

# InSb 光栅耦合的太赫兹表面等离子体共振生化传感方法的实验研究\*

周思维<sup>1)2)</sup> 唐弘毅<sup>1)2)</sup> 孟田华<sup>3)</sup> 祁志美<sup>1)2)4)†</sup>

1) (中国科学院空天信息创新研究院, 传感技术国家重点实验室, 北京 100190)

2) (中国科学院大学电子电气与通信工程学院, 北京 100049)

3) (山西大同大学物理与电子科学学院, 大同 037009)

4) (中国科学院大学材料科学与光电技术学院, 北京 100049)

(2026年2月2日收到; 2026年3月10日收到修改稿)

铋化锑是一种窄禁带半导体, 在太赫兹 (THz) 波段具有表面等离子体共振 (SPR) 效应, 它为实验研究被长期忽视的 THz-SPR 生化传感方法创造了条件. 本文首先对铋化锑光栅耦合的 THz-SPR 机理和特性进行了仿真分析, 在此基础上设计制备了不同周期的铋化锑光栅, 利用 THz 时域光谱仪测试了干燥空气中的铋化锑光栅在入射角为  $30^\circ$  时的 p-偏振 THz 反射频谱, 观测到尖锐的 THz-SPR 吸收峰, 获得了共振频率与光栅周期的关系曲线, 系统地测试了周期为  $130\ \mu\text{m}$  的铋化锑光栅的 THz-SPR 生化传感特性, 测得其在入射角  $30^\circ$  下对液体折射率的灵敏度为  $0.665\ \text{THz}/\text{RIU}$ ; 基于碳酸钙沉积反应, 实现了铋化锑光栅 THz-SPR 传感芯片对水溶液中钙离子的识别探测, 实验结果表明, 在  $1\text{--}10\ \text{mmol/L}$  范围内 THz-SPR 共振频率随钙离子浓度增加线性升高, 灵敏度为  $0.0032\ \text{THz}/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$ , 对  $1\ \text{mmol/L}$  的钙离子探测结果具有重复性. 进一步利用铋化锑光栅表面的碳酸钙沉积反应, 实现了胎牛血清样品中的游离钙浓度探测, 通过与第三方利用 ICP-MS 方法测得的结果比较, 验证了探测结果合理可信. 本文取得的实验结果填补了我国在 THz-SPR 生化检测领域的研究空白, 为太赫兹生化传感器的片上集成和实际应用奠定了实验基础.

**关键词:** 太赫兹表面等离子体共振, 铋化锑光栅, 折射率灵敏度, 钙离子检测, 生化传感

**DOI:** [10.7498/aps.75.20260191](https://doi.org/10.7498/aps.75.20260191)

**CSTR:** [32037.14.aps.75.20260191](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20260191)

## 1 引言

太赫兹 (THz) 波具有能量低、对弱极性介质穿透性强、其光谱范围覆盖众多生物物质的分子指纹等特性. 这些特性赋予了 THz 传感技术无标记、无损伤、可对多组分样品进行成分识别和含量测定等优点, 使 THz 传感技术在生化探测、安全检查、医学诊断等领域展现出广阔的应用前景<sup>[1-4]</sup>. 然而, 由于 THz 波波长大, 与低浓度物质的相互作用弱,

导致探测灵敏度不足. 为了增强 THz 波与待测物质的相互作用进而提高探测灵敏度, 常用的方法是增大样品用量, 这对价格高昂的生化样品是不切实际的. 除此之外, 由于水分子的指纹吸收谱也在 THz 波段, 空气湿度和样品所含水分对 THz 传感检测结果具有很大影响. 这些负面因素制约了 THz 生化传感技术的实际应用.

增强 THz 波与待测物质相互作用的另一种途径是在待测物质所在区域实现 THz 电磁增强, 表面等离子体共振 (SPR) 是产生表面电磁增强的有

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2021YFB3200100) 和国家自然科学基金 (批准号: 62121003, 62433007) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [zhimei-qi@mail.ie.ac.cn](mailto:zhimei-qi@mail.ie.ac.cn)

效手段,能够显著地提高对表面生化分子的探测灵敏度<sup>[5-7]</sup>.得益于高灵敏度,可见-近红外 SPR 传感器已经获得广泛研究和实际应用.然而,用于制作可见-近红外 SPR 传感器的金、银等贵金属敏感膜在 THz 频段内表现为理想导体特性,不能产生 THz-SPR 现象,不适合用于制备 THz-SPR 传感器.尽管 THz 传感技术在国内外引起了高度重视并获得广泛研究,但是长期以来,THz-SPR 传感器仍然无法像制备可见-近红外 SPR 传感器那样轻易实现<sup>[8]</sup>.这不仅源于 THz 光源和 THz 探测器的可利用性差,更由于用于制备 THz-SPR 传感器芯片的材料稀少.在这种情形下,THz-SPR 传感器被一种设计灵活的 THz 人工表面等离子激元 (SSPPs) 传感器取代<sup>[9-11]</sup>.THz-SSPP 传感器芯片是人为设计的亚波长金属结构超表面,这种传感芯片具有场增强和频率调控功能,但制备工艺较复杂<sup>[12]</sup>,共振峰较宽,品质因子较低,制约了其在高灵敏生化检测中的应用.

相比之下,重掺杂 III-V 族窄禁带半导体材料在 THz 波段表现出类金属特性,其等离子体频率可通过改变载流子浓度进行调控,使其在 THz 频段内具备负介电常数,从而能够在其表面激励和传播本征型表面等离子体模式<sup>[13,14]</sup>.铟化镉 (InSb) 作为典型的窄禁带半导体材料,在 THz 波段具有良好的本征型表面等离子体响应特性,为实现高品质因子的 THz-SPR 提供了理想材料平台.通过在 InSb 表面引入周期性光栅结构,可利用光栅波矢补偿机制实现入射 THz 波与表面等离子体模式的波矢匹配,从而高效激发 THz-SPR 共振.这种光栅耦合结构具有物理机制清晰、参数可调性强、且与标准半导体工艺兼容等优势<sup>[15]</sup>,非常适合用于 THz 生化传感芯片的构建.课题组前期工作<sup>[16]</sup>中已提出了一种基于 InSb 光栅耦合的太赫兹 THz-SPR 传感方法,并通过数值仿真对其共振特性及折射率传感性能进行了系统的研究,理论验证了该结构在 THz 波段实现本征型 SPR 激发的可行性.

基于上述背景,本文对 InSb 光栅耦合的 THz-SPR 传感方法进行了实验测试与应用研究.通过建立稳定可重复的 InSb 光栅制备工艺,并搭建基于太赫兹时域光谱的反射式测量系统,系统地研究了该类 THz-SPR 传感芯片的共振特性与传感性能.在此基础上,本文进一步采用该方法开展了生化检测实验,验证了其在实际检测场景中的可行性

与稳定性.结果表明,该传感器的折射率灵敏度达到 0.665 THz/RIU,性能优于大部分基于超表面的 THz-SSPP 传感器<sup>[17]</sup>,如 V 形槽和矩形槽超表面 THz-SSPP 传感器的折射率灵敏度仅有 0.13 THz/RIU 和 0.06 THz/RIU<sup>[18]</sup>.其实际应用能力进一步通过钙离子在水溶液和胎牛血清中的检测得到验证,钙离子浓度灵敏度达到 0.0032 THz/(mmol·L<sup>-1</sup>),具有良好的灵敏度、线性度和重复性<sup>[19]</sup>.

综上所述,本文从物理机理分析、器件参数优化到实验验证与应用示例,系统地展示了基于 InSb 光栅耦合的 THz-SPR 生化传感芯片在高灵敏 THz 生化传感中的潜力;避免了制造复杂超表面阵列的需求,从而简化了器件的制备与集成,为太赫兹生化传感器的片上集成及实际应用提供了可靠的实验基础和设计思路.

## 2 传感原理与光栅参数优化

### 2.1 InSb 光栅耦合的 THz-SPR 传感原理

InSb 是一种 III-V 族的窄带化合物半导体材料,在太赫兹波段具有复介电常数,其实部为负数,虚部远大于实部的绝对值,这使得 InSb 的等离子体固有频率位于太赫兹波段,使其在太赫兹波段能够直接支持表面等离子体模式.不同于广泛报道的基于超表面的 THz-SSPP,在 InSb/介质界面传播的 SPP 的传播常数  $k_{\text{SPP}}$  只依赖于 InSb 和介质的介电常数,其色散方程为

$$k_{\text{SPP}} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_m n_d^2}{\varepsilon_m + n_d^2}}, \quad (1)$$

其中  $\omega$  为入射光角频率;  $\varepsilon_m$  为 InSb 的介电常数;  $n_d$  为介质折射率.本文采用光栅耦合方式在 InSb/介质界面激发本征 THz-SPP,相比于耦合棱镜,光栅作为耦合器制备工艺成熟、操作简单,更易于片上集成.图 1 为光栅耦合的 THz-SPR 传感结构示意图,图中  $k_0$  和  $k_{\text{SPP}}$  分别为介质中入射光的波矢和光栅耦合激发的表面等离子体波的波矢,  $\theta$  为 THz 平行波束的入射角.激发 SPP 时满足波矢匹配方程:

$$k_0 \sin \theta + m \frac{2\pi}{d} = \frac{m}{|m|} k_{\text{SPP}} (m = \pm 1, \pm 2, \dots), \quad (2)$$

其中,  $m$  为光栅的衍射级数,  $d$  为光栅周期.方程 (2) 的左项代表光栅的第  $m$  级衍射光束在光栅表

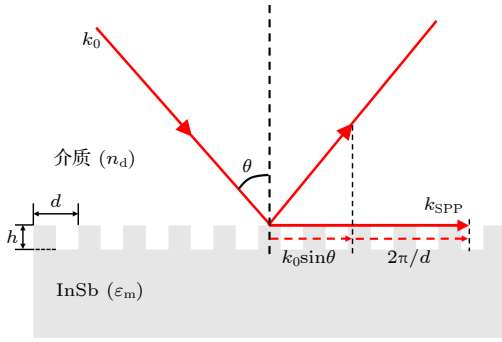


图 1 光栅耦合原理示意图

Fig. 1. Schematic diagram of grating coupling principle.

面的波矢分量,  $m$  通常选取  $\pm 1$ . 给定入射角  $\theta$  和介质折射率  $n_d$ , 当方程 (2) 左右项在某一频率下相等时, 才能发生能量转移, 从而激励 SPR 模式, 该频率称为共振频率  $f_R$ . 当  $n_d$  改变时, 方程 (2) 左右项都随之变化, 共振频率也将变化, 才能使方程 (2) 左右项保持相等. 因此, 通过测量共振频率, 就能够确定光栅上方介质的折射率、浓度等信息.

## 2.2 光栅参数优化

由于衍射级数越小, 光的能量越强, 对应 SPR 耦合效率越高, 所以现行研究中都采用衍射级数  $m = \pm 1$  进行耦合. 本研究中, 选取衍射级数  $m = -1$ . 在此条件下, 为确定合适的光栅周期  $d$ , 要采用 COMSOL Multiphysics 软件进行建模仿真. 本研究实验测试中使用的仪器为德国 BATOP 公司太赫兹时域谱仪 THz-TDS1008, 在进行反射式测量时, 其产生的准直 THz 波束入射角固定为  $30^\circ$ , 故仿真中固定取  $\theta = 30^\circ$ . 利用 COMSOL 软件提供的 Drude-Lorentz 材料模型进行频域稳态分析, 使用 Floquet 周期性边界条件, 将光栅图形模拟为只含有一个光栅周期的晶胞创造了条件.

前期仿真工作中, 已经确定光栅脊高为  $7 \mu\text{m}$ 、占空比为 0.5 时光栅品质因子较高, 所以仿真中固定光栅脊高、占空比为上述参数, 光栅周期在 100 至  $160 \mu\text{m}$  范围内变化. 仿真得到其在空气介质中的 THz 反射光谱如图 2 所示. 随着光栅周期的增大, 共振频率即 SPR 效应共振吸收峰逐渐向低频方向移动, 由  $100 \mu\text{m}$  时的  $1.996 \text{ THz}$  红移至  $160 \mu\text{m}$  的  $1.248 \text{ THz}$ , 符合依据 (2) 式所计算的结果.

此外, 根据图 2 可知, 随着光栅周期的增大, 反射谱中 SPR 共振峰深度逐渐增大, 半高峰宽 (full

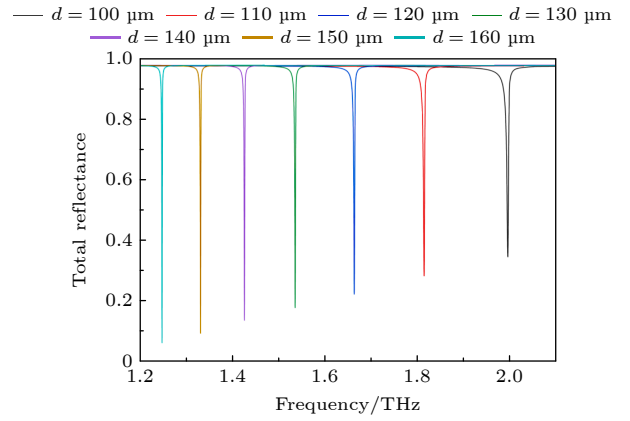

 图 2 不同光栅周期的 InSb 光栅的 THz 反射光谱 (光栅脊高  $7 \mu\text{m}$ , 占空比 0.5)

 Fig. 2. THz reflection spectra of InSb gratings with different grating periods (grating ridge height of  $7 \mu\text{m}$  and duty cycle of 0.5).

width at half maxima, FWHM) 逐渐减小. 根据图 2 中的反射光谱计算品质因子  $Q$  (方法如图 3(a) 所示), 得到 SPR 品质因子  $Q$  随光栅周期  $d$  的变化关系如图 3(b) 所示. 随着光栅周期  $d$  的增大, THz-SPR 传感芯片的共振频率  $f_R$  逐渐减小, 共振峰的 FWHM 也逐渐减小, 结果使得品质因子  $Q$  随着光栅周期  $d$  的增大反而逐渐增大. 因此, 如果想获得  $Q$  值较大的 SPR 共振峰图像, 应该选择较大的光栅周期. 同时也可以发现, 相较于可见-近红外波段的 SPR 反射光谱而言, THz-SPR 有较高的品质因子, 这是 THz-SPR 传感方法的独特优势.

然后针对不同光栅周期下 THz-SPR 传感芯片的折射率灵敏度做进一步仿真. 当介质折射率  $n_d$  在 1.0—1.1 范围内变化时, 线性拟合得到的折射率灵敏度随光栅常数  $d$  的变化曲线仿真结果如图 3(c) 所示. THz-SPR 传感芯片的品质因数 (figure of merit, FOM) 定义为

$$\text{FOM} = \frac{S_{\text{RI}}}{\text{FWHM}}, \quad (3)$$

其中  $S_{\text{RI}}$  为 THz-SPR 传感芯片的折射率灵敏度; FWHM 为 SPR 共振峰的半高峰宽. FOM 是公认的描述传感器性能的重要指标之一, FOM 较高的传感器往往具备较低的探测下限. THz-SPR 传感芯片的 FOM 随光栅常数  $d$  的变化规律如图 3(d) 所示. 随着光栅周期  $d$  的增大, THz-SPR 传感芯片的折射率灵敏度逐渐减小, FOM 却逐渐增大. 为了兼顾较高的折射率灵敏度和较高的 FOM, 光栅周期  $d$  应当选择一个折中数值. 考虑到实验使用的

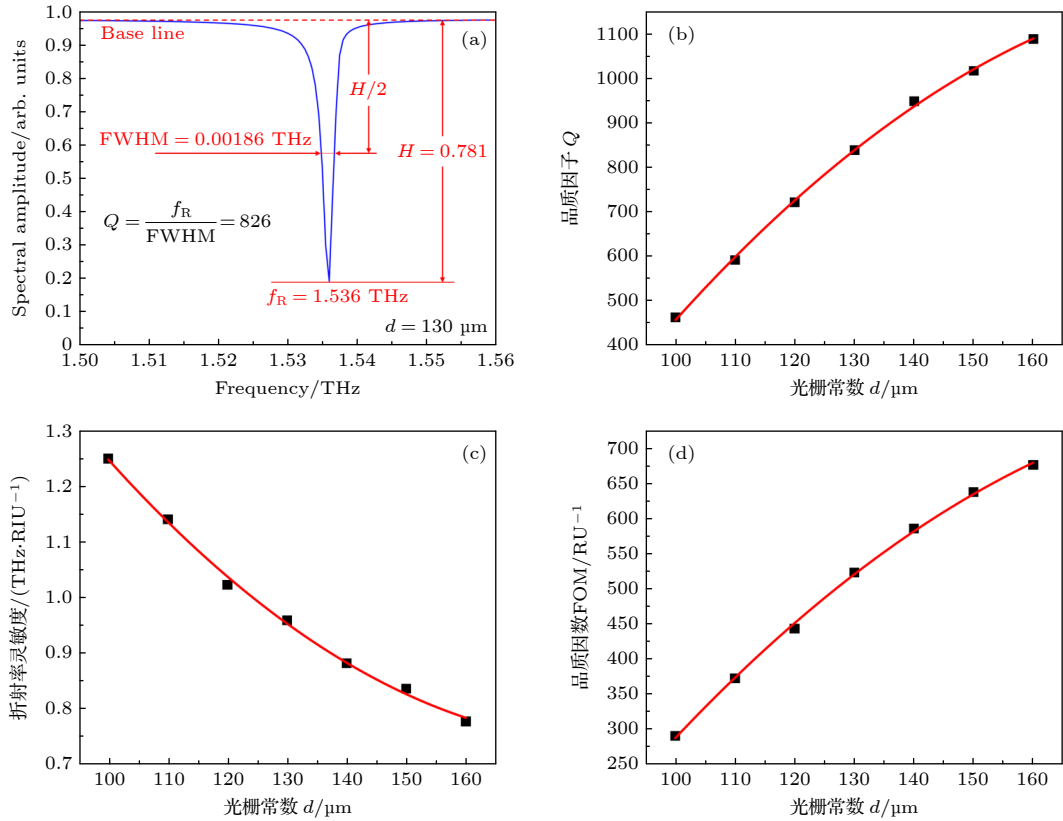


图 3 (a) InSb 光栅的 THz 反射光谱曲线及其品质因子  $Q$  的计算过程 (光栅周期 130  $\mu\text{m}$ ); (b) 仿真得出的 SPR 共振峰品质因子  $Q$  随光栅周期  $d$  的变化关系; (c) 仿真得出的 THz-SPR 传感芯片折射率灵敏度随光栅周期  $d$  的变化关系; (d) 仿真得出的 THz-SPR 传感芯片品质因数 FOM 随光栅周期  $d$  的变化关系

Fig. 3. (a) THz reflection spectrum of the InSb grating and the procedure for calculating the quality factor  $Q$  (grating period of 130  $\mu\text{m}$ ); (b) simulated dependence of the SPR resonance quality factor  $Q$  on the grating period  $d$ ; (c) simulated dependence of the refractive-index sensitivity of the THz-SPR sensor chip on the grating period  $d$ ; (d) simulated dependence of the figure of merit (FOM) of the THz-SPR sensor chip on the grating period  $d$ .

THz-TDS1003 的有效频谱范围约为 0—1.6 THz, 当光栅周期  $d = 130$   $\mu\text{m}$  时, 芯片在空气中的理论共振频率为 1.536 THz, 接近有效频谱范围的上限, 拥有较高的折射率灵敏度. 由于水蒸气在 1.4 THz 左右存在一个吸收峰, 当光栅周期进一步增大时, 共振频率降低, 当介质折射率变化时, 其共振峰容易与水蒸气的吸收峰发生重叠, 进而导致共振峰分辨能力严重下降. 综合考虑, 光栅周期  $d = 130$   $\mu\text{m}$  是较为合理的取值.

### 3 THz-SPR 传感芯片设计与制备

本研究使用 2 in InSb 晶圆制备 THz-SPR 传感芯片, 晶圆外形如图 4(a) 所示, 其晶向为 (100) 方向, 厚度为 500  $\mu\text{m}$ , 碲 (Te) 高掺杂, N 型, 载流子浓度为  $9.35 \times 10^{17}$   $\text{cm}^{-3}$ , 载流子迁移率为  $2.83 \times 10^4$   $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ .

铋化钢晶圆价格高且质脆易碎, 为了提高晶圆的利用率, 本文中的 THz-SPR 传感芯片均设计为圆形. 每一片 InSb 晶圆在加工后被切分为 7 个直径为 15.5 mm 的圆形小芯片或 3 个直径为 23 mm 的圆形大芯片. 如图 4(b) 所示, 7 个圆形芯片的光栅周期分别为 100—160  $\mu\text{m}$ , 光栅周期标注在对应芯片图案的左下角, 用于测量共振频率随光栅周期的变化关系. 图 4(c) 显示了直径为 23 mm 的圆形 InSb 芯片及其局部区域放大后的微观形貌. 每个 InSb 圆形芯片都有一条短直边, 该直边垂直于光栅条纹, 平行于光栅波矢, 指出了 THz-SPR 的传播方向. 实验测试时, 芯片放置的样品槽上同样有对应的直边, 起到限位作用, 确保光栅条纹方向始终垂直于 THz 波入射面.

本研究制备 InSb 光栅的工艺流程如下: 首先对 InSb 晶圆表面进行清洗处理以去除污染物, 随后使用等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 工

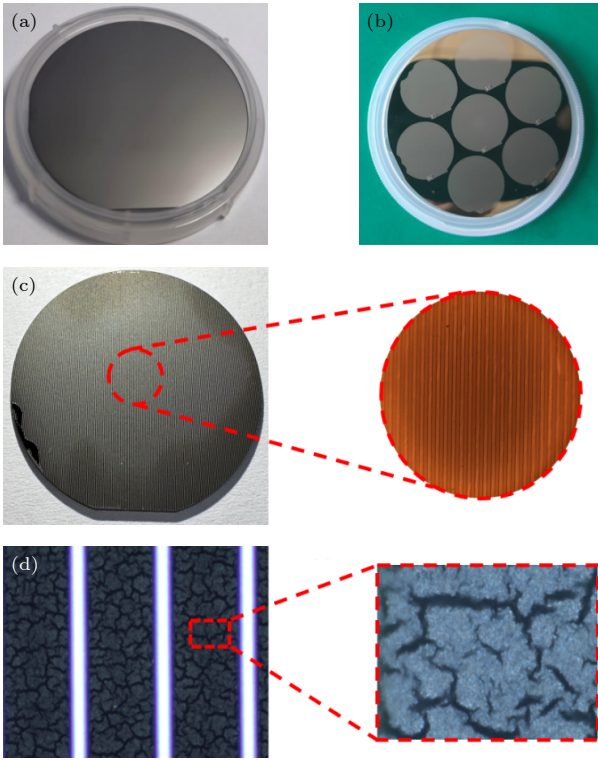


图 4 (a) 市售 InSb 晶圆照片; (b) 在其表面加工制作 7 个不同周期圆形光栅后的 InSb 晶圆, 每个圆形光栅用作一个 THz-SPR 传感芯片; (c) 单个 THz-SPR 传感芯片的照片及其局部显微图像; (d) 光栅局部显微照片及放大后的龟裂状表面形貌

Fig. 4. (a) Photograph of the InSb wafer used for fabricating the THz-SPR sensor chips; (b) processed InSb wafer prior to dicing, on which seven circular THz-SPR sensor chips are patterned; (c) photograph of a THz-SPR sensor chip and its corresponding local microscopic image; (d) local microscopic image of the grating and a magnified view of the grating region, where crack-like patterns can be observed on the surface.

艺在其表面溅射沉积一层  $\text{SiO}_2$  作为硬掩膜; 接着通过光刻工艺完成曝光、显影和坚膜, 将设计好的光栅图案转移至光刻胶层中, 并以光刻胶为掩膜对  $\text{SiO}_2$  硬掩膜进行深反应离子刻蚀 (deep reactive ion etching, DRIE), 刻蚀气体为氟气和  $\text{C}_4\text{F}_8$ , 刻蚀速率为  $6.1 \text{ nm/s}$ ; 刻蚀完成后使用丙酮、乙醇等去除光刻胶并对晶圆进行清洗和干燥处理, 然后以  $\text{SiO}_2$  硬掩膜为保护层, 对 InSb 基底进行感应耦合等离子体 (inductively coupled plasma, ICP) 刻蚀形成光栅结构, 刻蚀气体为氟气和  $\text{BCl}_3$ ; 在获得目标 InSb 光栅后, 使用 DRIE 刻蚀去除  $\text{SiO}_2$  硬掩膜, 最终通过激光切割工艺将制备完成的 THz-SPR 传感芯片从 InSb 晶圆上切割得到单个器件。

将制备的 THz-SPR 芯片放在光学显微镜下

观察, 得到图像如图 4(e) 和图 4(f) 所示. 光栅表面存在龟裂的形貌, 这些形貌主要由 DRIE 刻蚀时的热应力失配导致: InSb 材料具有较高的热膨胀系数, 且质地较脆. 在刻蚀过程中, 高能离子轰击会使衬底表面局部温度升高, 而 InSb 与上层的  $\text{SiO}_2$  硬掩膜之间的热膨胀系数存在差异, 导致在降温过程中产生巨大的拉伸应力, 从而引发表面裂纹. 这些裂纹增大了光栅的比表面积, 有利于待测物质的吸附.

## 4 实验测试与结果讨论

### 4.1 实验设置

本文实验使用的测量系统主要由 THz-TDS 装置和反射式测量模块组成. 实验测试过程中使用的太赫兹时域谱仪 TDS1008 由德国 BATOP 公司生产, 性能非常稳定. 该设备输出的太赫兹波是线偏振平行波束, 偏振方向平行于桌面. 由于 SPR 只能被 TM 偏振的入射波束激发, TDS1008 自带的反射式测量模块不适用于 THz-SPR 测试. 为此, 我们自行搭建了用于 THz-SPR 测试的反射式测量模块.

反射式测量模块由样品槽、铝反射镜和三维移动平台组成. 其中样品槽由基座和外壳两部分构成. 测试时, 先将传感芯片与垫片放入样品槽基座中 (如图 5(a) 所示), 随后安装密封橡胶垫, 并用螺栓、螺母结构与外壳组合. 组合完成后的样品槽如图 5(b) 所示, 样品槽外壳中央有聚乙烯制成的透射窗口, 其直径大于 THz 传感芯片的直径, 且对 THz 波的吸收率极低, 能够保证 THz 波在反射后被 THz-TDS 接收时仍具有较高的强度. 若要测量传感芯片在液体介质中的反射光谱, 可以从样品槽上方的进液口处将液体介质注入样品池中.

样品槽组合完成后, 将其与铝反射镜一起搭载在三维移动平台上, 使得 THz 波能够在铝反射镜上反射后以固定的  $30^\circ$  角经透射窗口入射到测量芯片上, 光路如图 5(c) 中红色箭头所示. 由于 TDS1008 输出的 THz 波偏振方向与桌面平行, 为保证其为激发 SPR 所需的 p-偏振光, 需要将盛有芯片的样品槽和铝反射镜竖立起放置, 如图 5(d) 所示.

实验使用的 THz-TDS1008 照片如图 6(a) 所示. 测试时, 用螺栓将上文所述的反射式测量模块固定在 TDS 的测试室内, 如图 6(b) 所示. 固定后,

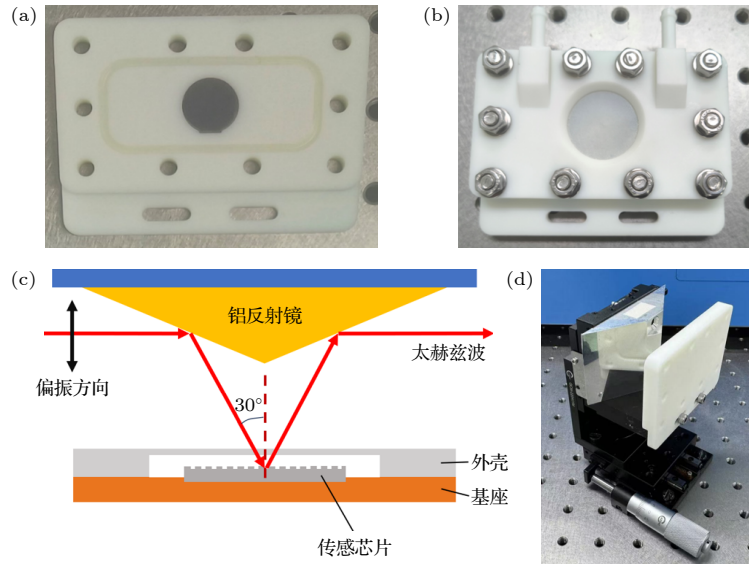


图 5 (a) 样品槽基座部分, 中间槽状部分装载着 THz-SPR 传感芯片; (b) 组装完毕后的样品槽; (c) 反射式测量模块传感原理示意图; (d) 反射式测量模块实物图: 由铝反射镜、样品槽、三维移动平台组成

Fig. 5. (a) Base part of the sample holder, in which the groove-shaped region at the center accommodates the THz-SPR sensor chip; (b) fully assembled sample holder; (c) schematic diagram of the sensing principle of the reflection-mode measurement module; (d) reflection-mode measurement module consisting of an aluminum reflector, a sample holder, and a three-dimensional translation stage.

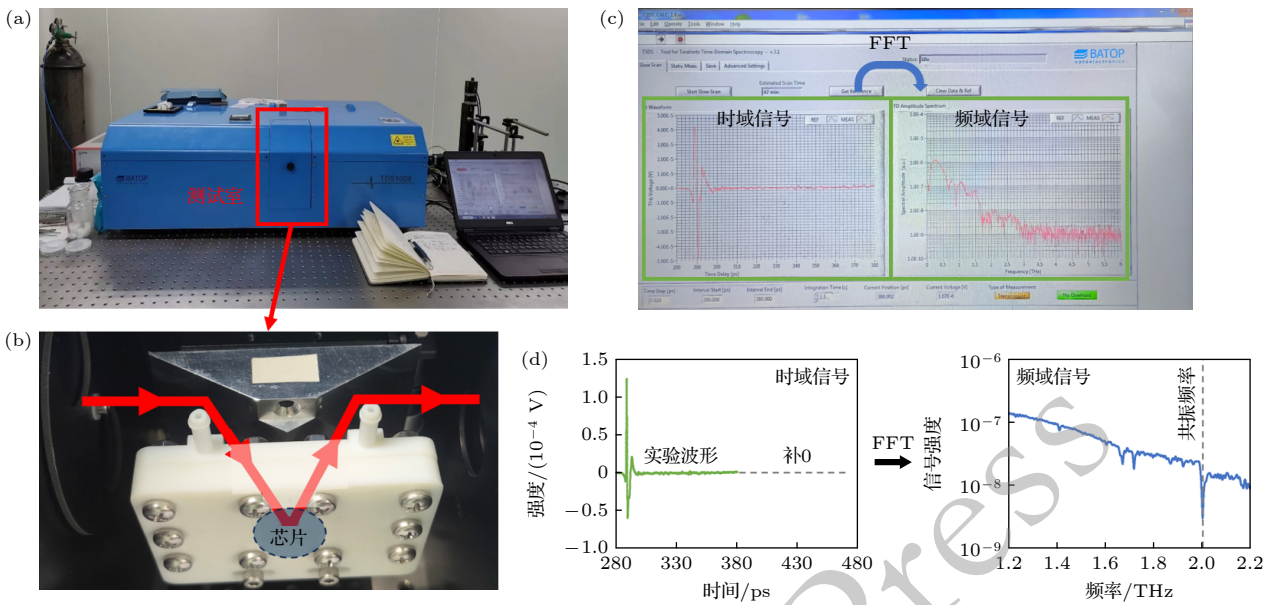


图 6 (a) 太赫兹时域谱仪 (THz-TDS1008) 及实验环境照片; (b) 测试室内照片, 包含装有 THz-SPR 传感芯片的样品槽、铝反射镜和三维移动平台组成的反射式测量模块, 图中红色线为 THz 波束的光路; (c) THz-TDS 测试软件测量界面; (d) 实验数据处理: 在时域信号后面补 0 后进行 FFT, 以获得最大频率分辨率

Fig. 6. (a) Photograph of the terahertz time-domain spectrometer (THz-TDS1008) and the experimental environment; (b) photograph of the interior of the measurement chamber, showing the reflective measurement module composed of a sample holder loaded with the THz-SPR sensing chip, an aluminum reflecting mirror, and a three-dimensional translation stage; the red line indicates the optical path of the THz beam; (c) measurement interface of the THz-TDS control software; (d) experimental data processing procedure, in which zero-padding is applied to the time-domain signal followed by FFT to achieve the maximum frequency resolution.

光学移动平台可以通过转动螺杆进行前后运动或上下运动; 样品槽基座下方存在用于与光学移动平台固定的长条形通孔, 通过改变螺栓在长条形通孔

中的位置, 可以调整样品槽与铝反射镜的水平相对位置. 通过上述方法, 可以控制 THz 光斑中心与 THz-SPR 传感芯片中心对齐, 以获得最大的反射

THz 信号, 提高系统的信噪比. 此外, 研究表明, 温度会影响 InSb 的载流子体密度和迁移率, 进而改变其介电常数<sup>[20,21]</sup>, 导致其共振频率发生偏移. 本文所有的 THz 传感测试是在大同大学物理与电子科学学院的洁净室完成的, 洁净室的控温系统保证了测试中温度稳定在 18—22 °C, 最小化了温度对实验结果的影响. THz-TDS 测试软件界面如图 6(c) 所示, 可以在每次测量后立刻给出测量的时域信号与时域信号快速傅里叶变换 (FFT) 后得到的频域信号. 实验时, 为了获得更高的频率分辨率, 在保证时间分辨率的前提下尽量增大了最大时延. 在后续数据处理中, 为了进一步提升频域信号的分辨率, 将实验得到的原始时域信号后续添加值为 0 的采样点 (补 0) 后再进行 FFT, 可以得到分辨率更高的频域信号, 便于准确定位共振峰的位置.

## 4.2 空载共振频率测试

为对制备的 THz-SPR 传感芯片性能进行初步验证, 首先需要对其反射光谱进行测量, 以确定其在实验条件下的表现符合理论预期. 首先, 选取光栅周期为 130 μm、脊高为 7 μm 的 THz-SPR 传感芯片, 在样品槽中介质为空气的条件下 (后文称为空载) 测量其反射光谱, 测得时域谱和频谱图像分别如图 7(a) 和图 7(b) 所示. 图 7(a) 中的时域峰对应的时延即为 THz 波通过反射式测量系统引起的时延. 观察可知, 图 7(b) 中在频率 1.540 THz 处存在尖锐的吸收峰, 即为该条件下的 THz-SPR 共振峰. 该共振峰的半高峰宽仅有 8.20 GHz, 品质因子高达 188, 相比传统的可见-近红外 SPR 共振峰有较高的品质因子, 因而能够更清晰地定位共振

频率, 具备较高的频率分辨率和 FOM. 值得注意, 图 7(b) 中的其他吸收峰主要是由水蒸气的吸收引发的. 在后续测试中, 为抑制水蒸气吸收峰对测试结果的影响, 在进行光谱扫描前向 THz-TDS 的测试室中持续通入氮气 10 min 左右, 能够较为充分地排出测试室中的水蒸气, 显著降低水蒸气吸收峰的强度.

将使用的芯片更换为先前制备的光栅周期为 100—160 μm 的 THz-SPR 传感芯片, 并使用同样方法测量空载反射光谱, 得到共振频率随光栅周期的变化关系如图 7(c) 所示. 图中虚线为使用 (2) 式计算出的理论共振频率. 由图 7(c) 可知, 实验得到的 SPR 共振频率与理论值吻合得很好, 验证了理论模型的正确性.

## 4.3 折射率灵敏度测试

折射率灵敏度是 SPR 传感芯片的重要指标之一<sup>[22,23]</sup>. 为对制备的 THz-SPR 传感芯片的折射率灵敏度进行测试, 需要通过向改变样品槽中注入液体来改变 SPR 芯片所处的介质环境. 本研究中使用已知折射率的酒精、甘油及其混合溶液作为介质, 将其加入样品槽中, 分别测量其 SPR 共振峰位置, 以计算折射率灵敏度. 前期研究表明, 酒精-甘油混合溶液的折射率符合 Bruggeman 公式:

$$\eta_1 \frac{n_1^2 - n^2}{n_1^2 + 2n^2} + \eta_2 \frac{n_2^2 - n^2}{n_2^2 + 2n^2} = 0, \quad (4)$$

其中  $n_1$  为甘油在 THz 波段的折射率 1.82;  $n_2$  为酒精在 THz 波段的折射率 1.45<sup>[24]</sup>;  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  分别为甘油和酒精在混合溶液中所占的体积分数,  $\eta_1 + \eta_2 = 100\%$ ;  $n$  为甘油-酒精混合溶液在 THz

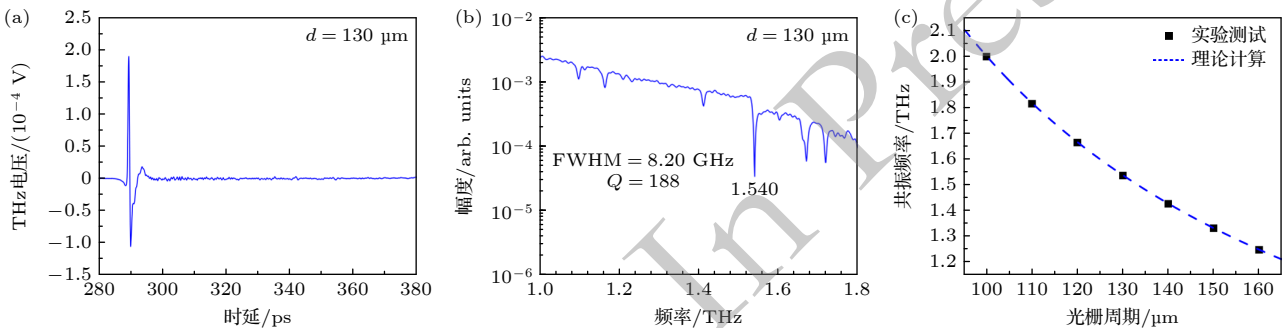


图 7 (a), (b) 光栅周期为 130 μm 的 THz-SPR 传感芯片在空载情况下测得的时域谱和频谱; (c) 实验测得的 THz-SPR 共振频率 (黑色正方形) 与理论计算值 (蓝色虚线)

Fig. 7. (a), (b) Measured time-domain waveform and corresponding frequency spectrum of the THz-SPR sensor chip with a grating period of 130 μm under the unloaded condition; (c) experimentally measured THz-SPR resonance frequencies (black squares) compared with the theoretically calculated values (blue dashed line).

波段的折射率, 在其他参数已知时, 可以通过此方程解出.

实验中, 需要配制不同混合比例的甘油-酒精混合溶液作为介质, 甘油体积分数分别为  $\eta_1 = 0\%$  (纯酒精), 25%, 50%, 75% 和 100% (纯甘油). 随后, 将 THz-SPR 生化传感芯片放置于测试样品槽中, 并将样品槽安装至 THz-TDS 系统的测试室内. 首先重复测试三次 THz-SPR 芯片的空载反射光谱作为基线参考. 随后, 通过样品槽进液口向样品槽中注入待测溶液, 确保芯片表面完全被液体覆盖, 在该条件下测量传感芯片的反射光谱并重复三次. 每次测量完成后, 取出芯片并拆卸样品槽, 并使用去离子水对样品槽和芯片进行充分清洗, 以避免不同溶液之间的交叉污染. 上述测量过程对不同甘油体积分数的混合溶液依次重复, 从而获得传感芯片在各组甘油-酒精混合溶液条件下的反射光谱如图 8(b)–(f) 所示.

在数据处理过程中, 首先从每一次测量得到的反射光谱中提取 SPR 共振频率, 并取相同测试条件下三次重复测量结果的平均值, 作为该条件下的共振频率. 随后, 根据不同测试条件下覆盖于芯片表面的介质折射率 (其中空载条件下介质折射率取为 1), 构建折射率与共振频率之间的对应关系, 并绘制折射率-共振频率曲线如图 9 所示. 通过最小二乘法对实验数据进行线性拟合, 得到拟合直线斜率为 0.665 THz/RIU, 即为该 THz-SPR 传感芯片的折射率灵敏度. 相较于一般的 SSPP 传感器不足 0.5 THz/RIU 的折射率灵敏度, 该芯片的高灵敏度体现了 InSb 光栅耦合的本征型 THz-SPR 传感器的优越性.

#### 4.4 钙离子浓度探测

作为应用, 本文使用制备的 THz-SPR 传感芯片对水溶液中的钙离子 ( $\text{Ca}^{2+}$ ) 浓度进行测量. 前

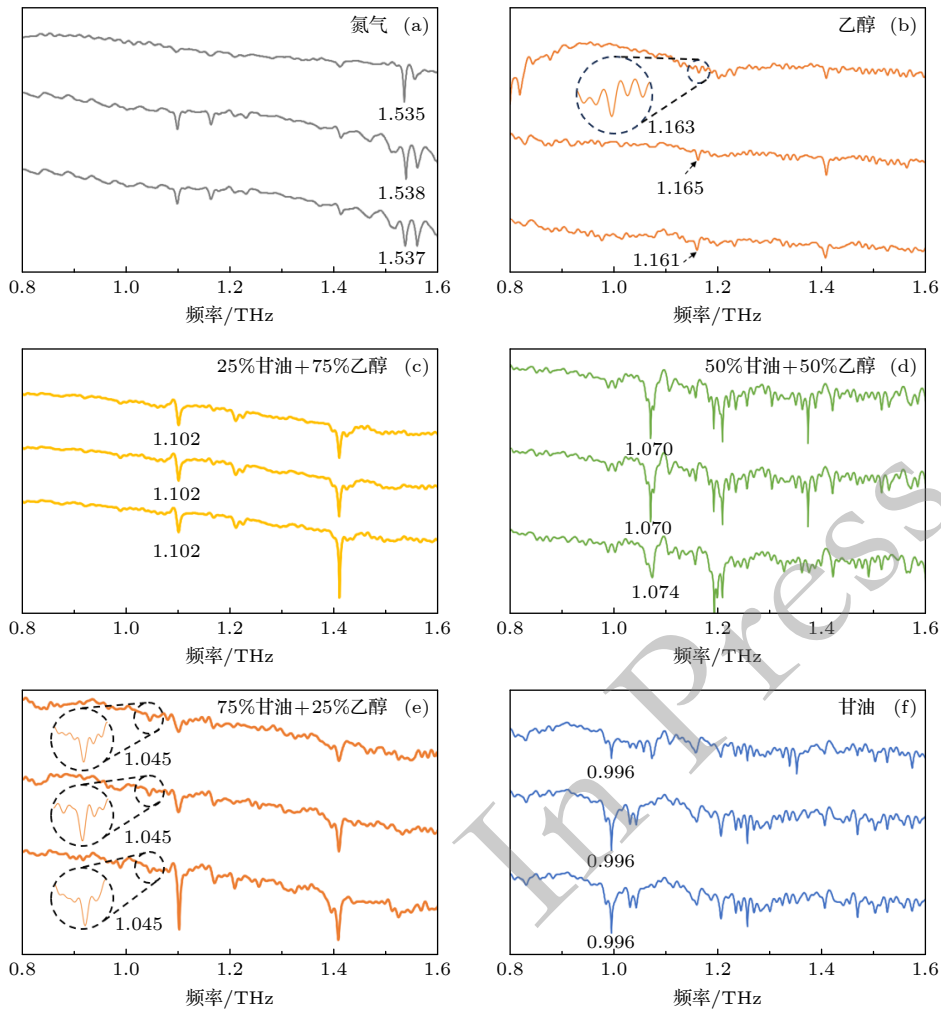


图 8 空载及不同比例的甘油-酒精混合溶液介质下的 THz 反射光谱

Fig. 8. THz reflection spectra under the unloaded condition and in glycerol-ethanol mixed solutions with different volume fractions.

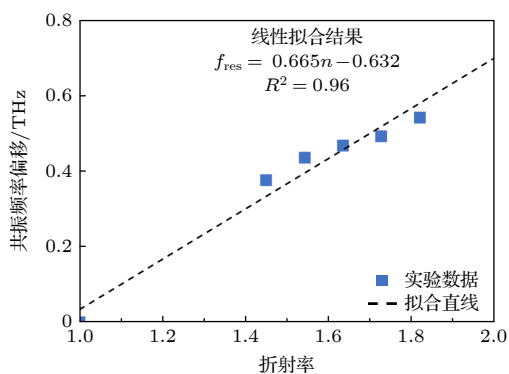


图9 在入射角  $30^\circ$  条件下测得的 InSb 光栅 THz-SPR 传感芯片的折射率灵敏度

Fig. 9. Measured refractive index sensitivity of the InSb-grating-based THz-SPR sensor chip.

期仿真工作表明, THz-SPR 在空气侧的穿透深度过大, 达到毫米量级, 不适合对单分子层进行传感. 同时, 相关研究表明, 水在 1—3 THz 范围内表现出极强的吸收特性, 高含水量的生物样本无法被 THz 波显著穿透; 如果要对含水样本进行测量, 必须要把样本置于极薄 (约  $100\ \mu\text{m}$ ) 的微流控样品池中, 需要使用复杂的制备工艺 [25]. 基于以上两点原因, 本研究使用碳酸钙沉积法进行测量: 使用饱和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液与待测样品进行反应, 产生  $\text{CaCO}_3$  悬浊液. 将悬浊液中的沉淀物沉降到 THz-SPR 传感芯片上, 形成表面覆盖有一层干燥的  $\text{CaCO}_3$  沉积物的 THz-SPR 传感芯片, 如图 9(b) 所示. 使用这种方法对水溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度进行测试, 通过碳酸根离子有选择性地对溶液中的  $\text{Ca}^{2+}$  进行结合、沉降, 能排除  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  等杂质的干扰, 具备一定的特异性.

#### 4.4.1 已知浓度的 $\text{CaCl}_2$ 标准溶液标定测试

为建立所制备 THz-SPR 传感芯片的共振频率偏移量与溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度之间的定量关系, 需要采用已知浓度的  $\text{CaCl}_2$  水溶液对传感芯片进行标定. 本研究首先配制了浓度分别为 1, 3, 5, 7 和 10 mmol/L 的  $\text{CaCl}_2$  标准溶液, 并同时制备碳酸钠饱和水溶液作为反应溶液. 实验时, 先将 THz-SPR 传感芯片放置于测试样品槽中并安装至 THz-TDS 装置的测试室内, 在空载条件下测量芯片的反射光谱, 以获得无沉积物时的参考光谱. 随后取出芯片, 并将已知浓度的  $\text{CaCl}_2$  标准溶液与碳酸钠饱和溶液混合反应生成的  $\text{CaCO}_3$  沉淀充分沉

积于芯片表面上, 沉积前后的芯片照片如图 10 所示. 反应完成后取出芯片, 充分干燥后再次安装至样品槽中, 测量沉积  $\text{CaCO}_3$  后的反射光谱, 并对每一浓度条件下的测试重复三次. 测量结束后, 通过去离子水对芯片进行充分清洗以去除沉积物, 并更换  $\text{CaCl}_2$  溶液浓度重复上述过程, 从而获得不同  $\text{Ca}^{2+}$  浓度条件下反应沉积前后传感芯片的反射光谱, 实验结果如图 11(a)—(e) 所示.

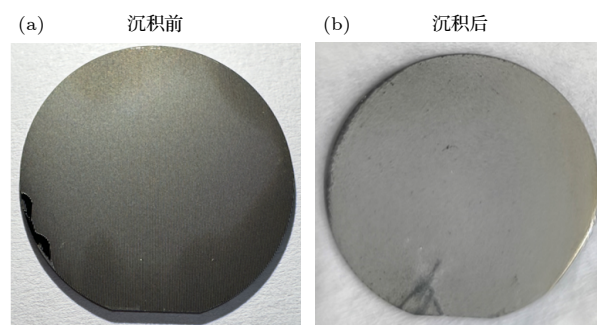


图 10 在 THz-SPR 传感芯片表面沉积碳酸钙 (a), (b) 沉积前后的 THz-SPR 传感芯片表面形貌比较

Fig. 10. Deposition of calcium carbonate on the surface of the THz-SPR sensor chip: (a), (b) Comparison of the surface morphology of the THz-SPR sensor chip before and after deposition.

在数据处理过程中, 首先从每次测量获得的反射光谱中提取 SPR 共振频率. 对于每一种  $\text{Ca}^{2+}$  浓度, 将沉积前测得的共振频率平均值定义为芯片的初始共振频率, 将沉积  $\text{CaCO}_3$  后测得的共振频率平均值作为该浓度  $\text{Ca}^{2+}$  条件下的共振频率, 两者之差定义为由该浓度  $\text{Ca}^{2+}$  所引起的共振频率偏移量. 进一步绘制  $\text{Ca}^{2+}$  浓度与共振频率偏移量之间的关系如图 11(f) 所示. 采用最小二乘法对其进行线性拟合, 拟合直线的斜率为  $0.0032\ \text{THz}/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$ , 即为本研究所制备的 THz-SPR 传感芯片的钙离子浓度灵敏度. 实验结果表明, 在 1—10 mmol/L 范围内,  $\text{Ca}^{2+}$  浓度与共振频率呈良好的线性关系, 且实验结果在多次测量中呈现出较好的一致性, 说明该方法测量水溶液中的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度具有较好的可靠性. 值得注意, 图 11 中不同  $\text{Ca}^{2+}$  浓度的测量光谱中, 主吸收峰之外的峰的强度存在差异, 这主要是由于进行光谱扫描前向测试室中通入氮气的�时间不完全相同, 使得测试室中水蒸气浓度存在差异. 而 THz 波对水蒸气极其敏感, 导致测得光谱中水蒸气吸收峰的强度有明显不同.

为验证共振频率的移动确实是由  $\text{CaCO}_3$  沉积

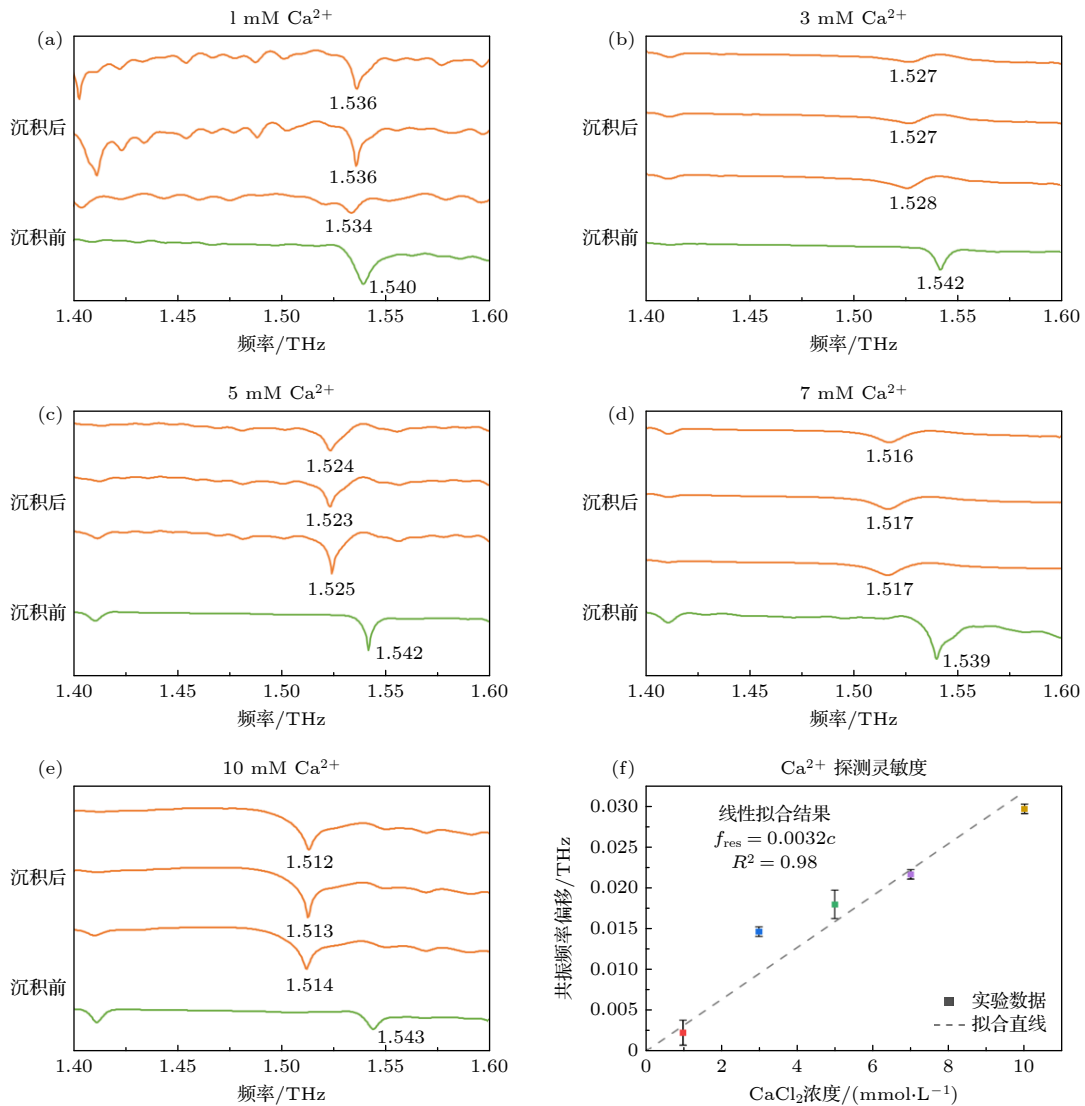


图 11 THz-SPR 传感芯片对钙离子 (Ca<sup>2+</sup>) 浓度的探测的测试结果, 分别为 (a) 1, (b) 3, (c) 5, (d) 7 和 (e) 10 mmol/L 的 CaCl<sub>2</sub> 溶液沉积前后的反射光谱与 (f) 钙离子 (Ca<sup>2+</sup>) 浓度的探测灵敏度拟合结果

Fig. 11. Experimental results of Ca<sup>2+</sup> concentration detection using the THz-SPR sensor chip: (a)–(e) Reflection spectra measured before and after the deposition of CaCl<sub>2</sub> aqueous solutions with concentrations of (a) 1, (b) 3, (c) 5, (d) 7, and (e) 10 mmol/L, respectively; (f) linear fitting of the detection sensitivity as a function of Ca<sup>2+</sup> concentration.

引起的, 对测试后的 THz-SPR 芯片进行清洗干燥, 然后重新测量其空载时的共振频率. 根据测试结果, 清洗后芯片的共振频率为 1.540 THz 左右, 与沉积前相同, 证明实验是可以重复进行的.

#### 4.4.2 胎牛血清中的钙离子浓度探测

为对这种钙离子探测方法在体液检测中的可行性与实用性进行验证, 将上述钙离子检测流程中配置好的特定浓度的 CaCl<sub>2</sub> 溶液替换为胎牛血清, 采用相同的测试环境和测试流程进行测试. 测试得到沉积前后的光谱曲线如图 12 所示. 实验得到平均频移量为 (6.7±0.5) GHz, 对应 Ca<sup>2+</sup>浓度

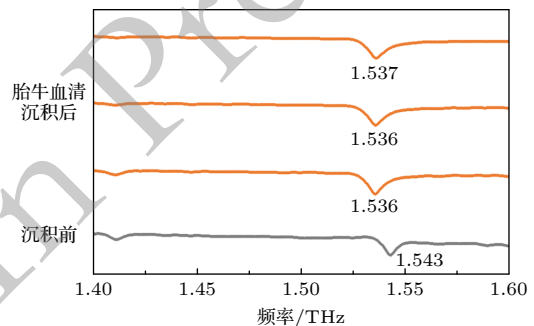


图 12 THz-SPR 传感芯片对胎牛血清中钙离子 (Ca<sup>2+</sup>) 浓度探测的测试结果

Fig. 12. Experimental results of Ca<sup>2+</sup> concentration detection in fetal bovine serum using the THz-SPR sensor chip.

为  $(2.08 \pm 0.16)$  mmol/L, 在正常血清钙含量的范围 (1.5—2.5 mmol/L) 内。

为对该实验结果的正确性进行进一步验证, 将该测量结果与委托北京清析技术研究院采用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 测得的相同血清样本中的总钙浓度进行了对比。测试结果表明, 由 ICP-MS 测得的血清样本中总钙浓度为 3.585 mmol/L, 而由铟化砷光栅 THz-SPR 传感芯片测得的胎牛血清样本中钙离子浓度为 2.08 mmol/L, 低于前者。研究表明<sup>[26]</sup>, 血清总钙由三部分组成: 游离钙或离子钙, 占钙总量的 50%; 蛋白结合钙, 占钙总量的 45%; 复合结合钙, 此部分钙与阴离子 (尤其是磷酸盐) 结合, 占钙总量的 5%。按照血清离子钙占钙总量 50% 的关系, 可从由 ICP-MS 测得的血清样本总钙浓度 3.585 mmol/L 估算得出离子钙浓度为 1.792 mmol/L, 与通过 THz-SPR 传感芯片测得的钙离子浓度 (2.08 mmol/L) 接近, 说明制备的 THz-SPR 传感芯片在血清钙离子检测应用方面结果较为准确, 具有较好的参考价值, 克服了血清离子钙检测难的问题, 显示出良好的应用前景。

## 5 总 结

本文系统地研究了基于 InSb 光栅耦合器的 THz-SPR 传感机理、器件性能及生化检测特性。通过理论分析与数值仿真, 明确了光栅周期对 THz-SPR 共振频率、FWHM 及品质因子的影响规律, 并在实验中验证了相应的优化结果。在合理的光栅参数条件下, 所制备的 InSb 光栅 THz-SPR 传感芯片折射率灵敏度达到 0.665 THz/RIU, 整体性能优于多数已报道的 THz-SSPP 传感器, 证明了本征型 THz-SPR 在高  $Q$  值太赫兹传感中的优势。

在生化检测应用方面, 本文利用碳酸钙沉积反应实现了  $\text{Ca}^{2+}$  浓度变化向 SPR 共振频移的有效转化, 建立了共振频移与  $\text{Ca}^{2+}$  浓度之间的定量关系。在 1—10 mmol/L 范围内,  $\text{Ca}^{2+}$  浓度与共振频移呈良好的线性关系, 浓度灵敏度为  $0.0032 \text{ THz}/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$ , 且多次重复实验结果具有良好的可重复性。进一步在胎牛血清样品中的测试结果表明, 传感芯片测得的钙离子浓度与 ICP-MS 测得的总钙浓度在离子钙比例假设下相符, 验证了该方法在复杂生物体系中检测游离  $\text{Ca}^{2+}$  浓度

的可行性与准确性。

综上, 本文证明了 InSb 光栅耦合 THz-SPR 传感芯片在高灵敏折射率传感及生化物质浓度检测中的应用潜力, 其结构简单、可调性强且与半导体工艺兼容, 为太赫兹生化传感器的实用化与片上集成提供了实验基础。需要指出的是, 当前检测方法仍依赖沉积反应过程, 实时性和通用性有待进一步提升。未来工作将结合表面功能化与微流控技术, 推动 THz-SPR 传感芯片向无标记、实时和多组分生化检测方向发展。

## 参考文献

- [1] Koch M, Mittleman D M, Ornik J, Castro-Camus E 2023 *Nat. Rev. Methods Primers* **3** 48
- [2] Meng T H, Zhao G Z, Xu S X, Zhang H J, Li B Q, Hu W D 2025 *Chin. Opt.* **18** 954 (in Chinese) [孟田华, 赵国忠, 许世祥, 张海蛟, 李榜全, 胡伟东 2025 中国光学 **18** 954]
- [3] Gowen A, O'Sullivan C M M, O'Donnell C P 2012 *Trends Food Sci. Technol.* **25** 40
- [4] Wang W N, Yue W W, Yan H T, Zhang C L, Zhao G Z 2005 *Chin. Sci. Bull.* **50** 1561
- [5] Yue W W, Wang W N, Zhao G Z, Zhang C L, Yan H T 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3094 (in Chinese) [岳伟伟, 王卫宁, 赵国忠, 张存林, 闫海涛 2005 物理学报 **54** 3094]
- [6] Homola J 2008 *Chem. Rev.* **108** 462
- [7] Piliarik M, Homola J 2009 *Opt. Express* **17** 16505
- [8] Zhang Z, Liu Q, Qi Z M 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 060703 (in Chinese) [张喆, 柳情, 祁志美 2013 物理学报 **62** 060703]
- [9] Huang Y, Zhong S C, Shi T T, Shen Y C, Cui D X 2019 *Opt. Express* **27** 34067
- [10] Zhao R Q, Feng Y, Ling H T, Zou X D, Wang M, Lu G Z 2023 *Sensors* **23** 2496
- [11] Najafy V, Abbasi B, Hesari M 2025 *Adv. Photonics Res.* **6** 2400163
- [12] Chen X, Fan W H 2017 *Sci. Rep.* **7** 2092
- [13] Chochol J, Postava K, Čada M, Pištora J 2017 *Sci. Rep.* **7** 13117
- [14] Zhang X Q, Xu Q, Xia L B, Li Y F, Gu J Q, Tian Z, Ouyang C M, Han J G, Zhang W L 2020 *Adv. Photonics* **2** 014001
- [15] Chochol J, Postava K, Čada M, Vanwolleghe M, Halagačka L, Lampin J F, Pištora J 2016 *AIP Adv.* **6** 115021
- [16] Chen Y C, Zhang C L, Zhang L C, Qi Z M 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 090701 (in Chinese) [陈钰成, 张成龙, 张丽超, 祁志美 2024 物理学报 **73** 090701]
- [17] Deng X, Shen Y, Liu B, Song Z, He X, Zhang Q, Ling D, Liu D, Wei D 2022 *Biosensors* **12** 408
- [18] Islam M, Chowdhury D R, Ahmad A, Kumar G 2017 *J. Lightwave Technol.* **35** 5215
- [19] Kabir M A, Taharat A, Keats A I, Rakib A K M, Rony M Z A, Sagor R H 2025 *Opt. Express* **33** 19788
- [20] Gómez Rivas J, Janke C, Bolivar P H, Kurz H 2005 *Opt. Express* **13** 847
- [21] Cheng B H, Ye Y S, Lan Y C, Tsai D P 2017 *Sci. Rep.* **7** 6443
- [22] Lin Z N, Chen S J, Lin C Y 2020 *Sensors* **20** 2445
- [23] Oh S H, Altug H 2018 *Nat. Commun.* **9** 5263

[24] Huang Y, Zhong S C, Shi T T, Shen Y C, Cui D X 2020 *Nanophotonics* **9** 3011

[25] Baxter J B, Guglietta G W 2011 *Anal. Chem.* **83** 4342

[26] Mateu-De Antonio J 2016 *Med. Princ. Pract.* **25** 219

# Experimental study of InSb grating-coupled terahertz surface plasmon resonance biochemical sensing method\*

ZHOU Siwei<sup>1)2)</sup> TANG Hongyi<sup>1)2)</sup> MENG Tianhua<sup>3)</sup> QI Zhimei<sup>1)2)4)†</sup>

1) (*State Key Laboratory of Transducer Technology, Aerospace Information Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*School of Electronic, Electrical and Communication Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

3) (*School of Physics and Electronics Science, Shanxi Datong University, Datong 037009, China*)

4) (*School of Materials Science and Optoelectronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

( Received 2 February 2026; revised manuscript received 10 March 2026 )

## Abstract

Indium antimonide (InSb) is a narrow-bandgap semiconductor that supports intrinsic surface plasmon resonance (SPR) effects in the terahertz (THz) frequency range. By avoiding the manufacturing complexities and low quality factors associated with artificial spoof surface plasmon polaritons (SSPPs), it provides favorable conditions for experimental investigations of THz-SPR-based biochemical sensing methods that have long been overlooked. In this work, the InSb grating-coupled THz-SPR mechanism and properties were first analyzed through numerical simulations using the Drude-Lorentz material model. Based on these theoretical results, which optimized the grating ridge height to 7  $\mu\text{m}$  and the duty cycle to 0.5, periodic InSb gratings with periods ranging from 100 to 160  $\mu\text{m}$  were designed and fabricated. Fabrication utilized standard semiconductor processes on a heavily Te-doped InSb wafer, including deep reactive ion etching (DRIE) and inductively coupled plasma (ICP) etching. Using a custom-built reflection-mode measurement module integrated with a THz time-domain spectrometer (THz-TDS), the p-polarized THz reflection spectra of the InSb gratings in dry air were measured at a fixed incident angle of 30°. High-resolution frequency spectra were acquired by applying zero-padding and fast Fourier transform (FFT) to the time-domain signals, revealing extremely sharp intrinsic THz-SPR absorption peaks. The experimentally measured relationship between the resonance frequency and the grating period matched the theoretical calculations excellently. Subsequently, the THz-SPR biochemical sensing performance of an optimized InSb grating with a period of 130  $\mu\text{m}$  was systematically investigated. In the unloaded state, this sensing chip exhibited a distinct resonance frequency of 1.540 THz, a narrow full width at half maximum (FWHM) of 8.20 GHz, and a high quality factor of 188. By utilizing glycerol-ethanol mixed solutions with varying volume fractions as the dielectric media, the sensor achieved a high refractive-index sensitivity of 0.665 THz/RIU for liquids at an incident angle of 30°. This performance significantly outperforms most reported metasurface-based THz-SSPP sensors. Furthermore, to overcome the severe interference caused by the strong THz absorption of liquid water, a specific detection method based on a calcium carbonate deposition reaction was introduced. Through selective combination and sedimentation of target ions using a saturated sodium carbonate solution, the quantitative detection of calcium ions in aqueous solutions was realized using the InSb grating THz-SPR sensing chip. Experimental results show that, within the concentration range of 1–10 mmol/L, the THz-SPR resonance frequency increases linearly with increasing calcium ion

\* 8225;] Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2021YFB3200100) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 62121003, 62433007).

† Corresponding author. E-mail: [zhimei-qi@mail.ie.ac.cn](mailto:zhimei-qi@mail.ie.ac.cn)

concentration, demonstrating a high sensitivity of 0.0032 THz/(mmol·L<sup>-1</sup>) and excellent measurement consistency. Good repeatability was also demonstrated for the detection of 1 mmol/L calcium ions by restoring the initial resonance frequency after cleaning. Furthermore, by exploiting the calcium carbonate deposition reaction on the surface of the InSb grating, the concentration of free calcium ions in fetal bovine serum samples was measured. The sensing chip detected an ionized calcium concentration of 2.08 mmol/L. Comparison with total calcium concentration results obtained by a third party using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) verified the reliability and validity of the proposed method, as the measured free calcium closely matches the standard proportion of ionized calcium in serum. The experimental results reported in this paper fill a research gap in the field of THz-SPR biochemical detection in China. By demonstrating a structurally simple, highly tunable, and semiconductor-process-compatible platform, this work highlights the unique advantages of intrinsic THz-SPR in achieving high-*Q* biomolecular detection. It lays a robust experimental foundation for the on-chip integration and practical application of terahertz biochemical sensors.

**Keywords:** terahertz surface plasmon resonance, InSb grating, refractive-index sensitivity, calcium ion detection, biochemical sensing

**DOI:** [10.7498/aps.75.20260191](https://doi.org/10.7498/aps.75.20260191)

**CSTR:** [32037.14.aps.75.20260191](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20260191)