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，北京 100049）

摘 要

本文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 导模与生化分子的相互作用，从而提高探测灵敏度。当 THz 导模由棱镜全反射方法激励后，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待测物折射率和生化分子吸附的灵敏度。仿真结果指出上述 THz 导模共振结构对折射率在1–2.3范围内的待测物质具有高折射率灵敏度，通过优化介质膜的厚度和折射率，可显著提高该结构的耦合效率和品质因数。在多孔金膜孔内填充物为氮气情况下，折射率灵敏度可高达13.42 THZ/RIU，品质因数也高达167.70 RIU^{-1}。此外，多孔金膜吸附小分子的特性使得该结构中的 TE 和 TM 导模均能对低浓度生化小分子进行探测，与同类传感器相比，在灵敏度与探测下限两个指标上具有明显优势，显示出良好的应用潜力。

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

基金：国家重点研发计划（批准号：2021YFB3200100）、国家自然科学基金(批准号：62121003, 61931018, 61871365）资助的课题.

† 通讯作者.E-mail: zhimei-qi@mail.ie.ac.cn

第一作者.E-mail: 2361169376@qq.com

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

录用稿件，非最终出版稿

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 THz～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 传感技术还未得到广泛的应用，这主要受限于THz源和探测器的发展，因此难以实现传感系统的高灵敏度检测。随着等离子技术的发展，科研人员已经在很多系统中实现了等离子与激子之间的强耦合，例如：局域表面等离激元（Localized surface plasmons，LSPs）、表面等离极化激元（Surface plasmon polaritons，SPPs）、混合等离子体系统（Hybrid plasmonic systems）和量子发射器（Quantum emitters，QEs）等，利用该效应可以增强光与物质间的相互作用，并被广泛应用于生化检测等领域[6, 7]。为了解决太赫兹传感系统灵敏度低的问题，科学家利用类似于可见光波段表面等离子体共振（Surface Plasmon Resonance，SPR）的方法引入强束缚表面电磁场来增强光与待测物质间的相互作用[8-10]，利用其对周围介电环境敏感的特性来实现对介电常数微小变化的探测。

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，这就导致了THz表面等离子体波在金属-介质界面处束缚能力较弱，其场增强效应

录用稿件，非最终出版稿

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激元（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，Binghao Ng 等人[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，Yi Huang 等人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[27]。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 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 波段下激发多孔金导模。与传统的平行板波导（Parallel-plate waveguide，PPWG）不同[28]，

本组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

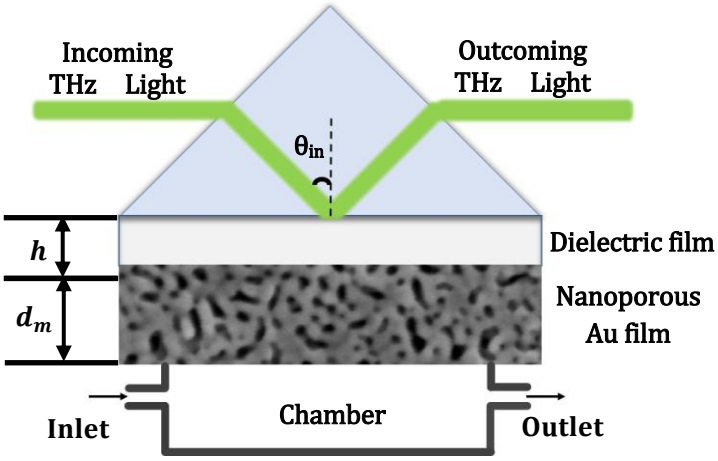
录用稿件，非最终出版稿

而提高了传感器的灵敏度。本文首先介绍了多孔金 THz 导模传感结构和原理，分析了介质层最佳厚度及其折射率对 THz 波到多孔金导模耦合效率的影响。在此基础上，研究了传感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　多孔金导模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 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_{in} 在满足全反射条件（$\theta_{in} \geq \theta_c = \arcsin(n_1/n_2)$）时，高折射率硅棱镜-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。



录用稿件，非最终出版稿

图 1 THz 多孔金导模生化传感结构示意图

Fig.1. Schematic diagram of the THz nanoporous gold waveguided-mode 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 $50\sim100$ 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：$\varepsilon_x=\varepsilon_y=\varepsilon_z=\varepsilon_m$，$\varepsilon_m$ 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，我们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]我们可以得到其等效折射率 n_m 的表达式：

$$f_a\frac{n_a^2-n_m^2}{n_a^2+2n_m^2}+f_b\frac{n_b^2-n_m^2}{n_b^2+2n_m^2}+f_c\frac{n_c^2-n_m^2}{n_c^2+2n_m^2}=0 \tag{1}$$

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：

$$\varepsilon_{\mathrm{r}}=1-\frac{\omega_{\mathrm{p}}^2}{\omega^2+\omega_\tau^2} \tag{2}$$

$$\varepsilon_i=\frac{\omega_{\mathrm{p}}^2\omega_\tau}{\omega^3+\omega\omega_\tau^2} \tag{3}$$

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，$\omega_p=1.367\times10^{16}$ rad/s，$\omega_\tau=4.072\times10^{13}$ 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传感结构的性能，我们通过灵敏度和品质因

录用稿件，非最终出版稿

数（Figure of Merit，FOM）这两个参数来对其进行量化分析：

(ⅰ)频率检测型 THz 多孔金导模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_{ana})或小分子体积分数改变量(δf_c)的比值来定义：

$$S_n = \frac{\delta f_r}{\delta n_{ana}}，或 S_n = \frac{\delta f_r}{\delta f_c} \tag{4}$$

(ⅱ)FOM 可以用于对传感器综合性能的评判，其定义为传感器灵敏度S_n与半高峰宽（Full Width at Half Maximum，FWHM）的比值，即：

$$\mathrm{FOM} = \frac{S_n}{\mathrm{FWHM}} \tag{5}$$

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 和反射率曲线的性质有着很大的影响，其实部决定了 f_r 的移动，而虚部会影响反射率曲线的 FWHM。由公式(4)(5)可知，频移和 FWHM 影响着传感结构探测的灵敏度和 FOM，这两个参数直接决定着传感结构的探测性能。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，我们可以得到不同孔隙率的多孔金膜。由 Bruggeman 公式计算可得不同孔隙率情况下，多孔金介电常数 ε_{pg} 实部和虚部随频率的变化情况，如图 2 所示。从图中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，因此本文的模拟均以孔隙率 p=0.7 为前提进行研究。

录用稿件，非最终出版稿

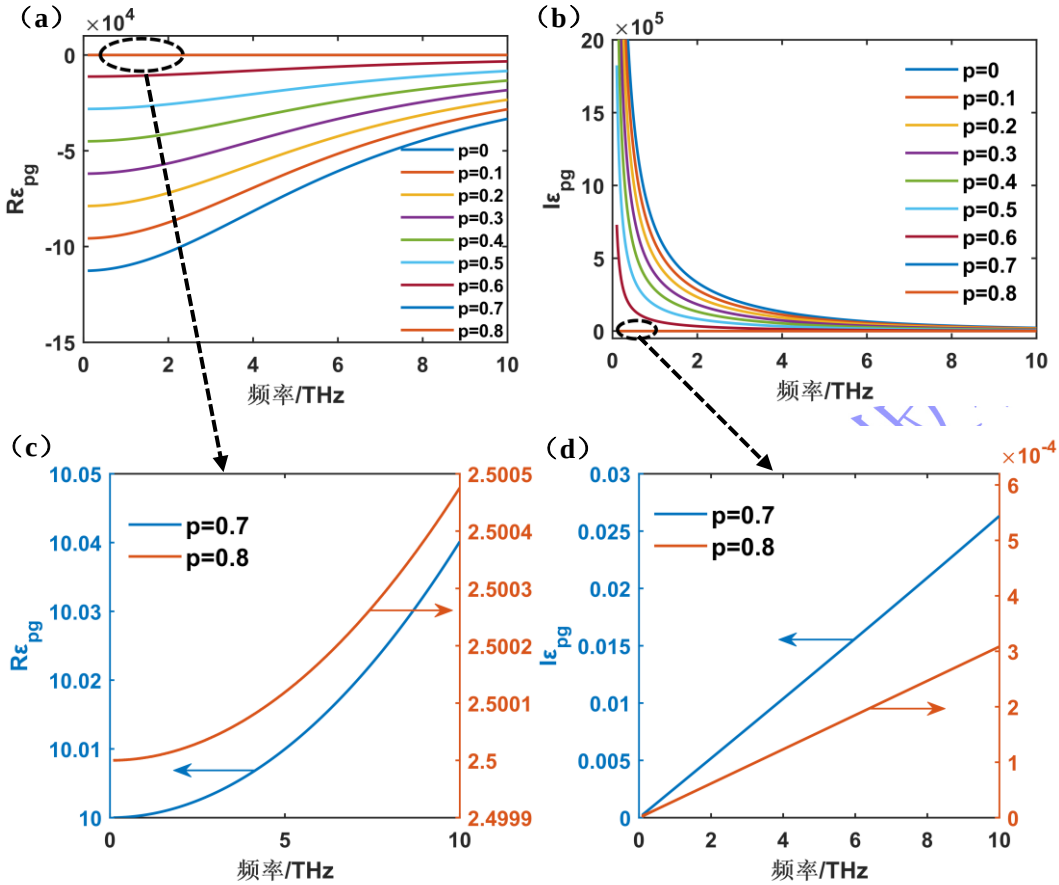


图 2 （a）不同孔隙率情况下，多孔金介电常数 ε_{pg} 实部随频率的变化；（b）不同孔隙率情况下，多孔金介电常数 ε_{pg} 虚部随频率的变化；（c）孔隙率为 0.7 和 0.8 时，多孔金介电常数 ε_{pg} 实部随频率的变化；（d）孔隙率为 0.7 和 0.8 时，多孔金介电常数 ε_{pg} 虚部随频率的变化

Fig.2. (a) Variation of Real part of ε_{pg} as a function of frequency for different porosity; (b)Variation of Imaginary part of ε_{pg} as a function of frequency for different porosity; (c) Variation of Real part of ε_{pg} as a function of frequency for different porosity p=0.7 and 0.8; (d) Variation of Imaginary part of ε_{pg} as a function of frequency for different porosity p=0.7 and 0.8

在此基础上结合上一节推导的等效介质近似，我们可以使用菲涅尔公式对多孔金膜界面上传播的表面模式进行分析。菲涅尔公式给出了入射波、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。

2

(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：

$$r_{TM} = \frac{n_2 \cos\theta_1 - n_1 \cos\theta_2}{n_2 \cos\theta_1 + n_1 \cos\theta_2} \tag{6}$$

$$t_{TM}=\frac{2n_2\cos\theta_1}{n_2\cos\theta_1+n_1\cos\theta_2} \tag{7}$$

(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：

$$r_{TE}=\frac{n_1\cos\theta_1-n_2\cos\theta_2}{n_1\cos\theta_1+n_2\cos\theta_2} \tag{8}$$

$$t_{TE}=\frac{2n_1\cos\theta_1}{n_1\cos\theta_1+n_2\cos\theta_2} \tag{9}$$

两层介质的反射率为：

$$R=rr^*=|r|^2 \tag{10}$$

两层介质的透射率为：

$$T=\frac{n_2cos\theta_2}{n_1cos\theta_1}|t|^2 \tag{11}$$

如图 1 所示，该传感器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：

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

式中，

$$r_{234}=\frac{r_{23}+r_{34}e^{i2\alpha_3d_3}}{1+r_{23}r_{34}e^{i2\alpha_3d_3}} \tag{13}$$

$$\alpha_i=(k_0^2\varepsilon_i-\beta^2)^{1/2},\ \ i=1,2,3 \tag{14}$$

$$\beta=k_0\sqrt{\varepsilon_1}\sin\varphi_1 \tag{15}$$

r_{12}、r_{23} 和 r_{34} 分别为棱镜-介质层、介质层-多孔金膜和多孔金膜-待测物界面的反射系数，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：

$$R=|r_{1234}|^2=\left|\frac{r_{12}+r_{234}e^{i2\alpha_2d_2}}{1+r_{12}r_{234}e^{i2\alpha_2d_2}}\right|^2 \tag{16}$$

基于菲涅尔公式计算得到该模型 TM 偏振光的反射率曲线如图 3(a)所示，可

录用稿件，非最终出版稿

以清楚的看到，反射率最小值出现在频率为1.996 THz 的位置。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 节的模拟均以 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 $h=13\ \mu m$，多孔金膜厚度 $d_m=10\ \mu m$。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公式（1）求得，从而模拟得到如图 3(b)中所示的电场分布。可以清楚的看到，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多孔金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。

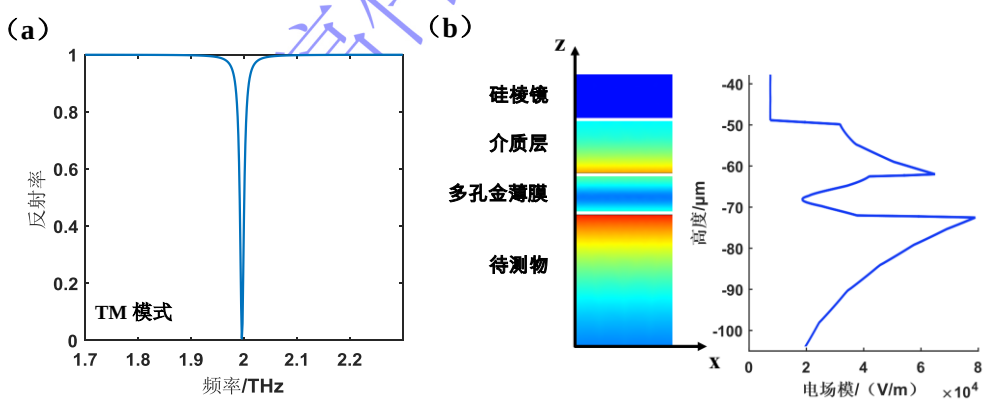


图 3 TM 模式下，（a）在介质层折射率 $n_d=1$，厚度 $h=13\ \mu m$，多孔金孔隙率为 0.7 且厚度 $d_m=10\ \mu m$ 时，频率-反射率曲线；（b）在介质层折射率 $n_d=1$，厚度 $h=13\ \mu m$，多孔金孔隙率为 0.7 且厚度 $d_m=10\ \mu m$ 时，该结构在频率为 1.996THz 情况下的电场强度二维分布

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

1996THz,for a dielectric layer with refractive index $n_d = 1$, thickness $h = 13\ \mu m$, nanoporous gold film with porosity of 0.7 and thickness $h = 13\ \mu m$

3 多孔金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

通过反射率曲线我们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 波到多孔金导模的耦合效率。为了进一步提高传感结构的精度和准确性，本小节将对介质层厚度 h 及折射率 n_d 对耦合效率的影响进行深入的研究。在第 2 小节的基础上，本小组首先对介质层的厚度进行了研究，得到不同厚度的反射率谱线，如图 4（a）所示。从图中我们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} 来使得倏逝波到多孔金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。这是因为反射率的最小值可以看作是由棱镜-介质层反射波与多孔金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。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不再明显。图 4（a）下方的插图(自左向右)分别是介质层厚度为 $9\ \mu m$、$13\ \mu m$ 和 $17\ \mu m$ 情况下的能量密度均值，可以明显观察到，在最佳厚度 $13\ \mu m$ 的情况下，能量几乎全部束缚在多孔金膜之中，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多孔金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，倏逝波则无法到达多孔金导模场的范围，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

录用稿件，非最终出版稿

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，使得倏逝波模场与多孔金导模场的耦合效率最高。为了进一步确定介质层厚度对传感器灵敏度和精度的影响，本小组分别对不同介质层厚度（厚度 h 范围为 5-21 μm）的传感结构进行了模拟，得到如图 4（b）所示的介质层厚度对传感器灵敏度和精度的影响。可以清楚地看到，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，对传感器探测灵敏度的影响不大。但是介质层厚度会对传感结构的 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，为了提高倏逝波到多孔金导模的耦合效率和传感器精度，在最佳厚度 h_{opt} 条件下进行探测是很有必要的。

非最终出版稿

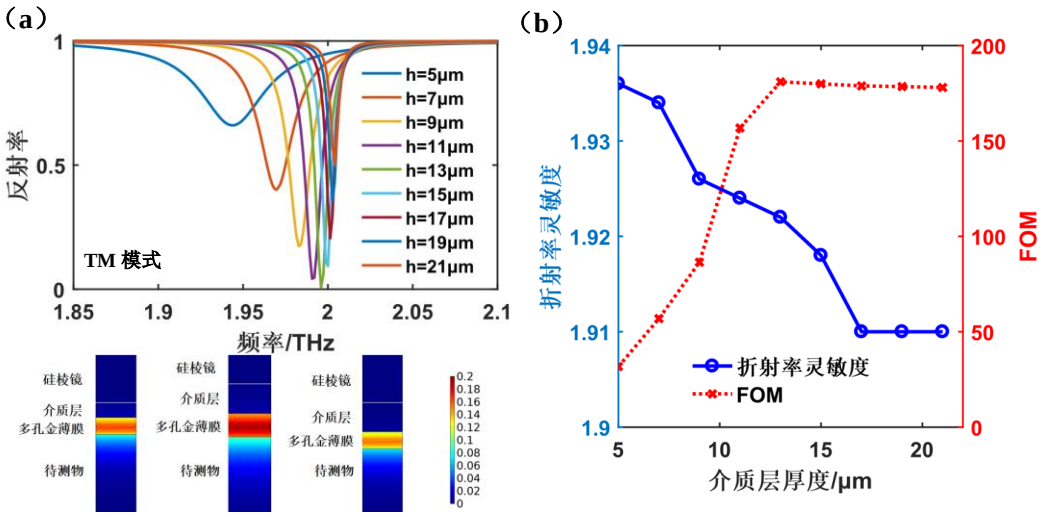


图 4 TM 模式下，在介质层为空气（$n_d=1$）条件下，（a）不同介质层厚度 h 条件下的频率-反射率曲线；下方的三张插图(自左向右)分别是介质层厚度为 9 μm 、13 μm 和 17 μm 情况下的能量密度均值；（b）不同介质层厚度 *h* 条件下折射率灵敏度和 FOM 的变化

Fig.4.In TM mode, $n_d=1$, (a) Frequency-reflectivity curves for different dielectric layer thicknesses *h*; The three insets (from left to right) show the time-average energy density distribution at *h* = 9、13、17 μm , respectively; (b) Variation of refractive index sensitivity and FOM for different dielectric layer thicknesses *h*

除了介质层的厚度，其折射率 n_d 也是影响传感器灵敏度和精确度的重要因素之一，我们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 的情况进行模拟，得到如图 5(a)所示的反射率曲线。图中可以清楚的看到随着 n_d 的增大，共振频率会发生红移，因此我们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，反射率曲线的最小值也会随之增加，我们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。可以清楚的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。这是因为耦合效率是由棱镜全反射产生的倏逝波扩散深度 $L_1=\lambda/(2\sqrt{\varepsilon_p \sin^2\theta_{in}-\varepsilon_d})$ 和多孔金导模的传播深度 $L_2=\lambda/(2\pi\sqrt{k_{Au}^2/\varepsilon_d k_0^2-\varepsilon_d})$ 共同决定的，其中棱镜的介电常数 $\varepsilon_p=n_p^2$，介质层介电常数 $\varepsilon_d=n_d^2$。从 L_1 和 L_2 的公式可知，随着 ε_d 的增加，L_1+L_2 也会逐渐增大，所以当介质层折射率 n_d 增大时，需要更大的介质层厚度来满足倏逝波耦合到多孔金 THz 导模的条件。为了进一步分析介质层折射率对传感结构灵敏度和 FOM 的影响，本小组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)所示的折射率对传感器灵敏度和 FOM 的影响。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 会随着折射率的增大而明显变小，严重影响了探测精度。为了验证传感器需要工作在最佳介质层厚度条件下的必要性，我们又在各自最佳介质层厚度情况下进行模拟，发现传感器的 FOM 有了非常明显的提升，更有利于传感器的工作。

录用稿件，非最终出版稿

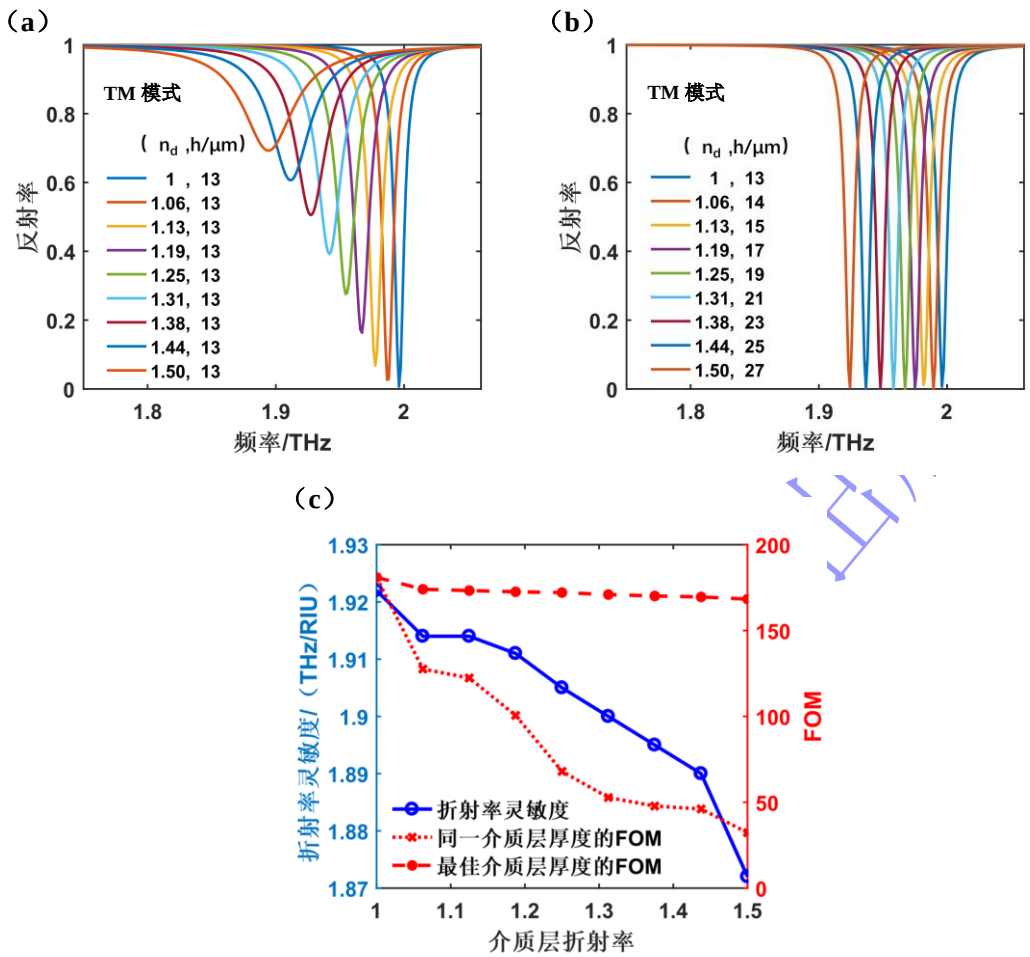


图 5 TM 模式下，(a)在介质层厚度 $h=13\ \mu m$ 条件下，不同介质层折射率 n_d 的共振频率-反射率曲线；(b)不同介质层折射率 n_d 均在各自最佳介质层厚度情况下的共振频率-反射率曲线；(c)在介质层厚度 $h=13\ \mu m$，不同介质层折射率 n_d 条件下，折射率灵敏度和 FOM 的变化及各自最佳介质层厚度情况下的 FOM

Fig.5.In TM mode, (a) Simulated reflectivity spectra for the same dielectric layer thicknesses h=13μm and different dielectric layer refractive indices n_d ;(b) Simulated reflectivity spectra for the optimun dielectric layer thicknesses h_{opt} and 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 $h=13\ \mu m$ and for the respective optimum dielectric layer thickness h_{opt} ， respectively

我们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，会引起倏逝波到多孔金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。

3.2 待测物质与传感结构灵敏度的关系

3.2.1 待测物质折射率与灵敏度的关系

在前文中，我们通过模拟证明了本文提出的结构可以支持多孔金表面 THz 导模的传播，并且具有很强的场增强效应，在生化传感领域有很大的应用前景。本节以此为基础，首先研究了待测物为水溶液时，该传感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，我们选取了一些不同折射率的溶液（n_{ana} =2.10、2.15、2.20、2.25、2.30），并且分别使用 TM 和 TE 两种模式来进行模拟，两种模式的反射率曲线如图 6(a、b)所示，可以观察到随着待测物折射率的变化，共振频率产生了明显的红移，说明该结构产生的多孔金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_{ana} 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。为了获得传感结构的灵敏度，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，该传感结构的灵敏度高达 1.92 THz/RIU，同时 FOM 值也高达180.98 RIU^{-1}；而在 TE 模式下，该传感结构的灵敏度为1.25 THz/RIU，同时 FOM 值为56.82 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 中可以明显观察到 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。

录用稿件，非最终出版稿

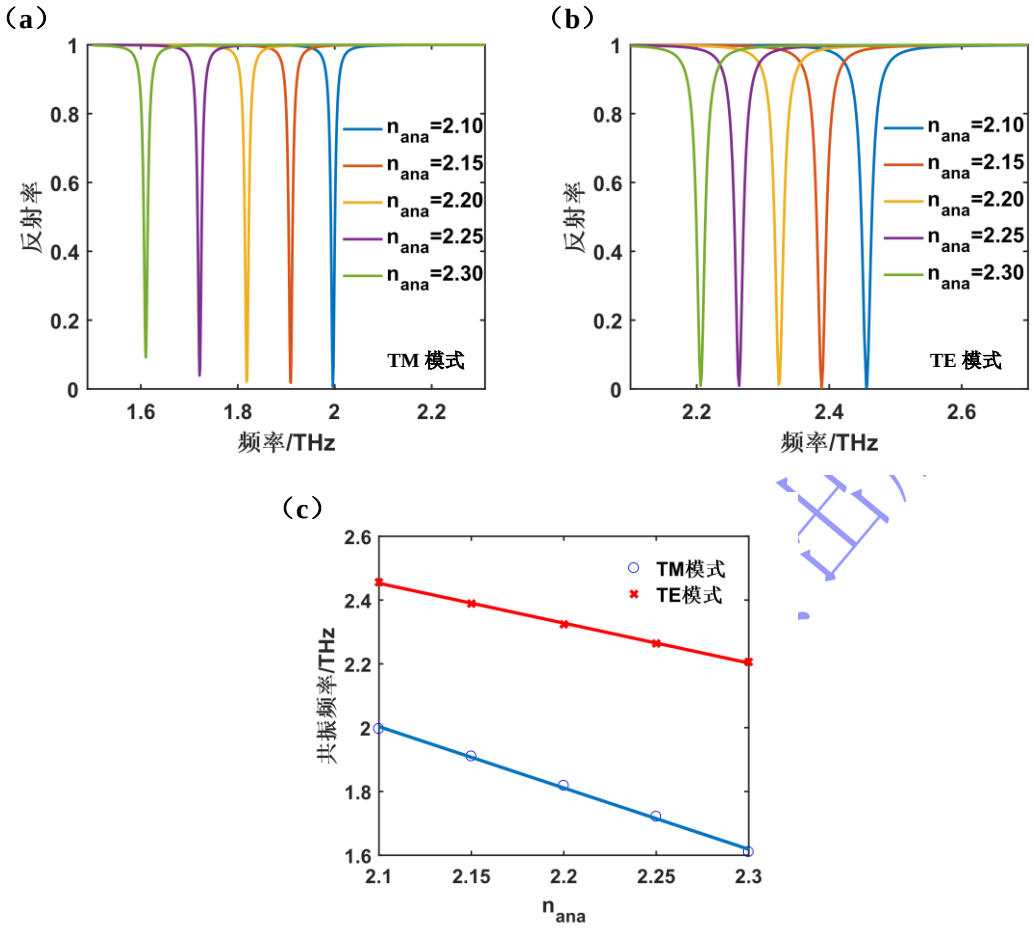


图 6 待测物为不同折射率溶液情况下，(a)TM 模式下，共振频率-反射率曲线；(b)TE 模式下，共振频率-反射率曲线和(c) 在 TM 和 TE 模式下，反射率-共振频率的线性拟合曲线

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) Reflectance-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。我们使用该传感结构模型对氮气($n=1$)、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 6.834THz（氮气，$n=1$），3.476THz（乙醇，$n=1.45$）和 1.996THz（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、乙醇和水的数据）。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_{ana} 发生变化时，介质层最佳厚度也会发生相应的改变。通过模拟研究，我们发现最佳厚度 h_{opt} 会随着待测物折射率 n_{ana} 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 μm；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 μm。介质层最佳厚度的减少，是因为随着共振频率的蓝移，多孔金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 THz/RIU，FOM 值为167.70 RIU^{-1}；而待测物质为汽油、乙醇和液体石蜡时，折射率灵敏度为 3.64 THz/RIU，FOM 值为 145.50 RIU^{-1}。从模拟结果中我们可以清楚看到，待测物质的折射率 n_{ana} 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_{ana} 的减小，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，多孔金膜结构对折射率为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。

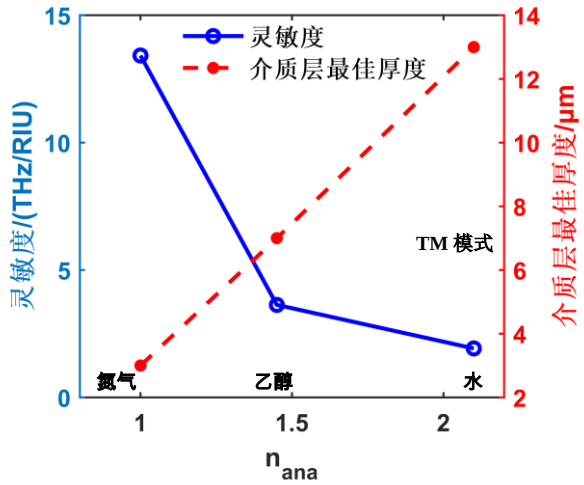


图 7 TM 模式下，不同待测物对应的介质层最佳厚度及其灵敏度

Fig.7. Optimum thicknesses of dielectric layers and their sensitivities for different analyses in TM

录用稿件，非最终出版稿

mode

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物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吸附生物小分子的能力，改变了填充物的比例，即：生物小分子体积分数 f_c 不再等于 0，因此多孔金膜的等效折射率会发生变化从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。我们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 模式对体积分数 $f_c=0$、0.05、0.10、0.15 和 0.20 的酪氨酸进行模拟，得到了如图 8(a、b)所示的共振曲线。从图中可以清楚的看到，随着小分子体积分数 f_c 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，传感器灵敏度为 0.81 THz/单位体积分数，而在 TE 模式下，传感器灵敏度为 1.18 THz/单位体积分数，可以明显看出 TE 模式较 TM 模式在探测低浓度酪氨酸溶液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，利用该传感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。

2

录用稿件，非最终出版稿

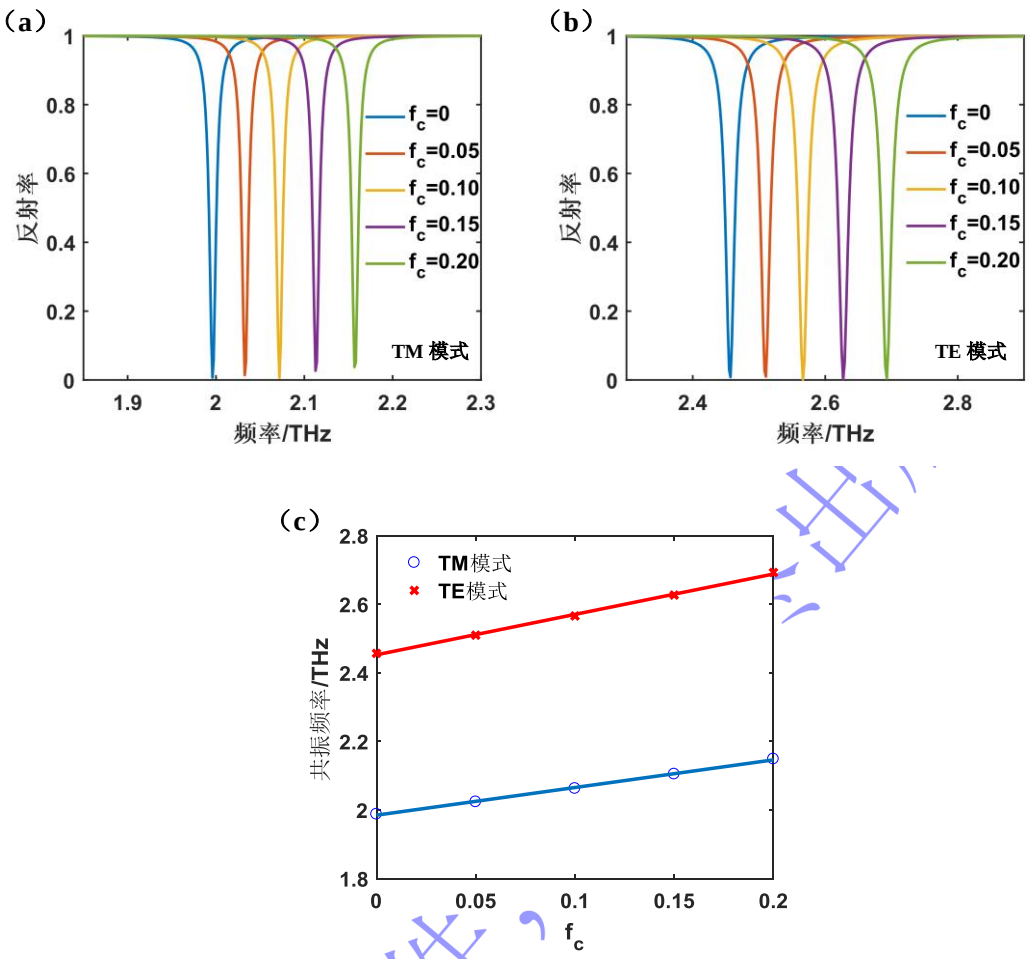


图 8 (a) TM 模式下，酪氨酸在不同体积分数 f_c 情况下的频率-反射率曲线；(b) TE 模式下，酪氨酸在不同体积分数 f_c 情况下的频率-反射率曲线；(c) TM 和 TE 情况下,酪氨酸在不同体积分数 f_c 情况下，体积分数 f_c 与共振频率 f_r 的线性拟合图

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

表 1 中总结了本文提出的多孔金太赫兹导模与不同亚波长金属周期结构太赫兹传感结构尺寸和性能参数的对比结果，可以看出本文中提到的基于多孔金/介质双层膜结构的生化传感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。该传感器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_{ana}在一定范围内的变化不会引起反射率曲线 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。为了简化模拟，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。

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）	最高灵敏度
多孔金太赫兹导模生化传感结构	20－40 μm	13.42 THz/RIU
基模 SSPP 传感结构[37]	约 100－200 μm	0.47 THz/RIU
高阶模 SSPP 传感结构[39]	约 250－1000 μm	2.27 THz/RIU
相位跳变型 SSPP 传感结构[27]	约 55－150 μm	0.411 THz/RIU

4 结　论

本文中，我们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多孔金导模的传感结构。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多孔金导模传播，还可以填充待测物质，充分利用局域场增强效应来对物质进行探测。研究发现，棱镜和

录用稿件，非最终出版稿

多孔金膜之间的介质层厚度和折射率对传感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，即在该厚度下棱镜倏逝波耦合到多孔金导模的效率最高。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我们需要的工作波段。在此基础上，我们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，多孔金太赫兹导模存在 TE 和 TM 两种模式，两者的灵敏度在不同情况下也各有优势，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，不仅可以将待测物填充到孔隙中，还能对生物小分子进行吸附，增大待测物与多孔金导模场的作用范围，从而提高了检测的灵敏度和精度，这使得该传感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 *Optics Communications* **259** 389

[3] Siegel, P. H 2004 *Microwave Theory & Techniques IEEE Transactions on* **52** 2438

[4] Jepsen P U, Cooke D G, Koch M 2011 *Laser & Photonics Reviews* **5** 124

[5] Federici J F, Schulkin B, Huang F, Gary D, Barat R, Oliveira F, Zimdars D 2005 *Semiconductor science and technology* **20** p.S266

[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 Letters* **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 *Journal of Physics D-Applied Physics* **55** 203002

[8] Otto A 1968 *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **216** 398

[9] Kretschm.E, Raether H 1968 *Zeitschrift Fur Naturforschung Part a-Astrophysik Physik Und Physikalische Chemie* **A 23** 2135

[10] Maier S A, Atwater H A 2005 *Journal of Applied Physics* **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*

录用稿件，非最终出版稿

Terahertz Waves (IRMMW-THz), 8-13 Nov. 2020 p1
[13] Gan C H 2012 *Applied Physics Letters* **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 *Chemical Physics Reviews* **3** 011311
[15] Garcia-Vidal F J, Martin-Moreno L, Pendry J B 2005 *Journal of Optics a-Pure and Applied Optics* **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 *Optics Letters* **31** 1118
[18] Yoshida H, Ogawa Y, Kawai Y, Hayashi S, Hayashi A, Otani C, Kato E, Miyamaru F, Kawase K 2007 *Applied Physics Letters* **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 *Biochemical and Biophysical Research Communications* **414** 192
[21] Hasebe T, Kawabe S, Matsui H, Tabata H 2012 *Journal of Applied Physics* **112** 094702
[22] Tian Z, Han J G, Lu X C, Gu J Q, Xing Q R, Zhang W L 2009 *Chemical Physics Letters* **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 *Applied Optics* **52** 824
[24] Liu G L, He M X, Tian Z, Li J Y, Liu J Z 2013 *Applied Optics* **52** 5695
[25] Peter, H., Siegel 2002 *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* **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 *Journal of Infrared Millimeter and Terahertz Waves* **33** 245
[29] Saxler J, Rivas J G, Janke C, Pellemans H P M, Bolivar P H, Kurz H 2004 *Physical Review 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 Physico-Chimica Sinica* **29** 867
[32] Qi Z M, Honma I, Zhou H 2006 *Analytical Chemistry* **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 *Applied Optics* **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 *Analytical Chemistry* **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 *Journal of Infrared and 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 *Advanced Optical Materials* **1** 543
[38] Yue W W, Wang W N, Zhao G Z, Zhang C L, Yan H T 2005 *Acta Physica Sinica* **54** 3094
[39] Yao H Z, Zhong S C 2014 *Opt. Express* **22** 25149

Simulation of terahertz waveguided-mode resonant biochemical sensing characteristics based on

录用稿件，非最终出版稿

nanoporous gold films *

Yang Ze-hao [1) 2)] Liu Zi-wei[1)2)] Yang Bo[1)2)] Zhang Cheng-long[1)] Cai Chen[1)] Qi Zhi-mei[1)2†]

1) (State Key Laboratory of Transducer Technology，Aerospace Information Research Institute,

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

2) (University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract

A highly sensitive terahertz (THz) waveguided-mode resonant biochemical sensing structure has been designed and simulated. The structure consists of a silicon prism, a dielectric film and a nanoporous gold film, which acts as both a THz waveguide layer and a biochemical molecule enrichment layer to enhance the interaction between the THz waveguide mode and the biochemical molecules, thus improving the detection sensitivity. When the THz waveguide mode is excited by the prismatic total reflection method, the absorption of the nanoporous gold film makes the THz reflection spectrum appear sharp resonance absorption peaks, which can determine the resonance frequency of the THz waveguide mode and the sensitivity to the refractive index of the analyte and the enrichment of biochemical molecules. The simulation results indicate that the above THz mode resonance structure has high refractive index sensitivity for substances to be measured in the refractive index range 1-2.3, and that the coupling efficiency and Figure of Merit (FOM) of the structure can be significantly improved by optimising the thickness and refractive index of the dielectric film. In the case of

录用稿件，非最终出版稿

nanoporous gold membranes filled with nitrogen, the refractive index sensitivity can be as high as 13.42 THz/RIU, and the FOM as high as 167.70 RIU^{-1}. In addition, the enrichment of small molecules by the nanoporous gold membrane allows both the TE and TM modes in this structure to detect small biochemical molecules at low concentrations, giving a significant advantage over similar sensors in terms of sensitivity and lower detection limit, showing good potential for application.

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

* Project supported by National Key R&D Program of China (2021YFB3200100) and the National Natural Science Foundation of China (62121003, 61931018, 61871365).

录用稿件，非最终出版稿