太赫兹亚波长人工结构传感应用*

田 震^{1,†} 谷建强¹ 韩家广¹ J.F.O[•] Hara² 张伟力^{1,2} (1 天津大学太赫兹研究中心 天津大学精密仪器与光电子工程学院 天津 300072) (2 俄克拉荷马州立大学电子与计算机工程系 美国俄克拉荷马州静水城 74078)

Sensing applications of terahertz subwavelength artificial structures

TIAN Zhen^{1,†} GU Jian-Qiang¹ HAN Jia-Guang¹ J. F. O' Hara² ZHANG Wei-Li^{1,2} (1 Center for Terahertz Waves, College of Precision Instrument and Optoelectronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

(2 School of Electrical and Computer Engineering, Oklahoma State University, Oklahoma State Stillwater 74078, USA)

摘要 近年来,太赫兹科学技术在快速发展,它在毒品、爆炸物、有毒危险品等 安全检查及反恐怖方面展现出独特的应用前景。常用的自由空间太赫兹时域光谱技术,尽管 具有很多优越性和良好的应用前景,但影响其性能提高和进一步推广应用的一些实际问题仍 然存在,如对光斑尺寸和样品体积、质量要求等。近年来,随着亚波长人工结构(包括超材 料和表面等离子激元器件)的出现,为该问题的解决提供了新的契机。文章综述了作者在太 赫兹亚波长人工结构器件传感应用所开展的一系列研究工作,其中包括薄膜材料传感、不同 标号汽油传感以及同位素传感等,显著地提高了被测物质的探测灵敏度,同时降低了对被测 物质的体积、质量要求,实现了高灵敏、微量物质传感,为太赫兹安全检查及反恐怖应用提 供了技术借鉴。此外,文章还介绍了太赫兹亚波长人工结构传感器件未来的发展前景和面临 的挑战。

关键词 太赫兹,亚波长,人工结构,传感

Abstract Recently, terahertz science and technology has developed rapidly, showing potential applications in security and anti-terrorism involving drugs, explosives, hazardous articles, and so on. Among all the techniques, free space terahertz time domain spectroscopy exhibits excellent potential, but certain critical problems need to be solved, such as terahertz spot size and sample volume. Fortunately, the appearance of subwavelength artificial structures including metamaterials and surface plasmon devices offer new possibilities. This paper reviews our research work on terahertz subwavelength artificial structures for sensing applications, including thin film, gasoline and isotope sensing. It is shown that our devices have excellent sensitivity. Finally, we discuss the prospects and challenges of this technique.

Keywords terahertz, subwavelength, artificial structures, sensing

* 国家自然科学基金(批 准号: 61138001, 61028011, 61007034, 61107085, 61107 053)、国家重大科学仪器设备 开发专项(批准号: 2011YQ15 0021)资助项目



DOI: 10.7693/wl20131202

1 引言

太赫兹(terahertz,简称THz)是指频率在0.1— 10THz (1 THz=10¹²Hz,或波长为30 µm—3 mm) 范围内的电磁波。它在长波段与毫米波有重叠, 而在短波段,它与红外线有重叠。THz波在频域 上处于宏观经典理论向微观量子理论的过渡区, 处于电子学向光子学的过渡领域,THz波的光子 能量很低,不会对物质产生破坏作用;频谱极 宽,覆盖了各种包括凝聚态物质和生物大分子在 内的转动和集体振动频率。因此,THz科学技术 有很重要的学术研究价值,在国民经济和国防建 设领域有着极其重要的应用前景。太赫兹已经在 许多研究领域有了重要的应用^{11—4}:太赫兹光谱可 用来检测爆炸物和生物毒剂等;太赫兹成像可用 于安全检查、医学检测等等。图1展示了太赫兹 波的广泛应用。

在众多的太赫兹技术中,太赫兹时域光谱技术(THz time-domain spectroscopy, 简称 THz— TDS)是当前太赫兹科学技术发展最为成熟、应用最为广泛的领域^[5],但对于目前常用的自由空间

的 THz—TDS 技术而言, 尽管具有 很多优越性和良好的应用前景,但 仍然存在一些影响其性能提高和进 一步推广应用的实际问题。例如, 由于最小光斑直径较大(~2 mm),整 个光斑需要覆盖被测样品才能得到 较强的光谱响应,所以对探测样品 的大小有一定要求, 而样品的厚度 受限于 TDS 的相位响应, 所以样品 的厚度不能过薄,也就是说,受限 于三个维度上的尺寸,太赫兹时域 光谱技术无法实现微量样品探测。 最关键的问题是,现有THz-TDS 系统复杂,体积大,价格昂贵。尽 管自由空间的 THz—TDS 技术已开 始走出实验室,但却是以牺牲一定 的系统性能指标为代价。

但近几年出现的亚波长人工结构为太赫兹时 域光谱技术测量微量样品提供了新的解决方案。 本文综述了我们在太赫兹亚波长人工结构器件 传感应用方面所开展的一系列研究工作,其中 包括薄膜材料传感、不同标号汽油传感以及同位 素传感等,显著地提高了被测物质的探测灵敏 度,同时降低了对被测物质的体积和质量要求, 实现了高灵敏、微量物质传感,为太赫兹安全 检查及反恐怖应用提供了技术借鉴。最后,我 们介绍了太赫兹亚波长人工结构传感器件未来 的发展前景和面临的挑战。

2 亚波长人工结构

这里提到的亚波长结构主要包括超材料 (metamaterials)和表面等离子体(surface plasmon, 缩写为SP)结构。

超材料是指一些具有天然材料所不具备的超 常物理性质的人工复合结构或复合材料。这种材 料在设计时通常是在亚波长尺度上构造出具有一 定几何形状的微结构,并将这些微结构有序地组 合起来。这些结构单元的尺寸一般处于亚波长的





图2 两种不同构型的超材料 (a)缺口谐振环结构; (b)切 割线结构



范围,从宏观上看,它可以扮演普通光学介质中 单个原子或原子团的角色,对相应波长的入射光 波进行调制。如果合适地设计结构单元的几何构 型,就能够按照人们的意愿,得到拥有特定光学 性质的材料(见图2)。目前超材料研究已经在负折 射率、电磁隐身、超透镜、吸波体、非线性光学 等领域取得了多项重要进展^{(7-10]}。

表面等离子体结构是基于表面等离子体实现 的。图3为表面等离子体示意图。当电磁波借助 于金属/电介质界面的电子或电子团的集体振荡, 并沿着平行金属/介质界面方向传播时,形成表面 等离子激元(surface plasmon polaritons,缩写为 SPP)。通过电磁波和导体中电子的相互作用, SPP 将电磁场局域在亚波长量级,从而实现了在 亚波长量级电磁波操纵的可能。更通俗地讲,有 关表面等离子体结构方面的知识体系已形成了一 门学科,它是利用麦克斯韦方程组,将一些材料 的性质和电磁波边界条件结合起来而产生的一门 学科^[11]。这里面并没有新颖的理论和概念,但是 它和现代材料科学以及相关工艺水平相结合,却 得到了令人十分惊奇的研究成果,以致于人们已 经可以在只有波长百分之一的尺度上操纵电磁 波。是什么促使了这一学科如此迅猛发展并描绘 出如此绚烂的画卷呢? Exeter 大学的 Bill Barnes 教授认为,以下四个方面的因素促使了这一切的 实现。第一,各种现代加工工艺的长足进步,尤 其是纳米尺度器件加工能力的实现; 第二, 众多 高灵敏度光学测试手段的进步,其波谱覆盖微 波、THz、红外波段、可见光波段直至紫外波 段; 第三, 计算机技术的快速发展已经可以使我 们在个人笔记本电脑上运行强大的数值仿真软 件,从而用数值结果去解释并扩展表面等离激元 光子学的范畴,最为关键的是第四点,表面等离 激元光子学巨大的应用潜力强力地推动其发展, 目前 SPP 在波导传输、光局域增强传输和表面传 感等许多领域已经取得了重要的应用[12-14]。

3 实验方法

3.1 太赫兹时域光谱技术

超快 THz 脉冲的产生和探测分别采用宽带光 导开关发射器和接收器。由钛宝石自锁模激光器 产生的波长为800 nm、脉冲宽度为25 fs 的超短激 光脉冲作为激励源。飞秒光脉冲经过分束和衰减 后,形成两束平均功率均为10 mW 的具有特定 时间延迟的光脉冲,其中一束触发 GaAs 光导发 射器,产生太赫兹脉冲,经过硅透镜和抛物面镜 系统,进行准直和聚焦。当 THz 脉冲在系统中传 输到光导接收器时,另一束飞秒光脉冲同步触发 接收器,通过信号转换放大,将 THz 脉冲转换为 电信号输出。通过使用8f(f为焦距)的光学共 焦系统,可将THz光束尺寸压缩到3.5 mm, 以便测量较小尺寸的样品。图4是基于光电 导天线的8f共焦THz时域光谱测量系统的 示意图。图5(a),(b)分别是测量的THz时 域脉冲信号和所对应的傅里叶变换频谱信 号。宽带太赫兹时域频谱系统的有效带宽 为 0.1—4.5 THz(对应波长为3 mm—67 μm),振幅信噪比高达1.5×10⁴:1^[5,15]。

在利用图4所示的测量系统进行透射测 量时,测试样品置于抛物面镜M2和M3之 间,即THz光束的束腰上。THz波正入射穿 过被测样品,电场方向是平行于桌面的P(平 行)偏振。被测样品的基底信号作为参考信 号。通过样品和基底的电场信号分别在时域 上记录下来,然后利用傅里叶变换转为频域 上的电场振幅谱 $E_s(\omega)$ 和 $E_r(\omega)$ 。由于被测样 品厚度有限,在时域上记录到的THz脉冲 是一个多重反射的脉冲叠加。但是如果主 脉冲和第一个内反射脉冲之间能够清晰地 分开,我们就可以利用主脉冲 THz 信号来 分析数据。为了进一步增加测试的信噪 比,应使每次得到的时域曲线是多次扫描 的平均值。被测样品的振幅透过率定义为 $|t(\omega)| = |E_s(\omega)/E_r(\omega)|$,所对应的相位变化可通 过以下关系式得到: $\phi(\omega) = \arg[t(\omega)]$ 。

3.2 样品制备

我们制备(或购置)了一系列传感样品, 包括激光打孔以及利用传统光刻和真空热 蒸镀工艺加工亚波长人工结构。在传统光 刻工艺中,首先用甩胶机将助粘剂镀到基 底上,然后将光刻胶甩到助粘剂上。之后, 在烤箱中预烘烤。然后利用紫外光和接触式 掩膜进行曝光,紧接着仍在烤箱中烘烤,之 后进行显影。此时,基底上已经存在一层有 结构的光胶层。在经过最后一道烘烤工序后进行 蒸镀工艺。在真空环境以及一定的蒸镀速率下,



图4 基于光电导天线的8f共焦THz时域频谱测量系统



图5 (a) 基于光电导天线的 8f 共焦系统 THz 时域脉冲信号; (b)所对 应的傅里叶变换振幅频谱信号

一定厚度的铝膜被蒸镀到了基底上。最后经过 剥离过程,完整的亚波长人工结构就呈现在面 前。相关工艺流程如图6所示。

4 亚波长人工结构传感应用

4.1 超材料传感

太赫兹超材料能够感知周围折射率的微小变 化,并以谐振频率移动的形式表现出来,对比直 接的折射率或吸收测量,频移更直观并且受环境 变化影响小,适合现场实际应用¹⁶⁹。我们使用经 典超材料人工结构(即缺口谐振环结构),在实验 上实现了对薄膜材料的传感以及对不同标号汽油 的传感。下面分别进行介绍。

4.1.1 薄膜材料传感

我们首先利用缺口谐振环结构进行了最简单 的传感应用,即实现不同厚度薄膜材料的传感。 在缺口谐振环超材料中,最基本的谐振是LC谐 振,该谐振是由缺口谐振环的等效电容电感引起 的,它不但由自身几何参数所决定,而且也受周 围环境介电函数的影响,这是超材料能够利用LC 谐振实现传感的基础。

我们在缺口谐振环样品上涂覆不同厚度的光 刻胶^[17],利用THz—TDS测试这些样品的透射特 性,实验结果见图7。从结果中我们可以看到, 随着光刻胶厚度的增加,样品的LC谐振频率出 现了红移,直到光刻胶厚度超出缺口谐振环的谐 振电场范围,以致谐振电场不能与光刻胶继续相 互作用。因此,基底材料对超材料的传感能力也 有很大影响,更小的介电常数以及更薄的基底能 增强超材料的传感能力。

4.1.2 不同标号汽油传感

成品油在管道输送时,混油界面是造成油品 损耗的重要原因之一,不仅减少了油品的数量, 而且也降低了油品的质量,造成巨大的经济损 失。而太赫兹技术和超材料相结合,使其有潜力 应用于混油界面的在线快速监测。

由薄膜材料传感可知,基底材料对探测灵 敏度有较大影响。为了减少基底的影响,提高 探测灵敏度,我们利用传统光刻手段制备了另一 种超材料样品:在22 µm 厚的 Mylar 基底上蒸镀 200 nm 厚的缺口谐振铝环,周期是60 µm。而且 我们还设计了油路循环系统,以模拟石油管道输 送的情况,并在其中插入该超材料,通过太赫兹 时域光谱系统,测试谐振频率的变化。

我们将超材料样品插入汽油油路中,当不同标号的汽油流过时,我们观察到了样品的LC谐振频率移动了6GHz(如图8所示),从而实现了利用超材料谐振频率移动来区分不同标号汽油^[18]。 这项研究有希望应用于石油管道输送中的混油界面监测。

4.2 表面等离子体结构传感

超材料的谐振频率受周围电介质的影响,表 面等离子体结构的谐振频率也同样受周围电介质 的影响。我们采用自立式不锈钢亚波长孔阵列进





行传感,如图9所示,该不锈钢孔阵列厚度为 18 μm,孔径为250 μm,周期为500 μm,周期呈 六角形分布^[18]。

当光入射到金属孔阵列表面时,如果波矢条件匹配,SP将会在金属一电介质表面谐振激发。 SP的波矢 k_{sp}有以下色散关系:

$$k_{\rm sp} = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\varepsilon_{\rm d} \varepsilon_{\rm m}}{\varepsilon_{\rm d} + \varepsilon_{\rm m}} \right)^{1/2} \quad , \tag{1}$$

其中 ε_m 和 ε_d 分别是金属和电介质的介电常数。 据此公式,我们可以预测不同阶的 SP 的谐振频 率。对我们的结构来说,周围电介质是空气,所 以 $\varepsilon_d = 1$,我们测得的振幅透射曲线如图 9 所 示。计算的基模 SP 谐振峰位于 0.69 THz,高于 我们的测量值 0.60 THz,这是由于 SP 透射和通



图 10 金属孔阵列浸入 "CH₃OH 和 "CD₃OD 溶液后的振 幅透射曲线

过孔直接透过的THz之间的法诺(Fano)耦合作用导致的。

4.2.1 表面等离子体结构用于甲醇同位素传感[19]

首先,我们将表面等离子体结构应用于甲 醇同位素传感。将金属孔阵列浸入甲醇溶液 中,并保持在样品盒的中间位置。图10显示了金 属孔阵列浸入¹²CH₃OH和¹²CD₃OD溶液后的振幅 透射曲线。由于¹²CH₃OH中的H全部被D取代, 我们可以观察到SP谐振峰的位置从0.31 THz频 移到了0.33 THz,而且¹²CD₃OD有更大的振幅透 射强度。

图 11 给出了金属孔阵列分别浸入¹³CH₃OH 和 ¹³CD₃OD 溶液的透射曲线。透射谱曲线和图 10 给 出的透射谱曲线极为相似。同样,由于H完全被 D取代,谐振频率从0.31 THz频移到0.33 THz,透射振幅也有一定程度的增强。谐振频率和透射振幅的变化都和折射率的减小直接相关。

在以上两幅图中,我们比较了金属孔阵列浸入¹²CH₃OH和¹²CD₃OD溶液的透射曲线,同样比较了¹³CH₃OH和¹³CD₃OD的透射曲线。在这两种情况下,同位素H/D的替代引起了折射率较大的变化,从而使我们能够用金属孔阵列去分辨它们。然而,同位素¹²C/¹³C的替代在折射率上没有显著的变化,它们通过金属孔阵列的透射谱曲线极为相似,用金属孔阵列的方法很难分辨它们。这表明甲醇和其同位素的THz差异响应主要是由氢原子所引起的,而我们所用结构的分辨率不能有效分辨同位素¹²C/¹³C的替代所带来的变化。



图11 金属孔阵列浸入¹³CH₃OH和¹³CD₃OD溶液后的振幅 透射曲线



4.2.2 表面等离子体结构用于不同标号汽油传感

上述金属孔阵列同样可以用于不同标号汽油 传感^[20]。实验过程与超材料汽油传感相似,实验 结果如图12所示。与超材料传感结果不同的是, SP是利用谐振峰分辨不同标号汽油,而超材料是 利用LC谐振谷分辨不同标号汽油。这是由于在 SP结构中,谐振频率处的电磁波以表面波形式存 在,通过孔阵列后能够实现透射增强。

5 展望

从以上结果中我们可以看到,将太赫兹时域 光谱技术和亚波长人工结构器件相结合,能够对 多种材料进行传感(包括薄膜材料传感、不同标号 汽油传感以及同位素传感等),能显著提高被测物 质的探测灵敏度,同时与太赫兹时域光谱技术相 比,降低了对被测物质的体积和质量要求,为太 赫兹光谱及安全检查和反恐怖等应用提供了技术 借鉴。但是,目前该技术还有很大的改进空间, 如和芯片上(on-chip)太赫兹系统相结合,实现真 正的集成化测试^[6];另外,目前该技术只能实现 定量传感,而定性检测是太赫兹技术的优势,未 来趋势是利用人工结构传感结合物质特征谱实现 定性定量传感。可喜的是,定性定量传感已经在 红外波段取得突破^[21, 22],相信未来该技术在太赫 兹波段将会有更加广泛的应用。

参考文献

- [1] Ferguson B, Zhang X C. Nature Mater., 2002, 1:26
- [2] Schmuttenmaer C A. Chem. Rev., 2004, 104:1759
- [3] Hangyo M et al. International Journal of Infrared and Millimeter Waves, 2006, 12:1661
- [4] Tonouchi M. Nature Photo., 2007, 1:97
- [5] Grischkowsky D, Keiding S, van Exter M et al. J. Opt. Soc. Am. B, 1990, 7:2006
- [6] Cunningham J, Byrne M B, Wood C D et al. Electronics Letters, 2010, 46:S34
- [7] Shelby RA, Smith DR, Schultz S. Science, 2001, 292(5514):77
- [8] Schurig D, Mock J J, Justice B J et al. Science, 2006, 314

(5801):977

- [9] Pendry J B. Phys. Rev. Lett. , 2000, 85(18):3966
- [10] Landy N I, Sajuyigbe S, Mock J J et al. Phys. Rev. Lett., 2008, 100:207402
- [11] Maier S A. Plasmonics: Fundamentals and Applications. Springer, 2007
- [12] Maier S A, Atwater H A. J. Appl. Phys., 2005, 98:011101
- [13] Ebbesen T W, Lezec H J, Ghaemi H F et al. Nature, 1998, 391:667
- [14] Brolo A G, Gordon R, Leathem B et al. Langmuir, 2004, 20 (12):4813
- [15] Azad A K, Dai J M, Zhang W. Opt. Lett., 2006, 31(5):634

- [16] Driscoll T, Andreev G O, Basov D N et al. Appl. Phys. Lett., 2007, 91:062511
- [17] O'Hara J F, Singh R, Brener I et al. Optics Express, 2008, 16: 1786
- [18] Li J, Tian Z, Chen Y et al. Appl. Opt., 2012, 51:3285
- [19] Tian Z, Han J, Lu X et al. Chemical Physics Letters, 2009, 475:132
- [20] Liu G L, He M X, Tian Z et al. Appl. Opt., 2013, 52:5695
- [21] Neubrech F, Pucci A, Cornelius T W et al. Phys. Rev. Lett., 2008, 101:157403
- [22] Cubukcu E, Zhang S, Park Y S et al. Appl. Phys. Lett., 2009, 95:043113

与约瑟夫森效应相对 应的量子相干热效应

1962年,约瑟夫森(Brian Josephson)在就读研究生 期间,做出了一项惊人的理论发现:如果在两段超导 材料之间存在仅仅一个超薄的绝缘层,超导电子Cooper对将可能无阻隧穿地流过这个绝缘层间隙,无须在 两段超导体之间施加任何电压。这类绝缘层间隙被称 为约瑟夫森结。超流电流的大小取决于两边超导体中 Cooper对波函数的位相差。总之,在大块超导体中, 如果在不同的区域之间存在位相差,将引起超流;反 过来,强迫超流流过极薄的绝缘势垒,将引起位相差。

当超导体形成一个封闭的回路时,设想超流环行 一周,总的位相累计变化将是2 π 的整数倍。位相每增 加2 π ,与环行超流相应的磁通将增加一个量子化的数 值,此值称为磁通量子 $\Phi_0 = 2.07 \times 10^{-15}$ wb。这个磁通 量子化的性质与上述约瑟夫森效应的结合,导致了超 导直流量子相干器件(superconducting direct-current quantum interference device,缩写为d.c.-SQUID)的出 现。该器件包含两个约瑟夫森结,类似于断成两部分 的手镯再拼合在一起,我们暂且标记它们为红、蓝两 段超导体。从红到蓝,流过器件双结的最大电流受到 穿透回路的磁通(Φ)的调制。设 L_0 是在磁通 $\Phi=0$ 的条件 下流过 d.c.-SQUID 器件的零偏压条件下的最大电流,

「あー」の 叶 - 王阳地 法は翌

物理新闻和动态

则在 $\phi = \pm \phi_0$ 时,无阻地流过器件双结的最大电流仍是 I_0 ,而在 $\phi = \pm 0.5 \phi_0$ 时,无阻地流过器件双结的最大电 流则下降到0。

约瑟夫森做出新发现后不久,就有理论工作者预 言:存在与约瑟夫森效应相对应的热效应。不过,40 年来,由于缺乏验证实验,上述预言几乎被遗忘。最 近,Giazotto和 Martínez-Pérez 在 Nature 周刊上撰文, 报道了他们在验证热约瑟夫森效应的实验中取得的成 功。研究者证明,通过 d.c.-SQUID 器件的总热流量 Q_i 受到外加磁通的调制。假定在 $\Phi = \pm 0.5\Phi_0$ 时,总热流量 Q_i 的最大值是 Q_0 ,并随着磁通偏离 $\pm 0.5\Phi_0$,器件允许 的总热流量 Q_i 将下降,而当 $\Phi = 0$ 或 $\pm \Phi_0$ 时,器件允许 的总热流量 Q_i 将下降到最小值,大约只有 0.1 Q_0 。

1800年代发现的热电效应,反映的是材料中温差 和电压之间的关系。现在的问题更加复杂,因为它还 涉及外加磁场。Giazotto 和 Martínez-Pérez 的发现将在 微型热控制器件开发中发挥作用,例如研究和开发芯 片尺度的热引擎或制冷机。另一个很有前景的应用 是,作为射电天文望远镜像素的超导转变光子探测 器。在探测器接收到一个光子之后,通过调谐外磁 场,增大像素器件通向外部冷源的热导,迅速转移掉 一个光子的能量,这将有助于下一个光子的准确探 测,大大提高探测效率。

(戴闻 编译自 Nature, 2012, 492: 358, 401)