

基于多孔金膜的太赫兹导模 共振生化传感特性仿真*

杨泽浩¹⁾²⁾ 刘紫威¹⁾²⁾ 杨博¹⁾²⁾ 张成龙¹⁾ 蔡宸¹⁾ 祁志美^{1)2)†}

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)

(2022年4月17日收到; 2022年5月28日收到修改稿)

仿真设计了一种高灵敏度太赫兹 (THz) 导模共振生化传感结构. 该结构由硅棱镜、介质薄膜和多孔金膜组成, 多孔金膜同时作为 THz 导波层和生化分子富集层, 能够增强 THz 导模与生化分子间的相互作用, 从而提高探测灵敏度. 当采用棱镜全反射方法激励 THz 横电 (TE) 或横磁 (TM) 导模后, 多孔金膜的吸收使得 THz 反射频谱出现尖锐的共振吸收峰, 由此可确定 THz 导模的共振频率及其对液体折射率和生化分子吸附量的灵敏度. 调节介质层的厚度和折射率可进一步提高上述 THz 传感结构的灵敏度和品质因数. 在 45° 入射角下的仿真结果指出, TE 和 TM 导模的共振频率随着液体折射率或生化分子吸附量的增大而线性变化, TM 导模的折射率灵敏度可高达 13.42 THz/RIU, 品质因数达到 167.70/RIU, TE 导模对液体折射率的灵敏度小于 TM 导模, 但对分子吸附量的灵敏度大于 TM 导模, 究其原因是 TE 导模透出多孔金膜的消逝场比 TM 导模弱.

关键词: 太赫兹, 纳米多孔金膜, 生化传感, 高灵敏度

PACS: 87.50.U-, 78.67.Rb, 87.85.fk, 07.07.Df

DOI: 10.7498/aps.71.20220722

1 引言

太赫兹 (terahertz, THz) 技术是近二十年来发展最快的技术之一, THz 波在电磁波谱中位于微波波段与红外波段之间, 是频率为 0.1—10 THz 的电磁波. THz 波在电磁波谱中特殊的位置使其具有一些独一无二的性质, 例如光子能量低, 因此不会对生物样品造成损伤, 同时其穿透性很强, 更重要的是 THz 频段覆盖了许多生物大分子的振转能级^[1,2], 利用该性质可以对大分子进行“指纹谱”检测. 这些特性使得 THz 传感技术在物质表征、公共安全、生物医学和生化检测等领域具有良好的应用价值^[3-5]. 目前, THz 传感技术还未能能在痕量生

化物质探测方面获得广泛的应用, 这主要受限于现有常规 THz 传感技术灵敏度的不足, 以及 THz 源和探测器发展的滞后. 为了提高 THz 探测灵敏度, 科研人员提出了 THz 表面等离子共振传感技术, 设计制备了不同周期性结构的 THz 超表面, 这些超表面具有显著的 THz 场增强效应, 起到了极大的增敏作用^[6-10]. 但现有的 THz 超表面传感技术的灵敏度仍然没有高到足以探测痕量生化物质.

利用 SPR 的场增强效应可以提高 THz 传感器件的灵敏度, 因此 THz 技术与 SPR 技术的结合在生化检测方面有着很大的应用前景. THz 波段的 SPR 并不是可见光波段 SPR 的简单移植, 广泛应用于可见光波段 SPR 结构中的金、银等贵金属在 THz 波段不再直接适用, 这是因为贵金属等离

* 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, 61931018, 61871365) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhimei-qi@mail.ie.ac.cn

子体频率在紫外波段,与 THz 波段相距较远,THz 波段下贵金属的介电常数太高,且趋肤深度很小,THz 波段的贵金属类似于完美导体,因此 THz 波很难直接在金属-介质表面激发 SPP,而且 THz 表面等离子体波在金属-介质界面处束缚能力较弱,这就导致了其场增强效应很弱.通过深入的研究,科学家提出了各种替代光滑金属表面的方案,例如掺杂半导体^[11,12]、石墨烯^[13]和亚波长周期型阵列结构^[14,15]等.其中研究最为广泛的是亚波长周期型阵列结构,自 2004 年, Pendry 团队^[16]发现穿孔的高导电性表面可以激发人工表面等离子元 (spoof surface plasmon polariton, SSPP) 起,科研人员开始对该结构进行了深入研究.亚波长金属孔阵列“透射增强”(extraordinary optical transmission, EOT) 效应对周围介电环境十分敏感,利用该特性已经对化学制剂^[17]、蛋白质^[18,19]、分子结合过程^[20]、DNA^[21]、同位素^[22]、异形体^[23]和有机溶剂^[24]等物质进行探测.但是与 THz 波长相比,待测分子的吸收截面很小,导致分子和 THz 波辐射之间的相互作用相当弱.另一方面,受限于探测器敏感特性差、THz 源衍射光斑直径大等问题^[25],透射式 THz 传感技术的检测灵敏度不高,因此研究人员将研究方向着眼于基于棱镜全反射耦合的 Otto 和 Kretschmann 结构来激发 THz-SPP,通过棱镜满足相位匹配条件将 THz 波耦合到 SSPP,从而解决了 THz 波与物质间相互作用弱的问题.2013 年,Ng 等^[26]使用 Otto 结构对液氮、汽油、甘油等物体进行了探测,并在理想条件下获得了 0.47 THz/RIU 的灵敏度.2020 年,Huang 等^[27]对亚波长光栅结构的 THz-SPR 相位检测方法进行了研究,并得到了一种高测量精度的 THz 相位跳变型传感器.在上述报道中,基于亚波长金属周期结构的透射式和棱镜反射式 SSPP 传感系统均受限于复杂的制备工艺,并且其灵敏度较低.

为了解决上述问题,本文提出了一种基于多孔金膜/介质薄膜非周期性结构的 THz 导模共振生化传感结构,通过棱镜耦合的方式满足波矢匹配条件,在 THz 波段下激发 THz 导模.与传统的平行板波导 (parallel-plate waveguide, PPWG) 不同^[28],本文将多孔金引入到太赫兹传感领域,利用其可填充待测物和富集小分子的能力,增大导模与待测物的作用范围,打破了光滑致密金属膜表面敏感特性的限制,从而提高了导模传感结构的灵敏度.本文

首先介绍了 THz 导模共振传感结构和原理,分析了介质层最佳厚度及其折射率对 THz 波到 THz 导模耦合效率的影响.在此基础上,研究了导模共振结构对待测物质折射率变化的响应情况,进而得到该结构对不同物质的探测灵敏度和品质因子,并对其进行了对比分析.最后,本文还验证了利用多孔金膜富集小分子的能力可以对溶液中低浓度小分子进行较高灵敏度的探测.

2 THz 导模共振传感结构的结构设计及传感机理研究

2.1 结构设计及原理

基于多孔金膜/介质薄膜的非周期性结构 THz 导模共振生化传感结构如图 1 所示,该结构很容易与太赫兹时域光谱 (THz time-domain spectroscopy, THz-TDS) 技术结合来得到出射光的光谱信息.用于满足波矢匹配条件的硅棱镜 ($n = 3.416$) 与多孔金膜之间夹有一层介质层来增强金属-介质界面对表面波的束缚能力^[29,30],以实现局域场增强效应.入射角 θ 在满足全反射条件时 ($\theta \geq \theta_c = \arcsin(n_2/n_1)$),在高折射率硅棱镜和介质层界面处会发生全反射,产生倏逝波,当倏逝波的波矢与表面模波矢相等时,可以将倏逝波的能量耦合到表面模.与常规的 SPR 传感结构不同,我们没有使用可见光波段传统的光滑致密金膜或者常用于 THz 波段带有亚波长周期结构的金膜,而是将多孔金膜引入到该结构当中.

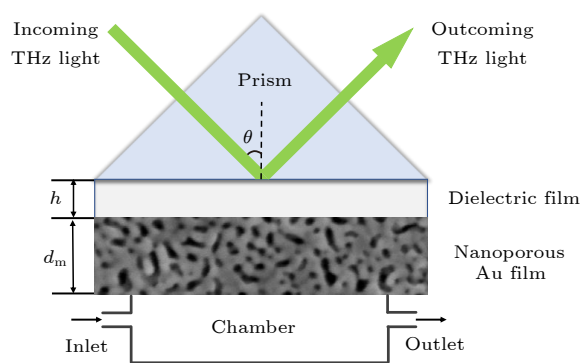


图 1 THz 导模共振生化传感结构示意图

Fig. 1. Schematic diagram of the THz waveguide resonance biochemical sensing structure.

多孔金膜与亚波长金属周期结构不同,通常情况下,多孔金膜孔隙尺寸 (约为 50—100 nm)^[31]远小于探测波长,因此在 THz 波段下可以等效为一

种均匀介质, 即: $\varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon_z = \varepsilon_m$, ε_m 是多孔金膜的等效介电常数. 此外, 它也有别于传统致密金膜, 由于多孔结构的存在, 可以通过调节孔隙率和填充物来改变多孔金膜的等效折射率 n_m , 根据 Bruggeman 公式^[32]可以得到其等效折射率 n_m 的表达式:

$$f_a \frac{n_a^2 - n_m^2}{n_a^2 + 2n_m^2} + f_b \frac{n_b^2 - n_m^2}{n_b^2 + 2n_m^2} + f_c \frac{n_c^2 - n_m^2}{n_c^2 + 2n_m^2} = 0, \quad (1)$$

式中, f_a , f_b , f_c 分别是多孔金骨架、孔内介质和孔内吸附小分子所占的体积分数, 且 $f_a + f_b + f_c = 1$. 在孔内未富集小分子情况下, $f_c = 0$. n_a , n_b , n_c 分别对应着三者的折射率. 其中, 金的折射率 n_a 是个复数, 可以通过计算其介电常数的实部和虚部而获得. 基于 Drude 模型, 金属介电常数的实部 (ε_r) 和虚部 (ε_i) 作为电磁波角频率的函数可以表示为

$$\varepsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_\tau^2}, \quad (2)$$

$$\varepsilon_i = \frac{\omega_p^2 \omega_\tau}{\omega^3 + \omega \omega_\tau^2}, \quad (3)$$

式中, ω_p 和 ω_τ 分别为金属的等离子体频率和阻尼频率, 对于金而言, $\omega_p = 1.367 \times 10^{16}$ rad/s, $\omega_\tau = 4.072 \times 10^{13}$ rad/s^[33]. 多孔金膜的引入, 可以使待测物填充到孔隙中, 同时借助其大比表面积的特性达到富集小分子的作用^[34,35], 从而充分利用场增强效应来探测溶液中低浓度的生物小分子.

为了能够更加规范地评价本文中导模共振结构的性能, 通过灵敏度和品质因数 (figure of merit, FOM) 这两个参数来对其进行量化分析:

1) 频率检测型 THz 导模共振传感结构的灵敏度可以通过共振频率 (f_r) 的改变量 δf_r 与待测物折射率改变量 (δn) 或吸附小分子体积分数改变量 (δf_c) 的比值来定义:

$$S = \frac{\delta f_r}{\delta n}, \text{ 或 } S = \frac{\delta f_r}{\delta f_c}. \quad (4)$$

2) FOM 可以用于对导模共振结构综合性能的评判, 其定义为该结构灵敏度 S 与反射频谱半高峰宽 (FWHM, $\Delta\lambda_{\text{FWHM}}$) 的比值, 即:

$$\text{FOM} = S / \Delta\lambda_{\text{FWHM}}. \quad (5)$$

2.2 仿真及传感机理分析

多孔金膜的介电常数依赖于频率, 并且对 f_r 和反射频谱的性质有着很大的影响, 其实部决定了 f_r

的移动, 而虚部会影响反射频谱的 FWHM. 由 (4) 式和 (5) 式可知, 频移和 FWHM 影响着导模共振结构探测的灵敏度和 FOM, 这两个参数直接决定着该结构的探测性能. 除了频率, 多孔金膜的介电常数也依赖于孔隙率和待测物质的折射率, 通过调节金银合金中各成分的比例和腐蚀时间, 可以得到不同孔隙率的多孔金膜. 由 Bruggeman 公式计算可得在空气条件下, 不同孔隙率的多孔金介电常数 ε_{NPG} 实部和虚部随频率的变化情况, 如图 2 所示. 从图 2 可以清楚地看到, 为了解决 THz 波段下贵金属介电常数虚部过高的问题, 需要较大孔隙率的多孔金, 通过研究发现多孔金膜孔隙率在 0.7 附近可以满足介电常数实部远远大于虚部的条件, 这表明在该条件下多孔金膜有能力在 THz 波段下支持紧束缚的表面波^[36]. 而当孔隙率超过 0.7, 多孔金介电常数虚部过小, 实部占据了主导地位, 导致共振吸收作用减小, 难以产生尖锐的共振吸收峰, 因此本文的仿真均以孔隙率 $p = 0.7$ 为前提进行研究.

在此基础上结合 2.1 节推导的等效介质近似, 可以使用菲涅耳公式对多孔金膜界面上传播的表面模式进行分析. 菲涅耳公式给出了入射波、反射波和透射波之间振幅和相位的关系. 透射系数 t 和反射系数 r 不仅取决于入射角度, 还与入射波的偏振态有关.

1) TM 偏振光 (偏振方向平行于入射面), 其反射系数 r 和透射系数 t 可以表示为

$$r_{\text{TM}} = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2}, \quad (6)$$

$$t_{\text{TM}} = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2}. \quad (7)$$

2) TE 偏振光 (偏振方向垂直于入射面), 其反射系数 r 和透射系数 t 可以表示为

$$r_{\text{TE}} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2}, \quad (8)$$

$$t_{\text{TE}} = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2}. \quad (9)$$

如图 1 所示, 该导模共振结构可以近似为一个由棱镜、介质层、多孔金膜和待测物组成的四层结构, 其反射系数为

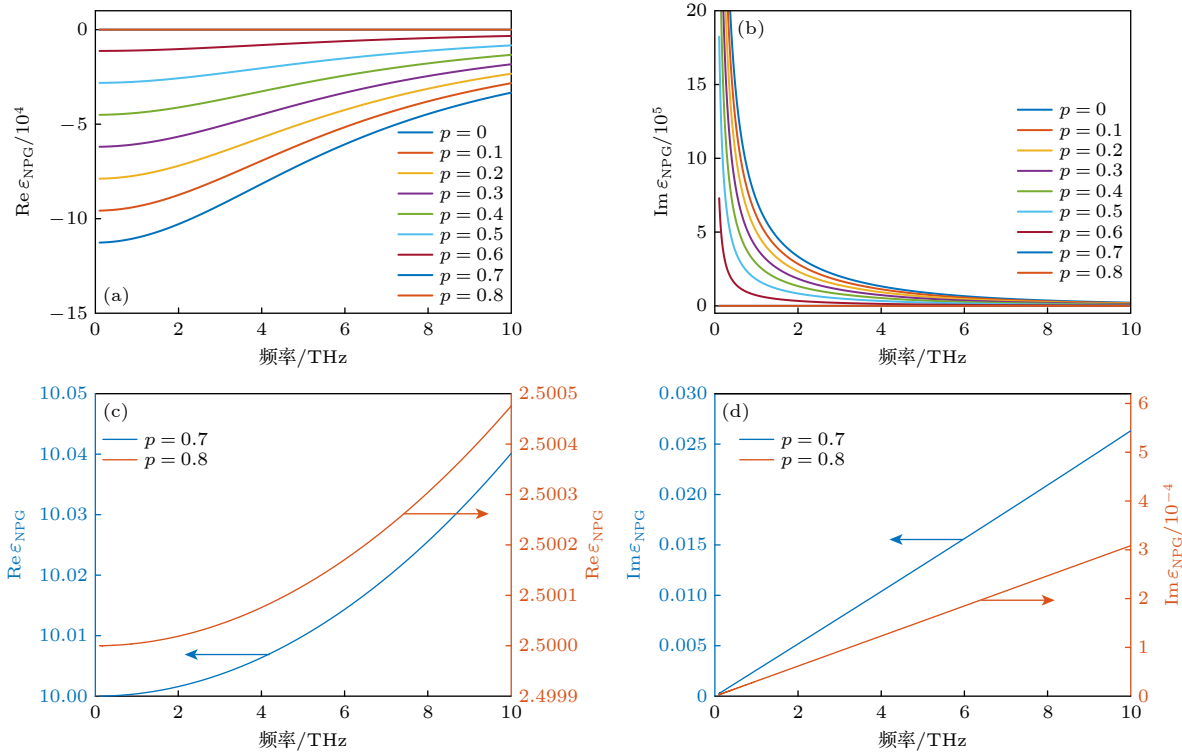


图 2 (a) 不同孔隙率情况下, 多孔金介电常数 ϵ_{NPG} 实部随频率的变化; (b) 不同孔隙率情况下, 多孔金介电常数 ϵ_{NPG} 虚部随频率的变化; (c) 孔隙率为 0.7 和 0.8 时, 多孔金介电常数 ϵ_{NPG} 实部随频率的变化; (d) 孔隙率为 0.7 和 0.8 时, 多孔金介电常数 ϵ_{NPG} 虚部随频率的变化

Fig. 2. (a) Variation of real part of ϵ_{NPG} as a function of frequency for different porosity; (b) variation of imaginary part of ϵ_{NPG} as a function of frequency for different porosity; (c) variation of real part of ϵ_{NPG} as a function of frequency for different porosity $p = 0.7$ and 0.8; (d) variation of imaginary part of ϵ_{NPG} as a function of frequency for different porosity $p = 0.7$ and 0.8.

$$r_{1234} = \frac{r_{12} + r_{234}e^{i2\alpha_2d_2}}{1 + r_{12}r_{234}e^{i2\alpha_2d_2}}$$

$$= r_{12} + \frac{(1 - r_{12}^2)r_{234}e^{i2\alpha_2d_2}}{1 + r_{12}r_{234}e^{i2\alpha_2d_2}} = r_{12} + r_{\text{THz}}, \quad (10)$$

式中,

$$r_{234} = \frac{r_{23} + r_{34}e^{i2\alpha_3d_3}}{1 + r_{23}r_{34}e^{i2\alpha_3d_3}}, \quad (11)$$

$$\alpha_i = (k_0^2\epsilon_i - \beta^2)^{1/2}, \quad i = 1, 2, 3, \quad (12)$$

$$\beta = k_0\sqrt{\epsilon_1}\sin\varphi_1. \quad (13)$$

r_{12} , r_{23} , r_{34} 和 r_{THz} 分别为棱镜-介质层、介质层-多孔金膜、多孔金膜-待测物界面和 THz 导模的反射系数, d_2 和 d_3 分别是介质层和多孔金膜的厚度, 而 ϵ_1 , ϵ_2 和 ϵ_3 分别是棱镜、介质层和多孔金膜的介电常数. 最终得到四层介质结构的反射率为

$$R = |r_{1234}|^2 = \left| \frac{r_{12} + r_{234}e^{i2\alpha_2d_2}}{1 + r_{12}r_{234}e^{i2\alpha_2d_2}} \right|^2. \quad (14)$$

基于菲涅耳公式计算得到该模型 TM 偏振光的反射率和相位曲线如图 3(a) 所示, 可以清楚地看到, 反射率最小值出现在频率为 1.996 THz 的位

置, 并伴随着相位的突变. TE 模式通过上述公式同样可以得到相似的结果, 只是结构参数、共振频率和灵敏度略有不同, 为了统一, 文中 2.2 和 3.1 节的仿真均以 TM 偏振光为前提计算得到. 为了进一步验证该结构的可行性, 使用基于有限元分析方法的 COMSOL multiphysics 软件 (使用 Floquet 周期边界条件和默认网格划分) 计算多孔金膜在该共振频率下的场分布情况, 其中介质层厚度 $h = 13 \mu\text{m}$, 多孔金膜厚度 $d_m = 10 \mu\text{m}$. 在计算过程中, 使用到了前文所述的 Drude 模型来对金膜的色散分布进行计算, 多孔金的等效折射率可以通过 (1) 式求得, 从而仿真得到如图 3(b) 所示的电场分布. 可以清楚地看到, 电场集中分布于多孔金膜和待测物质、介质层的交界面处, 这说明该结构具有支持 THz 导模在其表面传播的能力. 同时, 因为多孔金膜对表面波的束缚作用, 所以在该界面处有很强的场增强效应, 这是对样品进行高灵敏检测的重要保障.

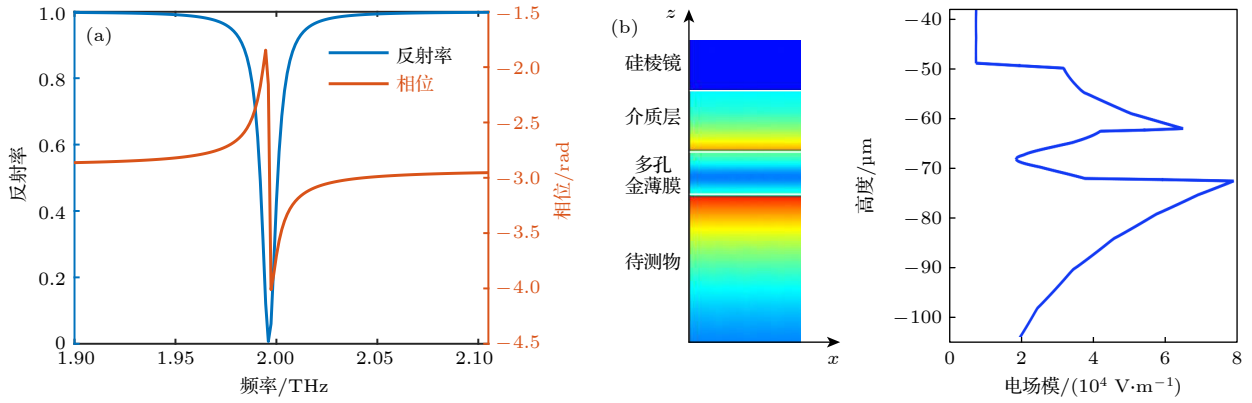


图3 TM模式下, (a) 在介质层折射率 $n_d = 1$, 厚度 $h = 13 \mu\text{m}$, 多孔金孔隙率为 0.7 且厚度 $d_m = 10 \mu\text{m}$ 时, 频率-反射率曲线及其频率-相位曲线; (b) 在介质层折射率 $n_d = 1$, 厚度 $h = 13 \mu\text{m}$, 多孔金孔隙率为 0.7 且厚度 $d_m = 10 \mu\text{m}$ 时, 该结构在频率为 1.996 THz 情况下的电场强度二维分布

Fig. 3. In TM mode: (a) Frequency-reflectivity curve and frequency-phase curve for a dielectric layer with refractive index $n_d = 1$, thickness $h = 13 \mu\text{m}$, nanoporous gold film with porosity of 0.7 and thickness $d_m = 10 \mu\text{m}$; (b) two-dimensional distribution of the electric field strength of this structure, at 1.996 THz, for a dielectric layer with refractive index $n_d = 1$, thickness $h = 13 \mu\text{m}$, nanoporous gold film with porosity of 0.7 and thickness $d_m = 10 \mu\text{m}$.

3 THz 导模传感特性研究及性能改善

3.1 介质层厚度及折射率对耦合效率的影响

通过反射频谱不仅得到了准确的共振频率, 还发现了介质层厚度 h 和折射率 n_d 影响着 THz 波到 THz 导模的耦合效率, 当反射率 $R = 0$ 时耦合效率最高. 为了进一步提高导模共振结构的精度和准确性, 本节将对介质层厚度 h 及其折射率 n_d 对耦合效率的影响进行深入的研究. 在第 2 节的基础上, 首先对介质层厚度的影响进行了研究, 得到不同厚度情况下的反射频谱, 如图 4(a) 所示. 从图 4(a) 可以看到, 随着介质层厚度 h 的增加, 反射率会逐渐变小, 并且先达到一个最小值, 此后反射率会随着厚度 h 的增加而越来越大. 这说明在该结构中, 存在一个最佳的介质层厚度 h_{opt} 来使得 THz 波到 THz 导模的耦合效率达到最高. 除此之外, 随着介质层厚度 h 的增加, 共振频率也会稍稍蓝移. 而在达到最佳厚度之后, 随着厚度的增加, 反射率最小值变大的趋势比频移现象明显得多, 这说明当介质层厚度很大时, 表面模成为多孔金膜的本征共振模式, 耦合效率受到棱镜的影响较小. 图 4(c) (自左向右) 分别是介质层厚度为 9, 13 和 17 μm 情况下的能量密度时间均值, 比较三个仿真结果可以看出, 在最佳厚度 13 μm 的情况下, 能量主要约束在多孔金膜之中, 而在非最佳厚度的情况下, 能量逐渐向两侧扩散. 这可以通过倏逝波场与 THz 导模

场重叠范围来解释, 当介质层厚度较小时, 很大一部分的倏逝波会被金膜表面反射, 而当厚度较大时, 倏逝波则无法到达 THz 导模场的范围, 在这两种情况下两个场的重叠范围较小, 因此造成能量向金膜两侧扩散的现象. 在最佳厚度 h_{opt} 的条件下, 两个场的重叠部分最大, 使得倏逝波模场与 THz 导模场的耦合效率最高. 为了进一步确定介质层厚度对导模共振结构灵敏度和精度的影响, 分别对不同介质层厚度 (厚度 h 范围为 5—21 μm) 的传感结构进行了仿真, 得到如图 4(b) 所示的介质层厚度对导模共振结构灵敏度和精度的影响. 从图 4(b) 可清楚地看到, 折射率灵敏度随着介质层厚度的增大而逐渐减小, 但变化量很小, 对该结构探测灵敏度的影响较小. 但是介质层厚度会对导模共振结构的 FOM 产生很大的影响, 首先, FOM 会随着厚度的增加明显提升, 在最佳厚度 h_{opt} 处达到最大, 之后 FOM 会随着厚度的增加稍稍降低. 由此可知, 为了提高 THz 波到 THz 导模的耦合效率和检测精度, 在最佳厚度 h_{opt} 条件下进行探测是很有必要的. 如图 4(d) 所示, 当耦合效率达到最大时, $r_{12} = 1.0e^{-i2.95}$, $r_{\text{THz}} = 0.95e^{i0.13}$, 两个反射系数的振幅几乎相等, 相位差接近 π , 使得反射光强近似为零, 因此反射率的最小值可以看作是棱镜-介质层反射波与 THz 导波通过相消干涉得到的, 这种干涉受到很多因素的影响, 例如入射角、棱镜的折射率和介质层的折射率及厚度等.

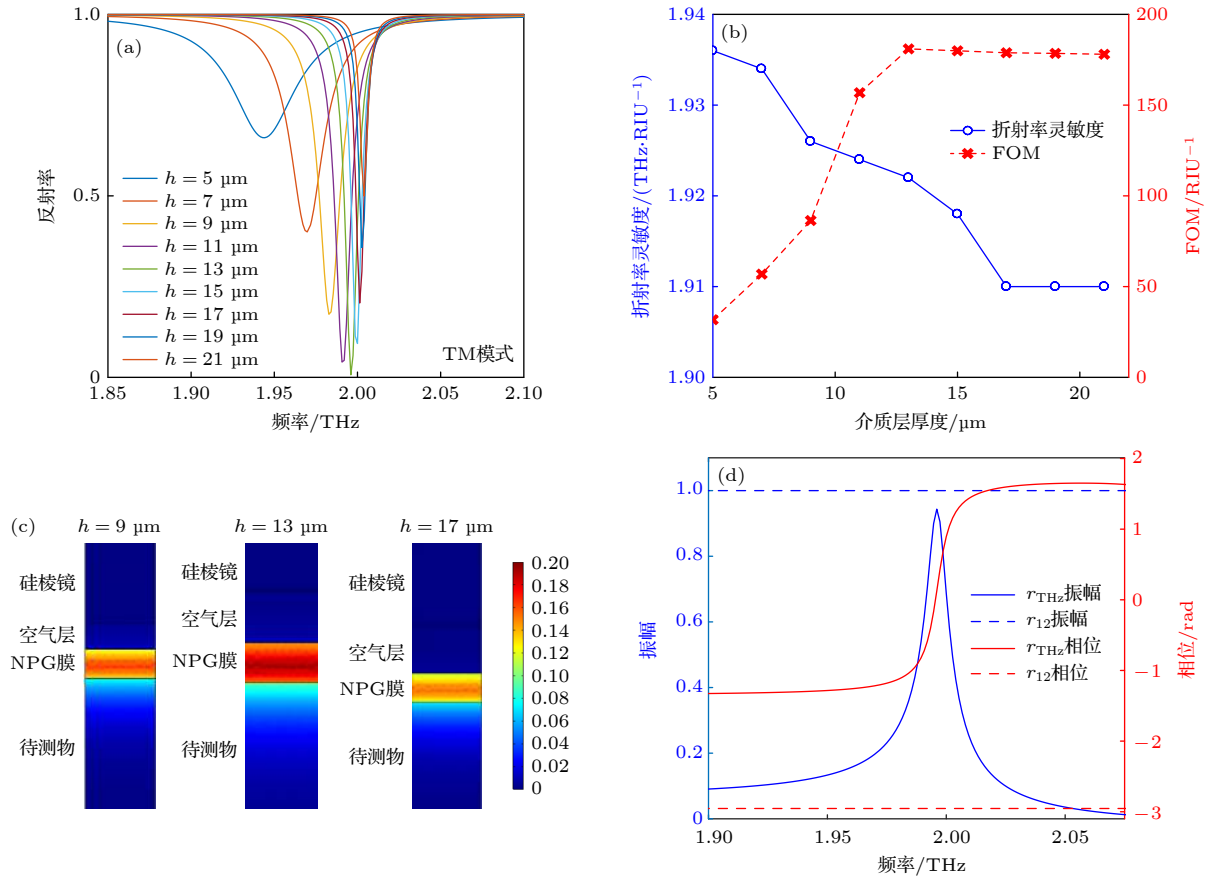


图 4 TM 模式下, 在介质层为空气 ($n_d = 1$) 时, (a) 不同介质层厚度 h 条件下的频率-反射率曲线; (b) 不同介质层厚度 h 条件下折射率灵敏度和 FOM 的变化; (c) 三张图 (自左向右) 分别是介质层厚度为 9, 13 和 17 μm 情况下的能量密度时间均值 (单位 J/m^3); (d) 当介质层折射率 $n_d = 1$, 厚度 $h = 13 \mu\text{m}$ 时, r_{12} 和 r_{THz} 的振幅及其相位随频率的变化

Fig. 4. In TM mode, for a dielectric layer with refractive index $n_d = 1$, (a) frequency-reflectivity curves for different dielectric layer thicknesses h . (b) Variation of refractive index sensitivity and FOM for different dielectric layer thicknesses h . (c) The three pictures (from left to right) show the time-average energy density distribution at $h = 9, 13, 17 \mu\text{m}$, respectively. (d) The variation of the amplitudes and phases of r_{12} and r_{THz} with frequency for a dielectric layer with refractive index $n_d = 1$, thickness $h = 13 \mu\text{m}$.

除了介质层的厚度, 其折射率 n_d 也是影响导模共振结构灵敏度和精确度的重要因素之一, 分别对介质层折射率 n_d 为 1, 1.06, 1.13, 1.19, 1.25, 1.31, 1.38, 1.44 和 1.5 的情况进行仿真, 得到如图 5(a) 所示的反射频谱. 由图 5(a) 可以清楚地看到, 随着 n_d 的增大, 共振频率会发生红移, 因此可以通过设计不同折射率的介质层来选择工作频段. 除此之外, 反射频谱的最小值也会随之增加, 可以通过改变介质层的厚度得到不同折射率 n_d 情况下的最佳耦合效率, 如图 5(b) 所示. 从图 5(b) 可以清楚地看到, 当介质层折射率 n_d 变为 1.25 和 1.5 时, 介质层最佳厚度 h_{opt} 分别增大到 19 μm 和 27 μm . 如前所述, 耦合效率是由反射波与 THz 导波相消干涉所决定的, 所以当介质层折射率增大时, 需要更大介质层厚度来满足干涉相消的条件, 从而实现最高的耦合效率. 为了进一步分析介质层折射率对导模共

振结构灵敏度和 FOM 的影响, 分别对不同介质层折射率的传感结构进行了仿真, 得到如图 5(c) 所示的折射率对导模共振结构灵敏度和 FOM 的影响. 从图 5(c) 可以清楚地看到, 折射率灵敏度随介质层折射率的变化与随介质层厚度的变化相似, 也会随着折射率的增大稍稍降低. 但是在非最佳介质层厚度情况下 (同为 13 μm), FOM 随着介质层折射率的增大而明显变小, 这会降低导模共振结构的探测精度. 仿真结果指出当介质层厚度处于最佳值时, FOM 大幅提高, 这有利于提高该结构的探测精度.

通过上述研究发现当介质层厚度和折射率与最佳情况出现偏离时, 会引起 THz 波到 THz 导模耦合效率的降低和 FWHM 的增大, 从而导致反射率的增大和 FOM 的降低, 使得传感精度大大降低, 所以找到所需波段对应的最佳介质层参数尤为重要.

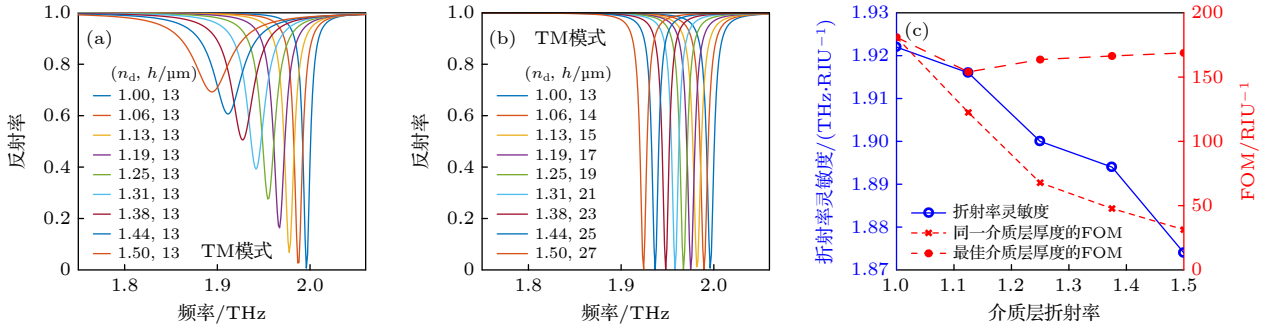


图 5 TM 模式下, (a) 在介质层厚度 $h = 13 \mu\text{m}$ 条件下, 介质层折射率 n_d 不同时的频率-反射率曲线; (b) 在不同介质层折射率 n_d 和相应的最佳介质层厚度情况下的频率-反射率曲线; (c) 在介质层厚度 $h = 13 \mu\text{m}$, 不同介质层折射率 n_d 条件下, 折射率灵敏度和 FOM 的变化及各自最佳介质层厚度情况下的 FOM

Fig. 5. In TM mode, (a) simulated reflectivity spectra for the same dielectric layer thicknesses $h = 13 \mu\text{m}$ and different dielectric layer refractive indices n_d ; (b) simulated reflectivity spectra for the respective optimum dielectric layer thicknesses h_{opt} in different dielectric layer refractive indices n_d ; (c) in the case of dielectric layers with different refractive indices n_d , variations in refractive index sensitivity and FOM for the same thickness $h = 13 \mu\text{m}$ and for the respective optimum dielectric layer thickness h_{opt} , respectively.

3.2 待测物质与导模共振结构灵敏度的关系

3.2.1 待测物质折射率与灵敏度的关系

在前文中, 通过仿真证明了本文提出的导模共振结构可以支持 THz 导模的传播, 并且具有很强的场增强效应, 这意味着该结构在用于生化传感时具有高灵敏度的特性. 本节以此为基础, 首先研究了待测物为水溶液时, 该结构对周围折射率环境变化的灵敏度及品质因数. 为了获得该结构的折射率灵敏度, 选取了一些不同折射率的溶液 ($n = 2.10, 2.15, 2.20, 2.25, 2.30$), 并且分别使用 TM 和 TE 两种模式来进行仿真, 两种模式的反射频谱如图 6(a) 和图 6(b) 所示. 可以观察到随着待测物折射率的变大, 共振频率产生了明显的红移, 说明该结构产生的 THz 导模对周围折射率环境变化是敏感的. 此外, 随着待测物折射率的增大, 共振曲线的 FWHM

稍有变宽且谷值逐渐变大, 这是因为待测物折射率 n 的改变影响了导模的色散关系, 从而减少了导模场和倏逝波场的重叠范围. 因此, 在给定的结构条件下, 待测物折射率与最佳折射率差距越大, 耦合效率越低. 为了获得该结构的灵敏度, 通过线性拟合可以得到如图 6(c) 所示的折射率-共振频率关系. 当待测物质为不同折射率溶液时, 在 TM 模式下, 该导模共振结构的灵敏度高达 1.92 THz/RIU , 同时 FOM 值高达 180.98 RIU^{-1} ; 而在 TE 模式下, 该结构的灵敏度为 1.79 THz/RIU , 同时 FOM 值为 55.45 RIU^{-1} ; 可以清楚地看出在不同折射率溶液条件下, TM 模式的灵敏度和 FOM 值均优于 TE 模式. 从图 6 可以明显观察到, TE 模式的共振频率高于 TM 模式, 这是因为在该模型中 TE 模式的有效折射率低于 TM 模式, 因此需要更大的共振频率来满足 TE 模式较低的有效折射率.

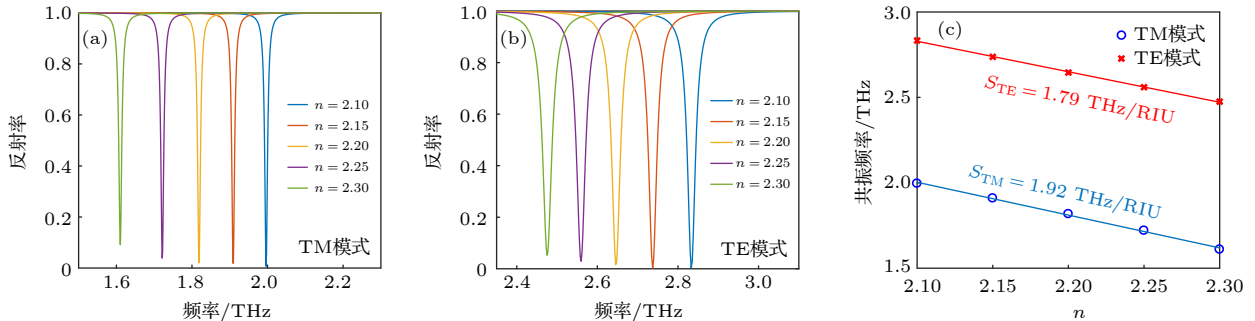


图 6 待测物为不同折射率溶液时, (a) TM 模式下, 频率-反射率曲线; (b) TE 模式下, 频率-反射率曲线; (c) 在 TM 和 TE 模式下, 折射率-共振频率的线性拟合曲线

Fig. 6. (a) Reflectivity spectra for different refractive indexes of solutions in TM mode; (b) reflectivity spectra for different refractive indexes of solutions in TE mode; (c) refractive indexes of solutions-resonance frequency linear fitting curve for different refractive indexes of solutions in TM and TE mode.

为了验证该结构具有宽动态探测范围的特点,即可以对较大折射率范围内的待测样品进行探测.使用该导模共振结构对氮气 ($n = 1$)、汽油 ($n = 1.41$)、乙醇 ($n = 1.45$) 和液态石蜡 ($n = 1.49$)^[37] 进行仿真,得到不同待测物对应的共振频率,分别为 6.834 THz (氮气, $n = 1$), 3.476 THz (乙醇, $n = 1.45$) 和 1.996 THz (水, $n = 2.10$). 同时可以得到介质层最佳厚度及其灵敏度,如图 7 所示(汽油、乙醇和液态石蜡折射率接近,灵敏度变化可以忽略不计,因此图中只给出氮气、乙醇和水的的结果).从图 7 可以清楚地观察到,随着待测物质折射率的变小,共振频率会发生蓝移,共振频率的蓝移是因为随着待测物质折射率的减小,需要更小等效折射率的多孔金膜来满足波矢匹配条件.此外,与前文的推测一致,当待测物折射率 n 发生变化时,介质层最佳厚度会发生相应的改变.通过仿真研究发现,最佳厚度 h_{opt} 会随着待测物折射率 n 的变小而逐渐变小,在覆盖层为氮气情况下最佳厚度 h_{opt} 为 $3 \mu\text{m}$;而在待测物质为汽油、乙醇和液态石蜡(折射率在 1.45 附近)的情况下,最佳厚度 h_{opt} 为 $7 \mu\text{m}$. 介质层最佳厚度的减少,是因为随着共振频率的蓝移,THz 导模在垂直方向上衰减得更快,在棱镜倏逝波传播深度有限且一定的情况下需要更小的间隙来满足耦合条件.通过线性拟合可以得到待测物质为氮气时,折射率灵敏度高达 $13.42 \text{ THz}/\text{RIU}$, FOM 值为 167.70 RIU^{-1} ;而待测物质为汽油、乙醇和液态石蜡时,折射率灵敏度为 $3.64 \text{ THz}/\text{RIU}$, FOM 值为 145.50 RIU^{-1} .从图 7 仿真结果可以清楚看到,

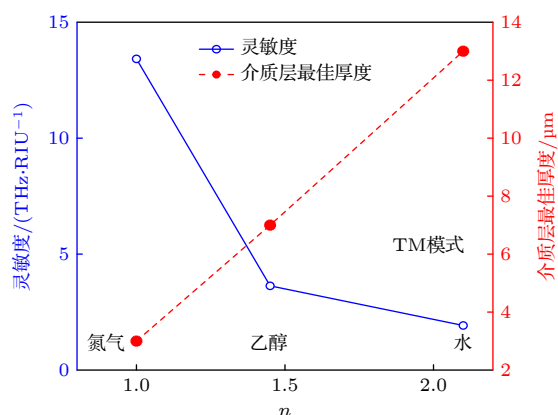


图 7 TM 模式下,不同待测物对应的导模共振结构灵敏度及介质层最佳厚度

Fig. 7. Sensitivity and optimum thicknesses of dielectric layers of the waveguide resonance structure for different analyses in TM mode.

待测物质的折射率 n 对探测的灵敏度和精度有着很大的影响.随着待测物质折射率 n 的减小,该结构的灵敏度会逐渐提高,这是因为小折射率的物质会引起等效折射率更大的变化.但总的来说,导模共振结构对折射率为 1—2.3 范围内的待测物质均保持着高折射率灵敏度和高探测精度的特性.

3.2.2 对生物小分子的探测

除了上述常规应用外,利用多孔金膜富集小分子的能力还能对液体中低浓度的生物小分子进行探测,低浓度的生物小分子意味着它的引入对待测溶液折射率引起的变化很小,使用原有的 THz-SPR 传感器无法对其进行探测.而本文提出的多孔金膜因其孔隙具有富集生物小分子的能力,改变了填充物的比例,即:吸附生物小分子的体积分数 f_c 不再等于 0,因此多孔金膜的等效折射率会发生变化而引起共振频率的移动,最终实现对低浓度生物小分子的探测.以酪氨酸为例进行研究,酪氨酸是人体必需的氨基酸之一,且易溶于水和乙醇,在 THz 波段下其折射率为 1.507^[38].分别使用 TM 和 TE 模式对吸附体积分数 $f_c = 0, 0.05, 0.10, 0.15$ 和 0.20 的酪氨酸进行仿真,得到的共振曲线如图 8(a) 和图 8(b) 所示.从图 8(a) 和图 8(b) 可清楚地看到,随着吸附小分子体积分数的增大,共振频率发生蓝移,通过线性拟合可以得到如图 8(c) 所示的体积分数 f_c -共振频率 f_r 的关系.在 TM 模式下,导模共振结构灵敏度为 $0.81 \text{ THz}/\text{单位体积分数}$,而在 TE 模式下,该结构灵敏度为 $1.18 \text{ THz}/\text{单位体积分数}$,从图 8(c) 可以明显看出,TE 模式较 TM 模式在探测低浓度酪氨酸小分子方面具有更高的灵敏度.与探测纯物质时线性拟合得到的负斜率不同,探测酪氨酸时拟合得到的正斜率是因为酪氨酸的折射率低于水的折射率,当多孔金吸附酪氨酸之后,等效折射率 n_m 会下降,所以会导致共振频率蓝移.研究结果验证了本文引入的多孔金膜可以对低浓度生物小分子进行检测的猜想,并且具有较高的探测灵敏度.此外,利用该导模共振结构实时检测和原位探测的特点,可以对生物小分子的富集过程和分子间的反应进行探测,这使得该结构在生化检测方面有着巨大的应用潜力.

表 1 总结了本文提出的多孔金 THz 导模共振传感结构与不同亚波长金属周期结构 THz 传感结构在结构尺寸和性能参数方面的对比结果,可以看

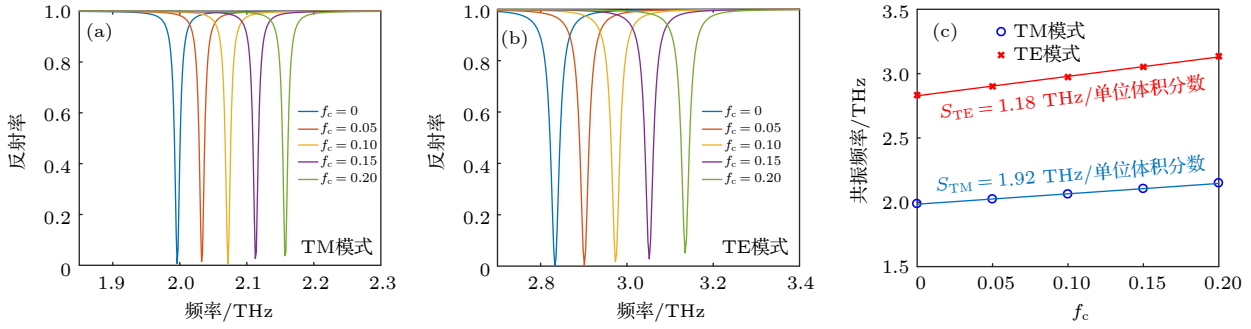


图 8 (a) TM 模式下, 在不同体积分数 (f_c)酪氨酸情况下的频率-反射率曲线; (b) TE 模式下, 在不同体积分数 (f_c)酪氨酸情况下的频率-反射率曲线; (c) TM 和 TE 情况下, 在不同体积分数 (f_c)酪氨酸情况下, 体积分数 (f_c)与共振频率 (f_r)的线性拟合图

Fig. 8. (a) Simulated reflectivity spectra for tyrosine in TM mode at different volume fractions (f_c); (b) simulated reflectivity spectra for tyrosine in TE mode at different volume fractions (f_c); (c) volume fraction-resonance frequency linear fitting curve for tyrosine in TM and TE mode at different volume fractions (f_c).

出本文中提到的基于多孔金/介质双层膜结构的导模共振结构不仅在尺寸上较亚波长金属周期结构 [26,27,37,39] 小很多, 更便于集成, 还对周围折射率环境变化更为敏感, 即具有高灵敏度的特性. 该结构的高灵敏度要归功于多孔金膜的多孔结构及其大孔隙率, 这使得待测物质能够填充到多孔金膜孔隙之中, 在此基础上, 利用多孔结构富集小分子的能力, 能够充分利用场增强效应来提高检测的精度和灵敏度, 这在检测溶液中低浓度生物小分子方面具有很大的应用潜力. 此外, 本文所提出的导模共振结构还解决了参考文献 [39] 中折射率探测范围小的缺点, 从前文的仿真结果可知, 该结构对折射率在 1—2.3 范围内的物质均保持着较高的检测灵敏度和探测精度. 同时, 待测物折射率 n 在一定范围内的变化不会引起反射频谱 FWHM 较大的展宽, 可以精确得到共振频率的变化, 无需再引入相位变化. 为了简化仿真过程, 本文的所有结果均忽略了待测物对 THz 波的吸收作用, 实际情况下, 对具有吸收 THz 波特性的待测物质进行探测时得到的结

果会受到较大的影响, 在本文中不详细讨论该部分内容.

4 结 论

本文首次提出了基于棱镜耦合并在非结构化多孔金膜表面激发 THz 导模的传感结构. 通过棱镜产生倏逝波来满足波矢匹配条件, 引入多孔金膜代替原有的亚波长周期金属结构, 多孔金膜不仅可以支持 THz 导模传播, 还可以填充待测物质, 充分利用局域场增强效应对物质进行探测. 研究发现, 棱镜和多孔金膜之间的介质层厚度和折射率对导模共振结构的性能有很大的影响, 在折射率固定的情况下, 存在最佳的介质层厚度, 即在该厚度下 THz 波耦合到 THz 导模的效率最高. 同时该结构具有宽光谱可调谐的特点, 通过改变介质层折射率可以选择需要的工作波段. 在此基础上, 对不同折射率的物质进行了研究, 发现该结构对折射率在 1—2.3 范围内的物质均保持着高折射率灵敏度和高探测精度的特性. 并且利用多孔金膜比表面积大的特点, 在孔隙中富集小分子, 通过改变多孔金膜的等效折射率来对溶液中低浓度生物小分子进行探测. 除此之外, 太赫兹导模存在 TE 和 TM 两种模式, 因为 TE 导模透出多孔金膜的消逝场比 TM 导模弱, 所以 TM 模式对纯物质的探测更加灵敏, 而 TE 模式在探测低浓度小分子时更加占优, 这不仅拓宽了探测物质的种类, 还大大增加了探测的准确性. 总的来说, 本文引入的多孔金膜打破了传统太赫兹结构材料种类的束缚, 不仅可以待测物填充到孔隙中, 还能对生物小分子进行吸附, 增大待测物与 THz 导模场的作用范围, 从而提高了

表 1 各类基于金膜的太赫兹传感结构尺寸和性能参数比较

Table 1. Au-based terahertz sensing structure dimensions and performance parameters.

结构名称	纵向尺寸(介质层+金膜)/ μm	最高灵敏度/(THz·RIU ⁻¹)
多孔金太赫兹导模共振生化传感结构	~20—40	13.42
基模SSPP传感结构 ^[37]	~100—200	0.47
高阶模SSPP传感结构 ^[39]	~250—1000	2.27
相位跳变型SSPP传感结构 ^[27]	~55—150	0.411

检测的灵敏度和精度,这使得该导模共振结构在气体和液体检测领域有着巨大的应用前景.

参考文献

- [1] Walther M, Plochocka P, Fischer B, Helm H, Jepsen P U 2002 *Biopolymers* **67** 310
- [2] He M, Azad A K, Ye S, Zhang W 2006 *Opt. Commun.* **259** 389
- [3] Siegel P H 2004 *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* **52** 2438
- [4] Jepsen P U, Cooke D G, Koch M 2011 *Laser Photonics Rev.* **5** 124
- [5] Federici J F, Schulkin B, Huang F, Gary D, Barat R, Oliveira F, Zimdars D 2005 *Semicond. Sci. Technol.* **20** pS266
- [6] Zhang L, Fu Q Y, Tan Y Y, Li X M, Deng Y H, Zhou Z K, Zhou B, Xia H Q, Chen H J, Qiu C W, Zhou J H 2021 *Nano Lett.* **21** 2681
- [7] Zhao Q, Zhou W J, Deng Y H, Zheng Y Q, Shi Z H, Ang L K, Zhou Z K, Wu L 2022 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **55** 203002
- [8] Otto A 1968 *Z. Phys. A: Hadrons Nucl.* **216** 398
- [9] Kretschm E, Raether H 1968 *Z. Naturforsch. Part A-Astrophysik Physik Und Physikalische Chemie* **A23** 2135
- [10] Maier S A, Atwater H A 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 011101
- [11] Chochol J, Postava K, Cada M, Pistora J 2017 *Sci. Rep.* **7** 13117
- [12] Sugimoto H, Tabata H 2020 *45th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz) Electr Network*, November 8–13, 2020 p1
- [13] Gan C H 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 111609
- [14] Chen X, Lindley-Hatcher H, Stantchev R I, Wang J, Li K, Serrano A H, Taylor Z D, Castro-Camus E, Pickwell-MacPherson E 2022 *Chem. Phys. Rev.* **3** 011311
- [15] Garcia-Vidal F J, Martin-Moreno L, Pendry J B 2005 *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **7** S97
- [16] Pendry J B, Martin-Moreno L, Garcia-Vidal F J 2004 *Science* **305** 847
- [17] Miyamaru F, Hayashi S, Otani C, Kawase K, Ogawa Y, Yoshida H, Kato E 2006 *Opt. Lett.* **31** 1118
- [18] Yoshida H, Ogawa Y, Kawai Y, Hayashi S, Hayashi A, Otani C, Kato E, Miyamaru F, Kawase K 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 253901
- [19] Xie L J, Gao W L, Shu J, Ying Y B, Kono J C 2015 *Sci. Rep.* **5** 8671
- [20] Hasebe T, Yamada Y, Tabata H 2011 *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **414** 192
- [21] Hasebe T, Kawabe S, Matsui H, Tabata H 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 094702
- [22] Tian Z, Han J G, Lu X C, Gu J Q, Xing Q R, Zhang W L 2009 *Chem. Phys. Lett.* **475** 132
- [23] He M X, Li J Y, Liu G L, Han J G, Tian Z, Gu J Q, Chen T, Qin R 2013 *Appl. Opt.* **52** 824
- [24] Liu G L, He M X, Tian Z, Li J Y, Liu J Z 2013 *Appl. Opt.* **52** 5695
- [25] Peter H, Siegel 2002 *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* **50** 910
- [26] Ng B H, Hanham S M, Wu J F, Fernandez-Dominguez A I, Klein N, Liew Y F, Breese M B H, Hong M H, Maier S A 2014 *ACS Photonics* **1** 1059
- [27] Huang Y, Zhong S, Shi T, Shen Y C, Cui D 2020 *Nanophotonics* **9** 3011
- [28] O'Hara J F, Withayachumnankul W, Al-Naib I 2012 *J. Infrared Millimeter Terahertz Waves* **33** 245
- [29] Saxler J, Rivas J G, Janke C, Pellemans H P M, Bolivar P H, Kurz H 2004 *Phys. Rev. B* **69** 155427
- [30] Gong M, Jeon T I, Grischkowsky D 2009 *Opt. Express* **17** 17088
- [31] Zhang Z, Lu D F, Qi Z M 2013 *Acta Phys. Chim. Sin.* **29** 867
- [32] Qi Z M, Honma I, Zhou H 2006 *Anal. Chem.* **78** 1034
- [33] Ordal M A, Long L L, Bell R J, Bell S E, Bell R R, Alexander R W, Ward C A 1983 *Appl. Opt.* **22** 1099
- [34] Xu Y W, Wu Z X, Zhang L J, Lu H J, Yang P Y, Webley P A, Zhao D Y 2009 *Anal. Chem.* **81** 503
- [35] Chen Q, Min L, Hammershoj P, Zhou D, Han Y, Bo W L, Yan C G, Han B H 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 6084
- [36] Liu P K, Huang T J 2020 *J. Infrared Millimeter Waves* **39** 169
- [37] Ng B H, Wu J F, Hanham S M, Fernandez-Dominguez A I, Klein N, Liew Y F, Breese M B H, Hong M H, Maier S A 2013 *Adv. Opt. Mater.* **1** 543
- [38] 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]
- [39] Yao H Z, Zhong S C 2014 *Opt. Express* **22** 25149

Performance simulation of terahertz waveguide resonance biochemical sensor based on nanoporous gold films*

Yang Ze-Hao¹⁾²⁾ Liu Zi-Wei¹⁾²⁾ Yang Bo¹⁾²⁾ Zhang Cheng-Long¹⁾
Cai Chen¹⁾ Qi Zhi-Mei^{1)2)†}

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*)

(Received 17 April 2022; revised manuscript received 28 May 2022)

Abstract

A highly sensitive terahertz (THz) waveguide resonance biochemical sensor is designed and simulated. The sensor consists of a silicon prism, a dielectric layer and a nanoporous gold film. The nanoporous gold film acts as both a THz waveguiding layer and a biochemical molecular enrichment layer, which can enhance the interaction between the THz waveguide mode and the adsorbed biochemical molecules, consequently improving the sensor's sensitivity. When the THz transverse electric (TE) or transverse magnetic (TM) modes are excited by the prism-coupling method, the THz absorption of the nanoporous gold film results in the sharp resonance dips in the THz reflection spectrum. The resonance frequencies of the THz waveguide modes and the sensitivity to either liquid refractive index (RI) or adsorbed molecules can be determined with the measured reflection spectra, and the sensor's sensitivity and its figure of merit (FOM) can be improved by adjusting the thickness and RI of the dielectric layer. The simulation results at 45° incidence angle indicate that the resonance frequencies of the TE and TM modes of the sensor linearly change with increasing either liquid RI or the amount of adsorbed molecules, and the RI sensitivity and the FOM with the TM mode are 13.42 THz/RIU and 167.70/RIU, respectively. Compared with the TM mode, the TE mode has a lower sensitivity to liquid RI but a high sensitivity to adsorbed molecules. The reason for these differences is that with the TE mode the evanescent field penetrating out of the nanoporous gold film is weaker than that with the TM mode.

Keywords: terahertz, nanoporous gold film, biochemical sensing, high sensitivity

PACS: 87.50.U-, 78.67.Rb, 87.85.fk, 07.07.Df

DOI: 10.7498/aps.71.20220722

* 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, 61931018, 61871365).

† Corresponding author. E-mail: zhimei-qi@mail.ie.ac.cn



基于多孔金膜的太赫兹导模共振生化传感特性仿真

杨泽浩 刘紫威 杨博 张成龙 蔡宸 祁志美

Performance simulation of terahertz waveguide resonance biochemical sensor based on nanoporous gold films

Yang Ze-Hao Liu Zi-Wei Yang Bo Zhang Cheng-Long Cai Chen Qi Zhi-Mei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 218701 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220722

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220722>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于向日葵型圆形光子晶体的高灵敏度太赫兹折射率传感器

High sensitivity terahertz refractive index sensor based on sunflower-shaped circular photonic crystal

物理学报. 2019, 68(20): 207801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191024>

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

Research progress of metamaterials powered advanced terahertz biochemical sensing detection techniques

物理学报. 2021, 70(24): 247802 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211752>

双频带太赫兹超材料吸波体传感器传感特性

Sensing characteristics of dual band terahertz metamaterial absorber sensor

物理学报. 2021, 70(16): 168101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210062>

基于双开口金属环的太赫兹超材料吸波体传感器

Double-opening metal ring based terahertz metamaterial absorber sensor

物理学报. 2022, 71(10): 108701 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212303>

太赫兹波段电磁超材料吸波器折射率传感特性

Refractive index sensing characteristics of electromagnetic metamaterial absorber in terahertz band

物理学报. 2021, 70(3): 038102 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201054>

基于流体模型的碳纳米管电离式传感器的结构优化方法

Structure optimization of carbon nanotube ionization sensor based on fluid model

物理学报. 2021, 70(9): 090701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201828>