓度的判断。因此, 需要探寻其他传感指标, 与透射峰幅值互为补充, 更好地对溶液浓度进行检测。除了透射谱的幅值, 相位作为 THz 波的另一个重要特征参数, 也可以作为谷氨酸浓度的检测指标。不同浓度下三种器件的相位差

$\Delta P(f) (\Delta P(f) = P_{C_i}(f) - P_{C_0}(f))$, 其中, $P_{C_i}(f)$ 为 C_i 浓度下传感器的透射波相位谱, $P_{C_0}(f)$ 为 C_0 浓度下传感器的透过波相位谱) 在图 5(a)~(c) 中被给出。图 5(a) 显示在研究的频段内, 器件 Dev.1 在所有浓度下的 $\Delta P(f)$ 与频率都呈准线性关系。因此, 通过线性拟合提取函数 $\Delta P(f)$ 的斜率, 建立斜率与溶液浓度的关系, 也是检测谷氨酸浓度的一种方法。图 5(d) 就展示了从器件 Dev.1 的 $\Delta P(f)$ 中提取出来的斜率与浓度的关系。可以看到, 在 C_5 浓度之前, 斜率与浓度具有类线性关联, 并且从 C_2 增加到 C_3 时, 斜率变化最为明显, 而当浓度增至 C_6 时, 斜率有所下降。这表明器件 Dev.1 的相位差也能灵敏检测出谷氨酸溶液在低浓度下的变化, 因此可以作为传感指标。结合透射峰幅值和相位差二维信息的交叉印证, Dev.1 能够实现对 C_0 ~ C_5 浓度谷氨酸溶液的准确检测。对于 Dev.2, 虽然 $\Delta P(f)$ 与频率呈准线性变化 (见图 5(b)), 但获取的斜率随浓度先减小后增大, 最后几乎不变 (见图 5(e)), 相较于 Dev.1 缺少线性特征, 这意味着 Dev.2 无法通过相位差和透射幅值的相互支撑实现 C_0 ~ C_5 浓度的检测。图 5(c) 和图 5(f) 显示 Dev.3 在各浓度下的 $\Delta P(f)$ 与频率也呈准线性相关, 并在 C_5 浓度以前展现了良好的

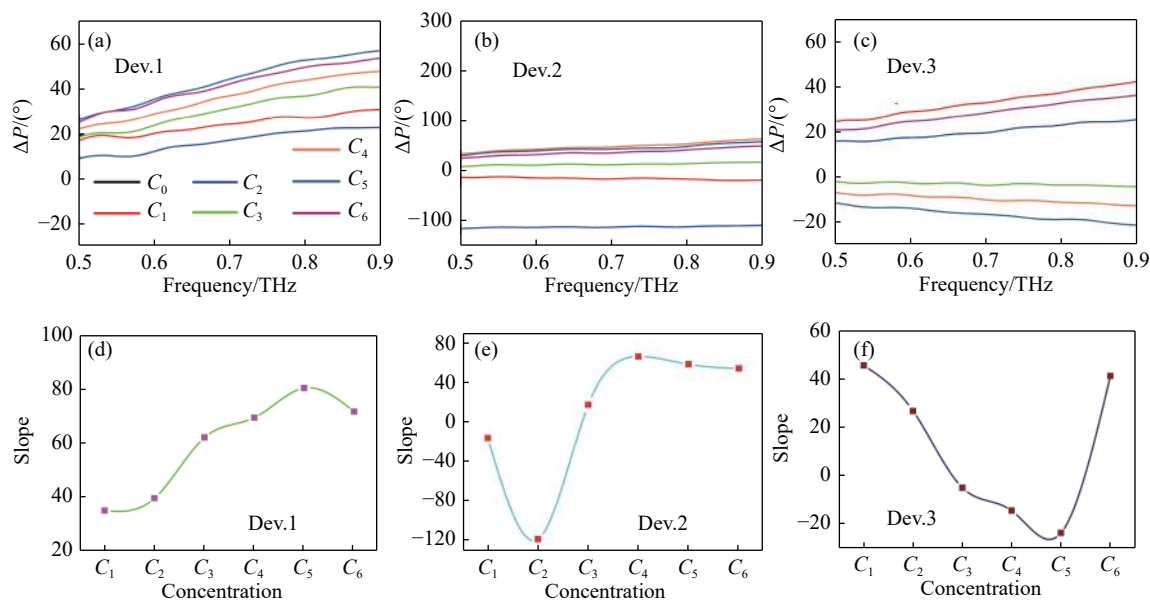


图 5 (a) 器件 Dev.1、(b) 器件 Dev.2、(c) 器件 Dev.3 在不同谷氨酸浓度下的 ΔP 谱; (d) 器件 Dev.1、(e) 器件 Dev.2、(f) 器件 Dev.3 从 ΔP 谱中提取出的斜率和浓度的关系

Fig.5 ΔP spectra for (a) Dev.1, (b) Dev.2, and (c) Dev.3 covered by the glutamic acid solution with the concentration of C_0 ~ C_6 ; the slope extracted from ΔP spectra as a function of the solution concentration for (d) Dev.1, (e) Dev.2, and (f) Dev.3

单调递减趋势,表明若仅依靠相位差斜率这一指标,Dev.3 可展现良好的传感性,但是振荡的 ΔT (参见图 3(f)) 无法协同器件实现多维传感,降低了检测的稳定性。

3 结 论

文中设计并制备了一种由石墨烯和金属超材料复合的多维超灵敏 THz 传感器,用于对谷氨酸浓度进行探测。实验结果表明,在传感器 THz 透射谱中,两个共振谷的耦合形成了一个位于 0.58 THz 处的透射峰,随着谷氨酸浓度的增加,该透射峰幅值先升高后降低,且变化明显。以该透射峰幅值作为传感指标,器件能够探测的浓度极限在 10^{-1} fg/mL 量级。超材料表面的强局域电场结合石墨烯费米能级对不同浓度溶液的灵敏响应导致器件的电磁性质和相应的透射 THz 波发生显著改变,是器件具有超高灵敏传感特性的主要原因。此外,还研究了谷氨酸溶液浓度对透射 THz 波相位的影响。结果显示,设计的传感器在所有溶液浓度下的 THz 波相位差都和频率呈准线性关系,从中提取出的斜率和浓度存在类线性关联,因此也可以作为检测谷氨酸溶液浓度的一个指标。通过结合透射幅值与相位差这两个指标,设计的器件实现了谷氨酸溶液的超灵敏检测。该工作为 THz 超材料在氨基酸传感器方面的发展做出了贡献。

参考文献:

- [1] Yang Hengze, Liu Chuanyu, Wu Jingzhi, et al. Design of coupled structure of terahertz rectangular waveguide and coplanar waveguide [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2022, 51(8): 20210733. (in Chinese)
- [2] Ma J, Shrestha R, Adelberg J, et al. Security and eavesdropping in terahertz wireless links [J]. *Nature*, 2018, 563(7729): 89-93.
- [3] Liang M, Ren Z, Zhang C. Progress of terahertz space exploration technology [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(18): 180004. (in Chinese)
- [4] Siegel P H. THz instruments for space [J]. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 2007, 55(11): 2957-2965.
- [5] Humphreys K, Loughran J, Gradziel M, et al. Medical applications of terahertz imaging: a review of current technology and potential applications in biomedical engineering [C]//The 26th Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society, 2004, 1: 1302-1305
- [6] Xu W, Xie L, Ying Y. Mechanisms and applications of terahertz metamaterial sensing: a review [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(37): 13864-13878.
- [7] Beruete M, Jáuregui-lópez I. Terahertz sensing based on metasurfaces [J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(3): 1900721.
- [8] Yang J, Qi L, Wu L, et al. Research progress of terahertz metamaterial biosensors [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41(6): 1669. (in Chinese)
- [9] Meng X, Zhang M, Xi Y, et al. Wideband terahertz metamaterial absorber for composite graphene/silicon hemispheres [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2022, 51(6): 20210648. (in Chinese)
- [10] Shen S, Liu X, Shen Y, et al. Recent advances in the development of materials for terahertz metamaterial sensing [J]. *Advanced Optical Materials*, 2022, 10: 2101008.
- [11] Cui T, Wu H, Liu S. Research progress of information metamaterials [J]. *Acta Physica Sinica*, 2020, 69(15): 158101. (in Chinese)
- [12] Tomita H, Hashimoto K, Takeya K, et al. Development of a terahertz wave circular polarizer using a 2D array of metallic helix metamaterial [J]. *Optics Letters*, 2021, 46(9): 2232-2235.
- [13] Xu R, Xu X, Yang B-R, et al. Actively logical modulation of MEMS-based terahertz metamaterial [J]. *Photonics Research*, 2021, 9(7): 1409-1415.
- [14] Huang C, Zhang Y, Liang L, et al. Narrow/broad band switchable terahertz absorber based on graphene and vanadium dioxide composite structure [J]. *Acta Optica Sinica*, 2022, 42(19): 1916001. (in Chinese)
- [15] Yao H, Sun Z, Yan X, et al. Ultrasensitive, light-induced reversible multidimensional biosensing using THz metasurfaces hybridized with patterned graphene and perovskite [J]. *Nanophotonics*, 2022, 11(6): 1219-1230.
- [16] Liang L, Wen L, Jiang C, et al. Research progress of terahertz sensor based on artificial microstructure [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2019, 48(2): 0203001. (in Chinese)
- [17] Zhang Z, Zhong C, Fan F, et al. Terahertz polarization and chirality sensing for amino acid solution based on chiral metasurface sensor [J]. *Sensors Actuators B: Chemical*, 2021, 330: 129315.
- [18] Ma J. A THz-TDS based metamaterial sensor for the sensitive distinguishment of food additives [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 2022, 41(3): 581-588. (in Chinese)

- [19] Li J, Sun K, He W, et al. THz plasmon-induced transparency metasurfaces based on metal-graphene hybrid structure for high-sensitive amino acid disease-marker biosensing [J]. *Results in Physics*, 2023, 44: 106184.
- [20] Sangwan V, Jariwala D, Filippone S, et al. Quantitatively enhanced reliability and uniformity of high- κ dielectrics on graphene enabled by self-assembled seeding layers [J]. *Nano Letters*, 2013, 13: 1162-1167.

Graphene-composite metamaterials-based multi-dimensional ultra-sensitive glutamic acid sensor

Wang Ziqun¹, Li Zhenhua¹, Hu Xiaofei¹, Xu Liang¹, Wang Yaru¹, Wang Meng¹,
Li Yuanping^{1*}, Yao Haiyun¹, Yan Xin^{1,2}, Liang Lanju¹

(1. School of Opto-electronic Engineering, Zaozhuang University, Zaozhuang 277100, China;

2. College of Information Science and Engineering, Zaozhuang University, Zaozhuang 277100, China)

Abstract:

Objective The pursuit of ultra-sensitive amino acid sensors is of great significance for biomedicine and chemical industry. Due to their low energy, high permeability, and fingerprint, terahertz (THz, 1 THz = 10^{12} Hz) waves are excellent candidates for the nondestructive detection of biochemical substances or molecules. For metamaterials, the strong local electric field generated by surface plasmon polariton is conducive to reflect the subtle changes of the surrounding environment into the THz signal spectrum, which provides an excellent platform for the development of ultra-sensitive, nondestructive, and unlabeled amino acid sensors. Up to now, however, few researches have been reported on amino acid sensors based on THz metamaterial. Therefore, the development of ultra-sensitive sensors that can detect amino acid solutions with low concentrations is an important subject in the realm of THz functional devices.

Methods Taking full advantage of the sensitive response of the Fermi level (E_F) around the Dirac point in the graphene energy band to the sample in conjugation with the electric field strongly confined on the surface of the metamaterial, a terahertz sensor composed of graphene and metal metamaterial is proposed to realize the multi-dimensional ultra-sensitive sensing for glutamic acid. The designed sensor (denoted Dev.1) consists of a SiO₂ substrate, polyimide (PI), metal arrays, and single-layer graphene. The detailed structure parameters of each metal pattern are as follows: $L_1=180\ \mu\text{m}$, $L_2=150\ \mu\text{m}$, $a=20\ \mu\text{m}$, $b=5\ \mu\text{m}$, $c=14\ \mu\text{m}$, $d=5\ \mu\text{m}$, $e=18.5\ \mu\text{m}$, $f=30\ \mu\text{m}$ (Fig.1). The thickness of the unit cell, PI, and the substrate are 0.2 μm , 8 μm , and 300 μm , respectively. THz transmission spectra of the sensors are measured by THz-time domain spectrometer, and glutamic acid solutions with seven different concentrations are prepared: $C_0=0\ \text{fg/mL}$, $C_1=1.25\times 10^{-1}\ \text{fg/mL}$, $C_2=2.50\times 10^{-1}\ \text{fg/mL}$, $C_3=1.08\times 10^1\ \text{fg/mL}$, $C_4=4.32\times 10^2\ \text{fg/mL}$, $C_5=3.63\times 10^5\ \text{fg/mL}$, $C_6=1.03\times 10^{12}\ \text{fg/mL}$. The simulation part is implemented by the time domain solver.

Results and Discussions For Dev.1, there is a significant resonant peak at $f=0.58\ \text{THz}$ in the transmission spectra, which is attributed to the coupling between two groups of electrical dipole resonance modes (Fig.2(b)-(c), Fig.3). More importantly, the peak amplitude first increases and then decreases with the rising solution concentration. It means that taking ΔT ($\Delta T=T_{C_i}-T_{C_0}$, where $T_{C_i}(T_{C_0})$ is transmittance for the sensor covered by C_i (C_0) glutamic acid solution) as the sensing indicator, the proposed sensor can detect the minimum value in the order of $10^{-1}\ \text{fg/mL}$. Such ultrasensitivity can be rationalized by the ultra-sensitive response of E_F around Dirac point to the surrounding environment (Fig.4) in conjugation with the confined field induced by electrical dipole

induced. In addition, one can find that the slope extracted from $\Delta P(f)$ ($P(f) = P_{C_i}(f) - P_{C_0}(f)$, where $P_{C_i}(f)$ ($P_{C_0}(f)$) is the phase of transmitted THz for the sensor covered by C_i (C_0) glutamic acid solution vs frequency also exhibits quasi-linear dependence on C_i , and holds monotonically increasing within the range C_0 - C_5 (Fig.5). It demonstrates that the slope related to phase difference can be cross-verified with ΔT to realize multi-dimensional and ultra-sensitive detection of glutamic acid solution with the concentration of C_0 - C_5 .

Conclusions A multi-dimensional ultra-sensitive THz sensor composed of graphene and metal metamaterials is proposed for the detection of glutamic acid concentration. The experimental results show that there is a transmission peak at 0.58 THz in the THz transmission spectra, which originates from the coupling between two modes of electrical dipoles. With the increase of glutamic acid concentration, the transmission peak amplitude increases first and then decreases. Taking the peak amplitude as the sensing indicator, the limit of detection for the sensor can be as low as the order of 10^{-1} fg/mL. The strong confined electric field on the surface of the metamaterial together with the sensitive response of the E_F in the graphene energy band to different solution concentrations causes significant changes in the electromagnetic properties of the device and the corresponding transmitted THz wave, which is the main reason for the ultra-sensitive sensing characteristics for the composite device. In addition, the effect of glutamic acid solution concentration on the phase of transmitted THz wave was also studied. The results show that the slope extracted from phase difference-frequency curves has a quasi-linear relationship with the concentration from C_0 to C_5 . Therefore, it can also be utilized as an indicator to detect the concentration of the glutamic acid solution with 10^{-1} fg/mL. This work has contributed to the development of THz metamaterials in amino acid sensors.

Key words: terahertz metamaterials; sensors; graphene; multi-dimension and ultra-sensitivity

Funding projects: National Natural Science Foundation of China (61701434, 61735010, 61675147, 62201496); Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2020FK008, ZR202102180769, ZR2022QF054); Special Funding of the Taishan Scholar Project (tsqn201909150); Qingchuang Science and Technology Plan of Shandong Universities (2019KJN001)