

DOI: 10.3969/j.issn.1007-5461.2023.03.004

太赫兹平面环偶极子超材料传感器及地沟油检测

徐建伟¹, 欧阳收剑¹, 段守鑫¹, 邹林儿^{1,2}, 邓晓华², 沈云^{1,2*}

(1 南昌大学物理与材料学院, 江西 南昌 330031;

2 南昌大学空间科学与技术研究院, 江西 南昌 330031)

摘要: 利用镜像对称的方形双开口环结构设计制备了一款太赫兹环偶极子超材料传感器, 该传感器在 1.436 THz 处产生 Q 值为 16.8 的透射谐振谷。谐振频率处结构表面电流分析表明, 该结构能在抑制电偶极子和磁偶极子的同时迅速增强环偶极子。作为生物传感器, 该器件在分析物厚度饱和时灵敏度高达 348.8 GHz/RIU, 可以高灵敏度测表面介电环境的微小变化。实验结果验证了其标准食用油和劣质地沟油的良好分辨性, 表明该器件在食品安全监测等方面有着潜在的应用前景。

关键词: 光电子学; 太赫兹; 环偶极子; 超材料; 传感器; 地沟油

中图分类号: O441.6

文献标识码: A

文章编号: 1007-5461(2023)03-00333-07

Terahertz planar toroidal dipole metamaterial sensor for detecting gutter oil

XU Jianwei¹, OUYANG Shoujian¹, DUAN Shouxin¹, ZOU Liner^{1,2},

DENG Xiaohua², SHEN Yun^{1,2*}

(1 School of Physics and Materials Science, Nanchang University, Nanchang 330031, China;

2 Institute of Space Science and Technology, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: A terahertz toroidal dipole metamaterial sensor based on mirror symmetric square ring structure with double split is designed and fabricated, and a transmission resonant valley with a Q value of 16.8 at 1.436 THz can be provided by the sensor. The surface current analysis of the structure at resonant frequency shows that the device can rapidly strengthen the toroidal dipole while suppressing the electric dipole and magnetic dipole. As a toroidal dipole metamaterial biosensor, the device has a sensitivity of up to 348.8 GHz /RIU when the analyte thickness is saturated, and can sensitively detect the small changes of the surface dielectric environment. The experimental results have demonstrated the perfect resolutions for discrimination between standard edible oil and gutter oil, indicating its great application prospects in food safety monitoring.

Key words: optoelectronics; terahertz; toroidal dipole; metamaterials; sensor; gutter oil

基金项目: 国家自然科学基金 (61927813, 61865009, 12104203)

作者简介: 徐建伟 (1995 -), 河南驻马店人, 研究生, 主要从事太赫兹微纳结构及其生物传感方面的研究。E-mail: 799576510@qq.com

导师简介: 沈云 (1980 -), 湖北随州人, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要从事光电子器件、太赫兹物理方面的研究。

E-mail: shenyun@ncu.edu.cn

收稿日期: 2022-10-11; 修改日期: 2022-11-20

*通信作者。

0 引言

环偶极子由 Zel'Dovich 首次提出^[1], 其源于沿着圆环表面子午线流动的电流, 可以等效成多个磁偶极子首尾相连形成的闭合环^[2]。一般情况下, 环偶极子响应比较弱, 易被电/磁偶极子、多极子等较强的电磁响应所掩盖。在经典电动力学的标准多极展开中, 环偶极子通常被当作高阶修正项忽略掉^[3]。超材料的出现为研究环偶极子提供了一个有力工具。其中, Marinov 等^[4]从理论上提出超材料环偶极子, 并研究了其负折射和反向波的特性; Kaelberer 等^[5]基于单元周期结构为 4 个矩形开口环的超材料在微波波段实验验证了环偶极子响应, 该结构通过电磁波在谐振环上的相位延迟形成涡旋磁场, 抑制电偶极子与磁偶极子模式的同时增强了环偶极子响应。近年来, 研究人员为降低三维环偶极子设计及制备的复杂性, 提出了二维环偶极子结构。其中, 董正高团队^[6]和陈鸿团队^[7]分别在光学波段和微波波段设计出平面环偶极子并进行了相关特性研究。随后, 人们利用各种超材料结构实现环偶极子的工作越来越多^[8-12], 但其物理机理及应用仍亟待深入研究。另一方面, 太赫兹 (THz) 波介于微波和红外之间, 具有低能高透、高相干性、“指纹”谱、对弱共振异常敏感等特性, 已广泛应用于无损检测^[13]、生物医学^[14]、缺陷分析^[15]等领域, 是当前研究的重要前沿。尤其是, 随着食品安全问题越来越受关注, 太赫兹因其高透射性、“指纹”谱及无损检测等特点, 在地沟油等检测中具有潜在的应用前景。

地沟油是人类生活和生产中各种劣质油的总称, 主要包括餐饮行业废弃油脂及各种动物肉、内脏等加工出的劣质油脂等^[16]。地沟油往往经过了高温烹饪和下水管道的脏污环境, 其间发生了水解、氧化、酸败等化学变化, 生成了许多对人体有毒、有害的物质, 同时引入化学成分和大量有害微生物, 食用会引起或直接导致多种疾病甚至是癌症的发生^[17], 严重威胁生命安全。

本文结合太赫兹检测及超材料传感的优势, 利用环偶极子与自由空间弱耦合的特点, 设计制备了一款高灵敏度、高 Q 值的平面超材料传感器, 其灵敏度和 Q 值理论上分别高达 348.8 GHz/RIU 和 16.8, 优于目前大多数超材料传感器^[18-21]。该传感器能实现对表面环境微小变化的高灵敏探测并成功检测出标准食用油与地沟油, 同时具有体型小、易集成、成本低等特点, 在食品安全检测等领域具有一定的应用前景。

1 结构设计及实验

1.1 结构设计

以低介电常数、低损耗的聚酰亚胺 (PI) 薄膜为衬底 (厚度 $t = 50 \mu\text{m}$), 基于环偶极子共振原理设计了一款镜像对称的超材料传感器。如图 1(a) 所示, 每个单元结构由两个矩形开口环连接而成; 相关参数如图 1(b)、(c) 所示, 其中: $W_1 = 4 \mu\text{m}$, $W_2 = 5 \mu\text{m}$, $g_1 = 8.5 \mu\text{m}$, $g_2 = 2 \mu\text{m}$, $L = 60 \mu\text{m}$, 单元结构周期为 $P = 65 \mu\text{m}$, 金属厚度 $h = 200 \text{nm}$ 。

利用 CST Microwave Studio 对所设计结构进行了仿真研究, PI 的介电常数 ϵ 和 $\tan\delta$ 分别为 3.1 和 0.05, 金属结构材料为 Cu。x 和 y 方向采用周期性边界, z 方向设置为开放边界条件。太赫兹波从 z 轴正方向入射, 电场沿 y 轴极化, 磁场沿 x 轴极化, 如图 1(b) 所示。在太赫兹波的激励下, 该结构成功激发出环偶极子共振模式, 其透射谱在谐振频率处产生一个尖锐的共振谷, 如图 2 所示。

1.2 结构制备与测量

在结构制备中, 将切好的硅片和 PI 膜用丙酮和乙醇分别超声震荡清洗, 用主剂与固化剂 10 : 1 配比的

聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 将 PI 膜黏贴在硅片上, 并用电子束蒸发镀膜系统在 PI 膜上镀 200 nm 铜膜, 再通过光刻、刻蚀等工艺制备出结构 [显微图像如图 1(d) 所示]。然后将带有超材料结构的 PI 膜从硅片上揭下, 剪成合适大小, 固定在 100 μm 厚镂空的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 膜上并展平, 得到完整的传感器。随后测量了超材料传感器, 测量时在一片超材料样片表面滴加 20 μL 的食用油, 并在另一超材料样片上滴加等量的地沟油, 静置 20 min, 使油在样片上形成一层均匀的薄层。接着将样片分别放入太赫兹时域光谱系统 (THz-TDS) 的测量室中, 通入 N_2 测量其透射谱, 并测量了空样片的透射谱以进行比对。

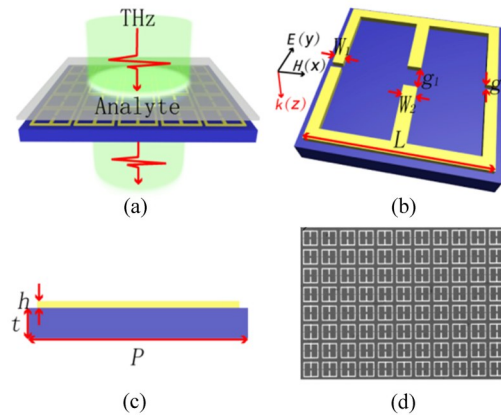


图 1 平面超材料结构传感器。(a) 传感示意图; (b), (c) 单元结构参数图; (d) 显微图像

Fig. 1 Plane metamaterial structure sensor. (a) Sensing diagram; (b), (c) Unit structure parameter diagram; (d) Microscopic image

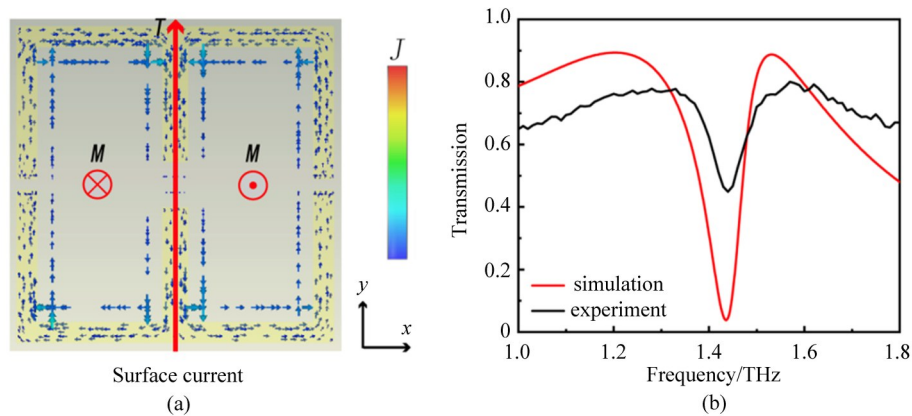


图 2 超材料传感器。(a) 表面电流; (b) 仿真和实验透射谱

Fig. 2 Metamaterial sensor. (a) Surface current; (b) Simulation and experimental transmission spectrum

2 结果与讨论

2.1 环偶极子超材料表面电流及透射谱分析

图 2(a) 为超材料在共振谷处 (1.436 THz) 的结构表面电流分布情况。可以清晰地看到, 在 y 极化波垂直入射时, 金属结构上表面电流反向对称, 电偶极矩基本抵消, 使得散射能量较强的电偶极子在谐振点处迅速减少。同时, 反向平行的电流形成一对大小几乎相等、方向相反的磁偶极矩, 相互抵消。而另一方面, 环偶极矩为 y 方向, 与入射电磁波的电场方向一致。由此, 在谐振点处, 环偶极矩对入射电磁波的影响起主要作用。也就是说, 在共振频率处, 电偶极矩 P 和磁偶极矩 M 被明显抑制且弱于环偶极矩 T 。

图2(b)为超材料的透射谱。仿真和实验结果分别在1.436 THz、1.440 THz处形成尖锐的共振谷,二者非常吻合。一般来说,超材料传感器谐振的质量由共振的品质因子 Q 值表征^[22],其定义为

$$Q = \frac{f}{W_{\text{FWHM}}}, \quad (1)$$

式中: f 为共振频率, W_{FWHM} 为半峰全宽(FWHM)。计算得到此超材料的 Q 值理论上为16.8。

2.2 环偶极子超材料传感性能

为了分析环偶极子超材料传感器的性能,通过模拟仿真计算了超材料表面分析物折射率 $n = 1.6$ 时,不同厚度分析物下超材料传感器的透射谱,如图3(a)所示。同时,其透射谱共振频率与分析物厚度的关系如图3(b)所示。由图可见,其共振频率与表面分析物厚度满足非线性饱和规律,当表面分析物厚度达到约 $12 \mu\text{m}$ 时,厚度再增加,该超材料传感器共振频率也几乎不再偏移,即达到饱和厚度。

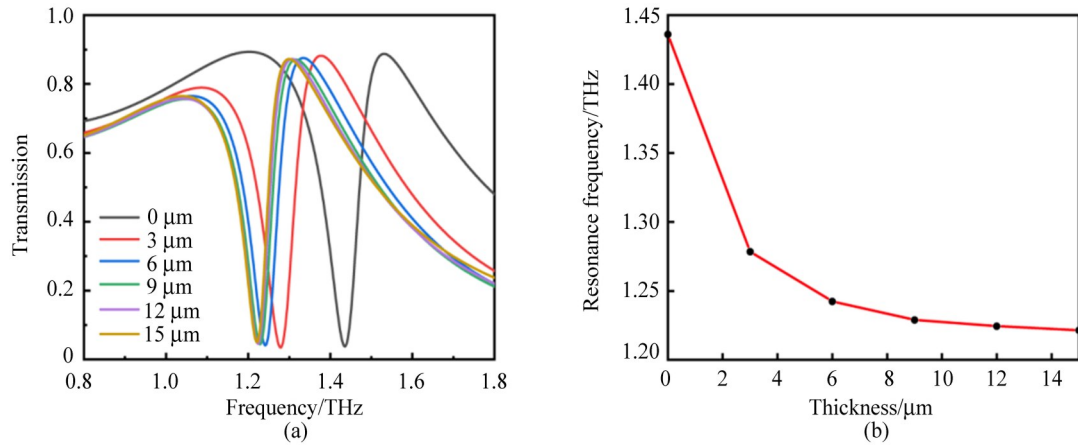


图3 (a) 在分析物折射率为1.6时,不同厚度分析物下超材料传感器的透射谱;

(b) 图(a)中透射谱共振频率与分析物厚度的关系

Fig. 3 (a) Transmission of metamaterial sensor with different thickness of analyte under the refractive index of 1.6;

(b) Relationship between the resonant frequency of transmission and the thickness of analyte in Fig.3(a)

为了验证该结构作为传感器的传感性能,将其表面分析物设置为饱和厚度 $12 \mu\text{m}$,计算了不同折射率时该结构的透射谱,如图4(a)所示,可以看到透射谱随着折射率的增加发生了明显的红移;随后拟合了超材料共振频率与折射率的关系,如图4(b)所示,由图可见共振频率与折射率具有很好的线性关系,其可以作为线性传感器使用。传感器的一个重要性能指标为灵敏度 S ,其反映分析物单位性质改变引起的共振频率偏移量,定义为

$$S = \frac{\Delta f}{\Delta n}, \quad (2)$$

式中: Δf 为共振频率的变化量, Δn 为折射率的差值。计算可得,该传感器的灵敏度高达 348.8 GHz/RIU 。

2.3 环偶极子超材料传感器用于地沟油检测

由于地沟油含有多种杂质(如各种调味料等),其介电性质与标准食用油相比已经发生较大的变化,很容易被所设计超材料传感器分辨出。本实验中的食用油样品是从超市购得的大豆油,质量等级为一级($1 \sim 1.8 \text{ THz}$ 范围内大豆油的平均折射率为 1.547 ^[23]);地沟油样品来自家常菜中的剩菜油,因经过高温烹调发生变性及添加调料等引入杂质,其折射率等发生了明显变化。图5(a)是制备出的环偶极子超材料传感器实物

图, 利用 THz-TDS 分别测量空样片和滴加了食用油和地沟油的样片的透射谱, 如图 5(b) 所示。由图 5(b) 可见: 添加了食用油的样片透射谱发生了红移, 添加了地沟油的样片发生了更明显的红移, 可以很明显地分辨出不同样片的透射谱。根据 (1)、(2) 式及图 5(b), 计算得到此实验条件下样片的 Q 值为 18, 灵敏度为 255 GHz/RIU。需要说明的是, 由于地沟油的成分各不相同, 相比于食用油, 在实验中测量的地沟油样品的折射率是增加的, 所以添加了地沟油样片的透射谱对比添加食用油样片的透射谱发生了红移。若是地沟油中杂质的成分使地沟油的折射率小于食用油, 则添加地沟油样片的透射谱相比于添加食用油样片的透射谱便会发生蓝移, 同样可以检测出来。

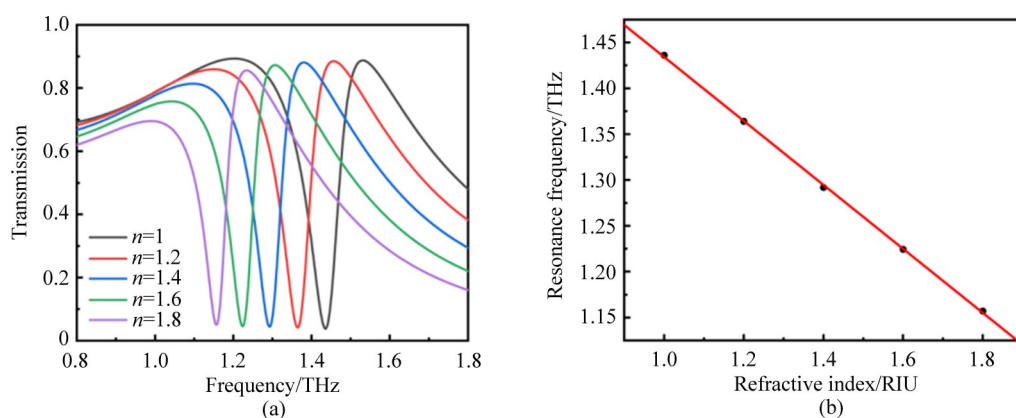


图 4 (a) 在分析物厚度为 12 μm 时, 不同折射率分析物下超材料传感器的透射谱;

(b) 图 (a) 中透射谱谐振频率与分析物折射率的关系

Fig. 4 (a) Transmission of metamaterial sensor with different refractive index of analyte under the thickness of 12 μm ;

(b) Relationship between the resonant frequency of transmission and the refractive index of analyte in Fig.4(a)

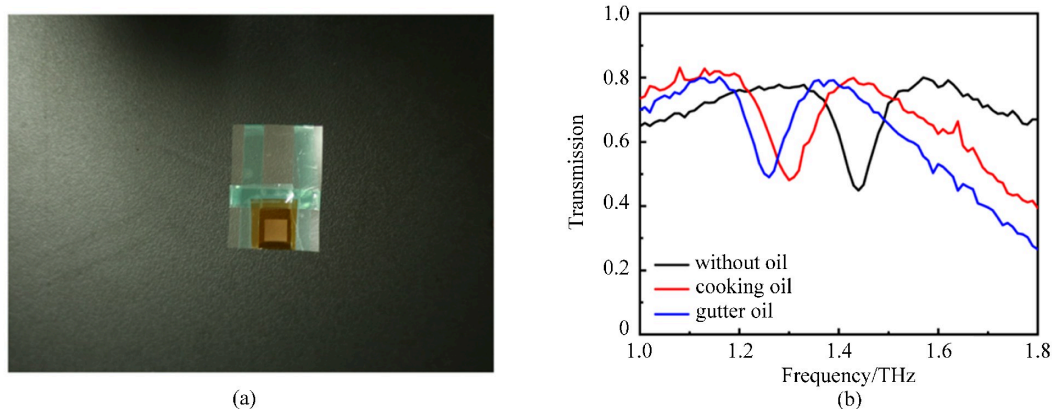


图 5(a) 固定在 PET 上的超材料传感器; (b) 不同分析物传感器的透射谱

Fig. 5 (a) Metamaterial sensor fixed on PET; (b) Transmission spectrum of different analyte sensors

该传感器也存在一些不足。譬如, 仅仅通过该器件透射谱线型很难分辨出谐振频率的偏移是厚度变化还是物质种类变化引起的。因此, 在测量时需要添加等量或足量的样品, 使器件表面形成等厚或饱和厚度的分析物, 则器件透射谱峰位的不同可主要归因于分析物介电性质的差异。另外, 目前只能通过折射率初步检测地沟油, 难以实现特异性检测。特异性检测分析物是物质分析与检测中非常重要的研究课题, 也是该研究领域尤其是生物检测方面, 国际上长期困扰并亟待进一步解决的问题。

3 结 论

设计并制备了一款镜像对称的方形双开口环超材料,其透射谱在 1.436 THz 处形成一个尖锐的环偶极子共振谷。环偶极子具有高 Q 值和强局域场的特性,计算得到该器件的 Q 值和灵敏度理论上分别可以达到 16.8 和 348.8 GHz/RIU,具有很好的传感性能。基于标准的微纳加工工艺,实验制备了该传感器件,实验结果与计算结果高度吻合;并利用该结构成功检测了标准食用油和地沟油,表明其在食品安全监测等领域具有潜在的应用前景。

参考文献:

- [1] Zel'Dovich I B. Electromagnetic interaction with parity violation [J]. *Soviet Physics Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1958, 6(6): 1184-1186.
- [2] Dubovik V M, Tugushev V V. Toroid moments in electrodynamics and solid-state physics [J]. *Physics Reports*, 1990, 187 (4): 145-202.
- [3] Xiang T Y, Lei T, Shen Z Y, *et al.* High sensitivity toroidal metamaterial sensor in THz range [J]. *Electronic Components and Materials*, 2020, 39(12): 58-62.
向天宇, 雷涛, 沈钊阳, 等. 基于环偶极子超材料的太赫兹波段高灵敏度传感器设计 [J]. *电子元件与材料*, 2020, 39(12): 58-62.
- [4] Marinov K, Boardman A D, Fedotov V A, *et al.* Toroidal metamaterial [J]. *New Journal of Physics*, 2007, 9(9): 324.
- [5] Kaelberer T, Fedotov V A, Papasimakis N, *et al.* Toroidal dipolar response in a metamaterial [J]. *Science*, 2010, 330(6010): 1510-1512.
- [6] Dong Z G, Zhu J, Rho J, *et al.* Optical toroidal dipolar response by an asymmetric double-bar metamaterial [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(14): 144105.
- [7] Fan Y C, Wei Z Y, Li H Q, *et al.* Low-loss and high- Q planar metamaterial with toroidal moment [J]. *Physical Review B*, 2013, 87(11): 115417.
- [8] Ahmadvand A, Gerislioglu B, Ramezani Z, *et al.* Attomolar detection of low-molecular weight antibiotics using midinfrared-resonant toroidal plasmonic metachip technology [J]. *Physical Review Applied*, 2019, 12(3): 034018.
- [9] Ahmadvand A, Gerislioglu B, Noe G T, *et al.* Gated graphene enabled tunable charge-current configurations in hybrid plasmonic metamaterials [J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2019, 1(5): 637-641.
- [10] Ahmadvand A, Gerislioglu B, Tomitaka A, *et al.* Extreme sensitive metasensor for targeted biomarkers identification using colloidal nanoparticles-integrated plasmonic unit cells [J]. *Biomedical Optics Express*, 2018, 9(2): 373-386.
- [11] Ahmadvand A, Gerislioglu B, Ramezani Z. Generation of magnetoelectric photocurrents using toroidal resonances: A new class of infrared plasmonic photodetectors [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(27): 13108-13116.
- [12] Ahmadvand A, Gerislioglu B, Pala N. Active control over the interplay between the dark and hidden sides of plasmonics using metallodielectric Au-Ge₂Sb₂Te₅ unit cells [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(36): 19966-19974.
- [13] Sun Y R, Shi T L, Liu J J, *et al.* Terahertz label-free bio-sensing with EIT-like metamaterials [J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36 (3): 269-274.
孙雅茹, 史同璐, 刘建军, 等. 太赫兹超材料类EIT谐振无标记生物传感 [J]. *光学学报*, 2016, 36(3): 269-274.
- [14] Keshavarz A, Vafapour Z. Water-based terahertz metamaterial for skin cancer detection application [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2019, 19(4): 1519-1524.

- [15] Chen R, Yang Y Q, Qin F K, *et al.* Terahertz spectral imaging and algorithm optimization for internal defects of samples [J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 2021, 38(3): 265-271.
陈儒, 杨义勤, 秦凡凯, 等. 样本内部缺陷的太赫兹光谱成像与算法优化 [J]. 量子电子学报, 2021, 38(3): 265-271.
- [16] Zhang Q Y, Qi J, Bi Q Y, *et al.* Study progress on detection technology of waste oil [J]. *Journal of Tianjin Agricultural University*, 2021, 28(3): 86-89.
张倩颖, 祁杰, 毕起源, 等. 地沟油检测技术研究进展 [J]. 天津农学院学报, 2021, 28(3): 86-89.
- [17] Zhang L Y. Research progress on detection methods of waste oil [J]. *The Farmers Consultant*, 2018, 1(22): 236.
张浏彦. 浅谈地沟油检测方法的研究进展 [J]. 农家参谋, 2018, 1(22): 236.
- [18] Cheng R Q, Xu L, Yu X, *et al.* High-sensitivity biosensor for identification of protein based on terahertz Fano resonance metasurfaces [J]. *Optics Communications*, 2020, 473: 125850.
- [19] Liu L, Li T F, Liu Z X, *et al.* Terahertz polarization sensing based on metasurface microsensor display anti-proliferation of tumor cells with aspirin [J]. *Biomedical Optics Express*, 2020, 11 (5): 2416-2430.
- [20] Li D X, Lin S J, Hu F R, *et al.* Metamaterial terahertz sensor for measuring thermal-induced denaturation temperature of insulin [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2020, 20 (4) : 1821-1828.
- [21] Wang Z Y, Geng Z X, Fang W H. Exploring performance of THz metamaterial biosensor based on flexible thin-film [J]. *Optics Express*, 2020, 28(18): 26370-26384.
- [22] Wang Y, Cui Z J, Zhang X J, *et al.* Research progress of metamaterials powered advanced terahertz biochemical sensing detection techniques [J]. *Acta Physica Sinica*, 2021, 70(24): 247802.
王玥, 崔子健, 张晓菊, 等. 超材料赋能先进太赫兹生物化学传感检测技术的研究进展 [J]. 物理学报, 2021, 70(24): 247802.
- [23] Nie M T, Xu D G, Wang Y Y, *et al.* Investigation on characteristics of edible oil spectra with terahertz time-domain attenuated total reflection spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, 38(7): 2016-2020.
聂美彤, 徐德刚, 王与焯, 等. 基于衰减全反射式太赫兹时域光谱技术的食用油光谱特性研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(7): 2016-2020.