

DOI: 10.12086/oe.2021.210123

改进型蝴蝶结超表面及在痕量铅离子检测中的应用

张俊卿^{1,2}, 吴毅萍^{1,2}, 陈晟皓^{1,2}, 古诗怡³,
孙 丽⁴, 周 铭⁴, 陈 麟^{1,2,5*}

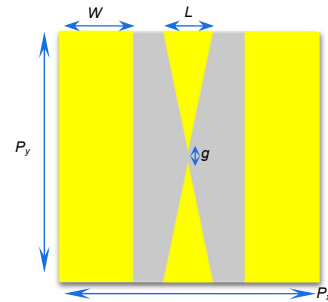
¹上海理工大学光电信息与计算机工程学院, 上海 200093;

²上海市现代光学系统重点实验室, 上海 200093;

³上海理工大学中英国际学院, 上海 200031;

⁴上海市环境科学研究院, 上海 200233;

⁵同济大学人工智能研究院, 上海 200092



摘要: 超表面具有强烈的局域等离子体共振特性, 其共振频率对周围介质环境十分敏感, 可应用于无标记环境检测领域。本文设计了一种优化了品质因数和有效模体积之比(Q/V_{eff})的蝴蝶结型太赫兹超表面结构。该结构单元由中间镜像对称的金属蝴蝶结及两侧连续金属边带组成。针对 Q/V_{eff} 这一重要指标, 分别从连续金属边带的宽度和蝴蝶结间隙长度这两个参数对结构进行了仿真优化。当连续金属边带宽度为 $25 \mu\text{m}$, 间隙长度为 $2 \mu\text{m}$ 时, 在 0.7 THz 处有效模体积为 $3.6 \mu\text{m}^3$, 相应的 Q/V_{eff} 为 $2.2 \mu\text{m}^{-3}$ 。在实验中, 将不同浓度的铅离子溶液滴于超表面传感器表面, 利用太赫兹时域光谱系统测量透射谱。实验结果表明, 在 $0.1 \text{ ng/mL} \sim 20 \text{ ng/mL}$ 范围内铅离子溶液浓度与超表面共振频率的漂移值具有线性关系, 铅离子溶液的检测最低限为 0.1 ng/mL 。该太赫兹超表面传感器具有体积小、样品制备简单、检测速度快和实时现场测量等优点, 将在环境保护和食品安全领域有广泛应用。

关键词: 太赫兹; 超表面; 铅离子; 有效模体积; 高灵敏度

中图分类号: TH74; TB33

文献标志码: A

张俊卿, 吴毅萍, 陈晟皓, 等. 改进型蝴蝶结超表面及在痕量铅离子检测中的应用[J]. 光电工程, 2021, 48(8): 210123

Zhang J Q, Wu Y P, Chen S H, et al. Optimized bow-tie metasurface and its application in trace detection of lead ion[J]. *Opto-Electron Eng*, 2021, 48(8): 210123

Optimized bow-tie metasurface and its application in trace detection of lead ion

Zhang Junqing^{1,2}, Wu Yiping^{1,2}, Chen Shenghao^{1,2}, Gu Shiyi³,
Sun Li⁴, Zhou Ming⁴, Chen Lin^{1,2,5*}

¹College of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

²Shanghai Key Laboratory of Modern Optical System, Shanghai 200093, China;

收稿日期: 2021-04-16; 收到修改稿日期: 2021-08-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61671302); 上海市曙光计划资助项目(18SG44); 上海市环境科学研究院创新基金资助项目(2020190189)

作者简介: 张俊卿(1996-), 男, 硕士研究生, 主要从事太赫兹超表面设计与应用的研究。E-mail: 192540397@st.usst.edu.cn

通信作者: 陈麟(1980-), 男, 博士, 教授, 主要从事太赫兹表面等离子体器件的设计和应用研究。E-mail: linchen@usst.edu.cn

版权所有©2021 中国科学院光电技术研究所

³The Sino-British Colledge, Shanghai 200031, China;

⁴Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China;

⁵Institute of Intelligent Science and Technology, Tongji University, Shanghai 200092, China

Abstract: The strong localized plasmon resonance of metasurfaces makes the resonance frequency extremely sensitive to the dielectric environment, which can be applied to label-free environment detection. In this paper, a bow-tie terahertz metasurface with an optimized ratio of the quality factor to effective mode volume (Q/V_{eff}) is designed. The unit cell of the proposed structure is composed of a mirror-symmetrical metallic bow tie in the middle and continuous metallic strips on both sides. The width of each metal strip and the length of the bow-tie gap are optimized for the parameter Q/V_{eff} . When the metal strip width is 25 μm and the gap length is 2 μm , the effective mode volume is 3.6 μm^3 and Q/V_{eff} is 2.2 μm^{-3} at 0.7 THz. In the experiment, different concentration of the lead ion solution was dropped on the proposed metasurface. The transmission spectrum was measured by a terahertz time-domain spectroscopy system. The results showed that there is a linear relationship between resonance frequency shift and lead ion solution concentration from 0.1 ng/mL to 20 ng/mL. The detection limit is 0.1 ng/mL. The terahertz metasurface sensor has the advantages of the miniaturized size, easy sample preparation, fast measurement capability and real-time detection, which will be widely used in environmental protection and food safety.

Keywords: terahertz; metasurface; lead ion; effective mode volume; high sensitivity

1 引言

水体中重金属离子污染是当前亟需解决的环境问题, 主要由于采矿、化石燃料燃烧、印刷等行业快速发展使重金属化合物渗入到水体致使水环境中重金属离子含量超过警戒值^[1-4]。伴随着工业化进程的不断发展, 水体重金属离子含量越来越多, 并且会通过食物链对人体造成伤害。铅离子是典型的当前污染较为严重的重金属离子之一。铅离子在低浓度下也具有不可生物降解性和高毒性, 主要通过食物链、皮肤接触和呼吸进入人体^[5-6]。

当人体摄入过量铅离子后, 对人体的危害可表现为神经中毒、消化道中毒、内分泌混乱、免疫功能下降以及肝细胞退行性病变等^[7-9]。传统的铅离子检测方法主要有原子吸收/发射光谱法^[10]、极谱法^[11]、电感耦合等离子体质谱法^[12]、X 射线荧光光谱法^[13]和电化学方法^[14]。然而, 这些方法通常需要复杂的实验方案, 检测周期长、设备昂贵、推广难度大、对监测人员的专业素质要求高, 一般只适用于实验室分析, 限制了其在水环境中的实时监测应用^[7]。鉴于此, 研发新型快速、高效、准确、低廉的铅离子检测方法具有重要意义。近年来, 基于表面等离子体共振的微纳光学传感器被广泛研究, 其具有体积小、成本效益高、样品制备简单、检测速度快、适合现场分析等特点^[15-17]。

太赫兹波是指频率范围为 0.1 THz ~ 10.0 THz, 介于红外和微波频段之间的电磁波, 具有光子能量低、透射性高、安全性好和非电离效应^[18]。Li 等人^[19-20]利

用太赫兹时域光谱技术检测铅离子的浓度, 但是随着样品浓度的降低, 太赫兹光谱的吸收峰迅速减小, 限制了检测灵敏度, 影响了检测精度。因此, 一些研究人员建议将太赫兹光谱技术和超表面结合起来, 实现光和物质的强相互作用, 以提高检测灵敏度^[18]。超表面是具有周期性结构的人工设计材料, 具有奇异的电磁特性和强烈的局域化增强特性, 与传统光学传感器相比, 超表面传感器具有小型化、集成化、高度灵敏、多功能可定制等突出优点, 被广泛用于生物检测和环境检测等领域^[18]。Lin 等人^[21]基于太赫兹超表面技术实现了对癌胚抗原及抗体的痕量检测, 对癌症的早期诊断具有重要意义。Yang 等人^[22]提出了一种太赫兹超表面传感器用于转基因番茄 DNA 的太赫兹时域光谱信号研究, 采用分裂环谐振器平面阵列, 通过改变材料的厚度和介电常数, 实现转基因番茄和野生型 DNA 的鉴定。Qin 等人^[23]采用太赫兹时域光谱技术与超表面结合, 对不同浓度的多菌灵农药进行检测, 该超表面为金属欧姆环阵列, 随着表面分析物浓度的增加, 传感器的共振频率降低, 结果表明超表面传感器可以实现微量多菌灵的检测, 检出限为 5 mg/L。目前, 在太赫兹波段内常用高品质因数(quality factor, Q)的超表面传感器进行传感^[24]。 Q 表示超表面微腔在时间上对光子的束缚能力, 而另外一个重要参数有效模体积(effective mode volume, V_{eff})表示超表面微腔在空间上对光子的束缚能力, 只有在时间和空间两个维度对电磁波进行束缚, 才能使得超表面的性能达到优化^[25-28]。

在本文中,为了解决铅离子检测的固有缺陷,我们设计了一种改进的蝴蝶结型超表面传感器(modified bow-tie sensor, MBS),该传感器对铅离子浓度的检测具有较高灵敏度。MBS 的结构单元是由中间一对镜像对称的等腰三角形和其两侧连续金属边带组成的复合结构,其中两个等腰三角形的顶角形成微腔。仿真结果表明,超表面微腔两侧连续金属边带增强了超表面单元的整体电容,这使得电容微腔能够存储更大的电磁能量。相比于没有连续金属边带的传统蝴蝶结型超表面传感器(traditional bow-tie sensor, TBS),MBS 具有高的品质因数与有效模体积之比(Q/V_{eff})。本文利用电磁仿真软件 CST Microwave Studio 对比分析了两种蝴蝶结型超表面的传感机理和灵敏度。通过太赫兹时域光谱系统对水溶液中的铅离子进行了痕量检测,MBS 的检出限为 0.1 ng/mL,比 TBS 的检出限 1 ng/mL 小 10 倍。这种具有优化了 Q/V_{eff} 的超表面传感器为高灵敏传感提供了一种新的途径,本研究为快速、准确地检测水体中重金属离子含量提供了参考。

2 超表面的设计及机理分析

2.1 超表面的结构设计及优化

图 1(a)和 1(b)分别为改进的蝴蝶结型超表面传感器 MBS 和传统的蝴蝶结型超表面传感器 TBS 的单元结构示意图。其中 P_x 和 P_y 分别为结构单元沿 x 轴和 y 轴的周期数, L 为等腰三角形的底边长, g 为两个三角形顶角的间隙长度, W 为连续金属边带的宽度。利用 CST 频域求解器对传感器进行优化仿真,顶部金属层为有损金属金,厚度为 150 nm,电导率为 4.561×10^7

S/m,底部高阻硅衬底厚度为 500 μm ,介电常数为 11.9。 x 和 y 方向设置为单元边界条件, z 方向设置为开放边界条件,太赫兹波(E 场沿 y 轴方向)垂直入射到传感器表面。由于传感器的性能受其结构的影响,所以在设计过程中重点优化 W 、 L 和 g ,其余参数设置为: $P_x=85 \mu\text{m}$, $P_y=80 \mu\text{m}$ 。为了定量分析表面电磁场增强效应,我们对两种超表面的 Q/V_{eff} 进行了数值计算。利用经典分析方法计算品质因数 Q ,定义为共振频率与共振半高宽之比。 V_{eff} 根据标准 Purcell 定义计算^[27]:

$$V_{\text{eff}} = \frac{\iiint \epsilon_{(r)} |E_{(r)}|^2 dV}{\max[\epsilon_{(r)} |E_{(r)}|^2]}, \quad (1)$$

式中: $\epsilon_{(r)}$ 为介电常数, $E_{(r)}$ 为电场强度, V 为包围微腔辐射区的体积。利用 Comsol 多物理场仿真软件计算 V_{eff} 的体积积分。在共振时,微腔中的受限电磁模式在垂直于超表面平面的两个方向上延伸约 13 μm ,这在模式体积积分中应予以考虑。因此,我们在单元平面上下 30 μm 的距离内进行了体积积分,其中三维立方体区域的横截面由超表面单元结构的大小表示。首先,针对品质因数与有效模体积之比(Q/V_{eff})这一指标,对 TBS 金属蝴蝶结型的超表面结构进行优化。结构的优化参数为底边长 L 及微腔金属间隙 g 。图 2(a)是固定 $g(2 \mu\text{m})$ 时, L 取不同值的透射谱。根据透射谱可以计算出 Q 值, V_{eff} 参数可用 Comsol 软件进行计算。最终对 Q/V_{eff} 进行数值计算的结果显示:当 L 为 10 μm 时, Q/V_{eff} 达到最大。接着固定 $L(10 \mu\text{m})$, g 取不同值的透射谱如图 2(b)所示,对 Q/V_{eff} 进行数值计算的结果显示:当 g 越小, Q/V_{eff} 越大。此外, g 取 1 μm 和 2

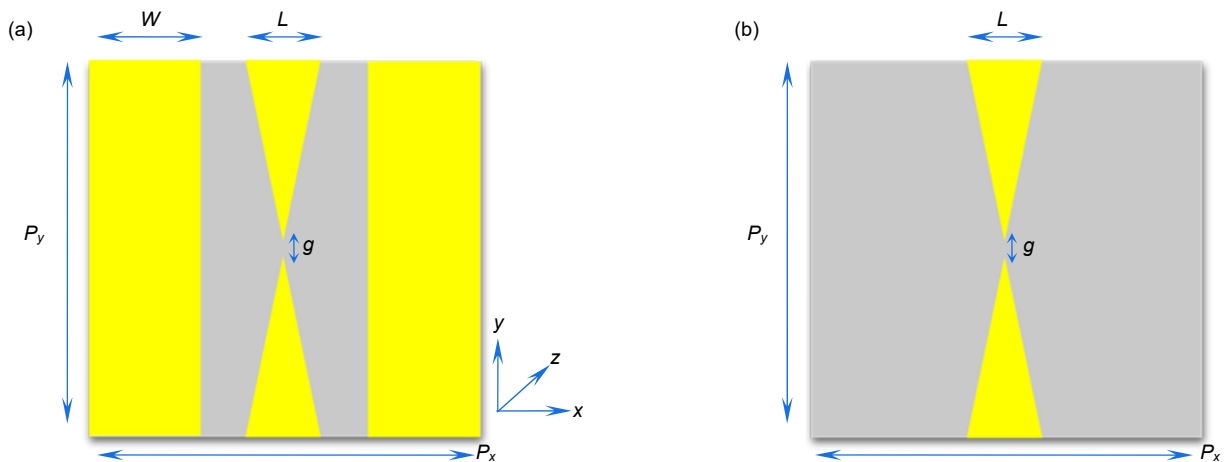


图 1 (a) MBS 单元结构的俯视图; (b) TBS 单元结构的俯视图

Fig. 1 (a) Top view of MBS design; (b) Top view of TBS design

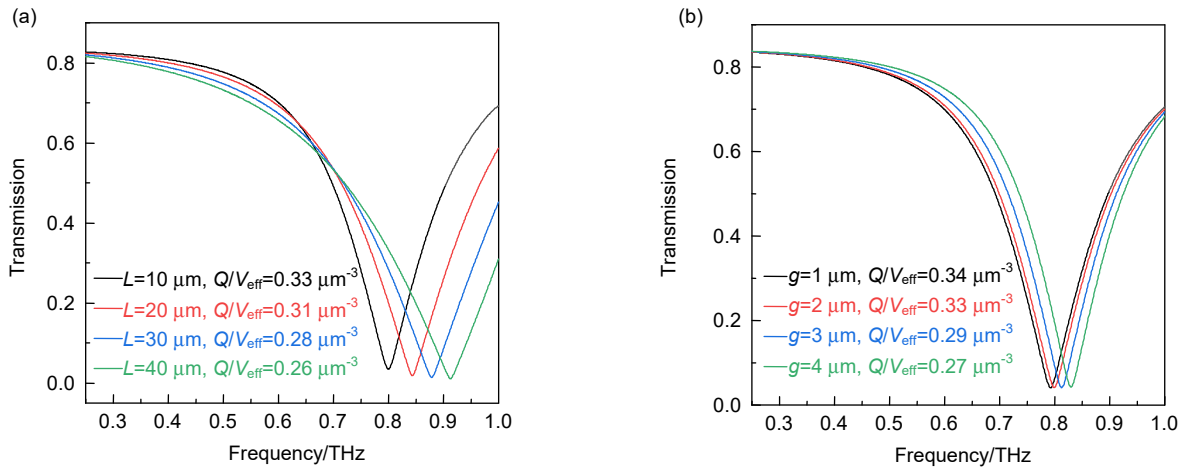


图2 TBS结构中(a)底边长 L 的取值对透射谱及 Q/V_{eff} 取值的影响;
(b)间隔 g 的取值对透射谱及 Q/V_{eff} 取值的影响

Fig. 2 (a) The effect of the bottom side L on transmission spectra and Q/V_{eff} in TBS design;
(b) The effect of the interval g on transmission spectra and Q/V_{eff} in TBS design

μm 时的 Q/V_{eff} 相差不大, 但 Q/V_{eff} 值均远小于 MBS 结构的优化结果 ($2.2 \mu\text{m}^{-3}$)。考虑到实际微纳加工的精度和误差, 在后面 TBS 结构的仿真和实验中取 $L=10 \mu\text{m}$ 以及 $g=2 \mu\text{m}$ 。对于 MBS 结构, 该结构有三个重要参数, 分别是 W 、 L 、 g 。其中 L 和 g 这两个参数针对 Q/V_{eff} 这一指标的变化趋势和优化过程与 TBS 结构相似, 所以只需要讨论 W 参数的优化值, 固定 $L=10 \mu\text{m}$

以及 $g=2 \mu\text{m}$ 。

下面对金属边带宽度 W 依次取 $5 \mu\text{m}$ 、 $10 \mu\text{m}$ 、 $15 \mu\text{m}$ 、 $25 \mu\text{m}$ 、 $30 \mu\text{m}$ 、 $35 \mu\text{m}$ 进行仿真计算。图 3(a) 是带金属边带蝴蝶型超表面的透射谱, 当 W 从 $5 \mu\text{m}$ 变化到 $25 \mu\text{m}$, 透射强度缓慢减弱, 共振线宽却大幅度减小; 当 W 从 $25 \mu\text{m}$ 变化到 $35 \mu\text{m}$, 透射强度大幅度减弱, 共振线宽却缓慢减小。图 3(b) 对 Q 和 V_{eff} 进行

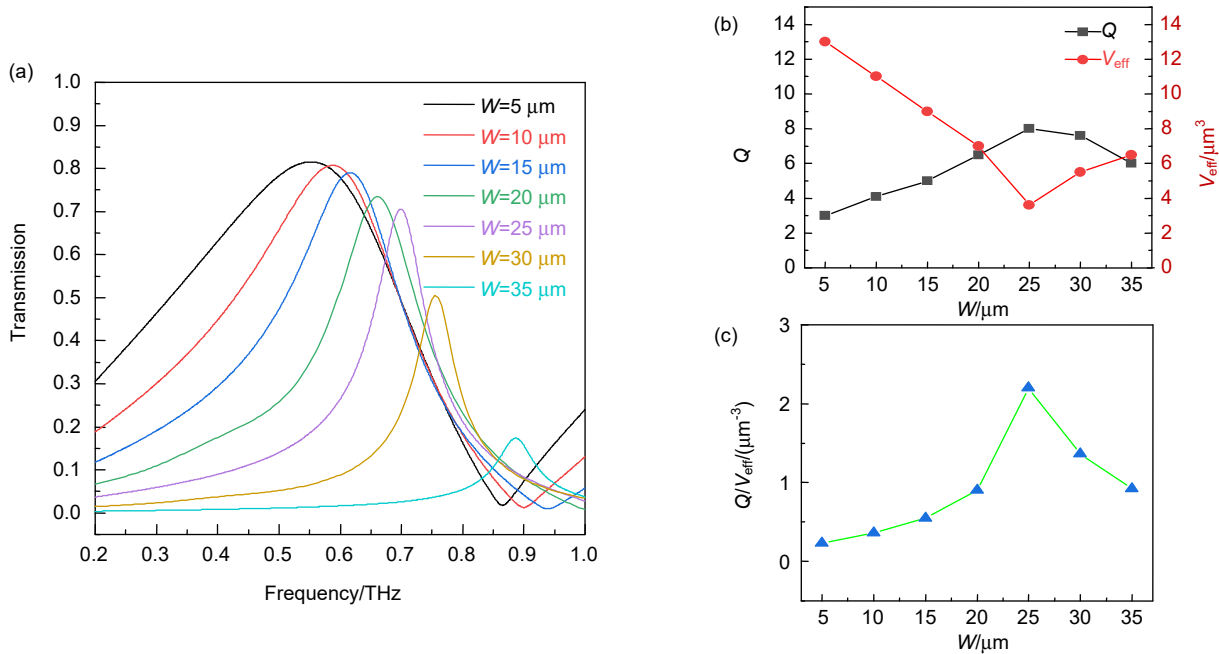


图3 MBS结构中(a)带宽 W 取不同值时的透射谱;(b)带宽 W 的取值对品质因数 Q 及有效模体积 V_{eff} 的影响;(c)带宽 W 的取值对 Q/V_{eff} 的影响

Fig. 3 (a) Transmission spectra with different values of the bandwidth W in MBS design; (b) The effect of the bandwidth W on the quality factor Q and effective mode volume V_{eff} in MBS design; (c) The effect of the bandwidth W on Q/V_{eff} in MBS design

了数值计算, 在 $W=25 \mu\text{m}$ 时, Q 有最大值 8, V_{eff} 有最小值 $3.6 \mu\text{m}$ 。图 3(c)表示了 Q/V_{eff} 随 W 参数的变化关系, 当 W 为 $25 \mu\text{m}$, 此时的 Q/V_{eff} 最大为 $2.2 \mu\text{m}^{-3}$, 该结果优于 Gupta 等人 [28] 提出的 “I” 型超表面 ($Q/V_{\text{eff}}=1.05 \mu\text{m}^{-3}$)。MBS 和 TBS 在共振频率下的电磁场分布如图 4(a)和 4(b)所示, 可以看到 MBS 的电场分布并不局限于微腔间隙附近, 而是沿着微腔两侧的金属边带延伸。高 Q/V_{eff} 比值的主要原因是连续金属边带增强了 MBS 的整体电容, 使得电容微腔能够存储较大的电磁能量, 有助于提高超表面的灵敏度。

2.2 超表面的制备和表征

超表面的制备工艺流程如图 5(a)所示。聚焦离子束(Focused ion beam, FIB)是一种微纳加工技术, 能对各种结构进行无掩膜铣削加工 [29-30]。本文采用氦离子 (He^+)源, 经过离子枪加速, 聚焦后作用于金膜表面。

通过 He^+ -FIB 铣削, 将金膜加工成蝴蝶结型的超窄轮廓。剥离带可以选择性地剥离不需要的部分并将需要的结构保留在衬底上。为了便于对比研究, 本文制作了相同尺寸带金属边带和不带金属边带的蝴蝶型超表面, 图 5(b)和 5(c)是其单元结构。采用太赫兹时域光谱系统对两种超表面样品进行表征, 太赫兹波沿超表面样品法线方向垂直入射到样品表面, 超表面透射频谱的计算公式如下:

$$\tilde{T}(\nu) = \frac{E_{\text{sample}}(\nu)}{E_{\text{ref}}(\nu)}, \quad (2)$$

式中: $E_{\text{sample}}(\nu)$ 和 $E_{\text{ref}}(\nu)$ 分别对应的是超表面样品和参考衬底(高阻硅)的透射信号频谱。图 6 所示, 最终得到的表征结果和仿真结果基本吻合, 存在一定误差的主要原因是制作工艺不够理想, 同时实验系统不能完全克服噪声干扰。

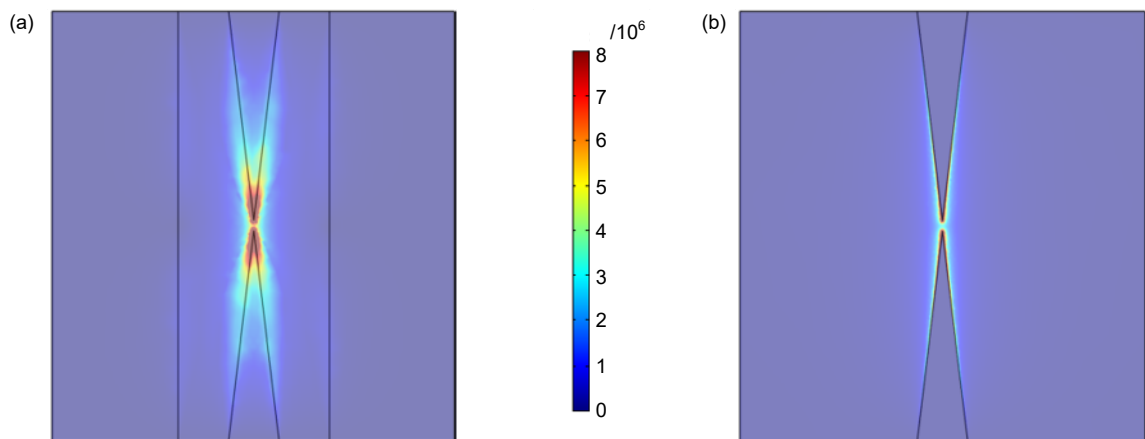


图 4 超表面在共振频率处的电场分布图。(a) MBS (0.7 THz); (b) TBS (0.8 THz)
Fig. 4 Electric field distribution of metasurface at resonance frequencies. (a) MBS (0.7 THz); (b) TBS (0.8 THz)

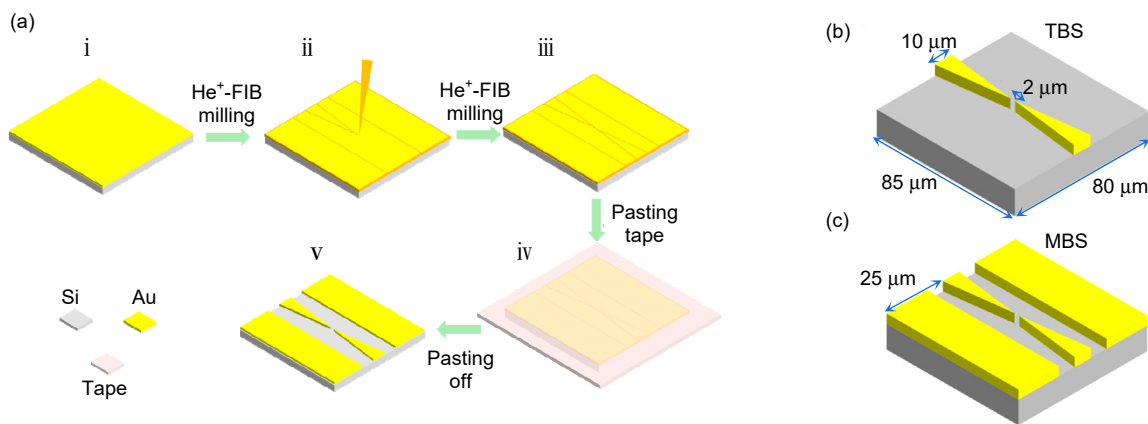


图 5 (a) 利用聚焦离子束技术制备蝴蝶结型超表面的工艺流程;
(b) TBS 单元结构的立体图; (c) MBS 单元结构的立体图
Fig. 5 (a) The fabrication flow chart of bow-tie metasurfaces by focused ion beam technology;
(b) Stereogram of the TBS unit structure ; (c) Stereogram of the MBS unit structure

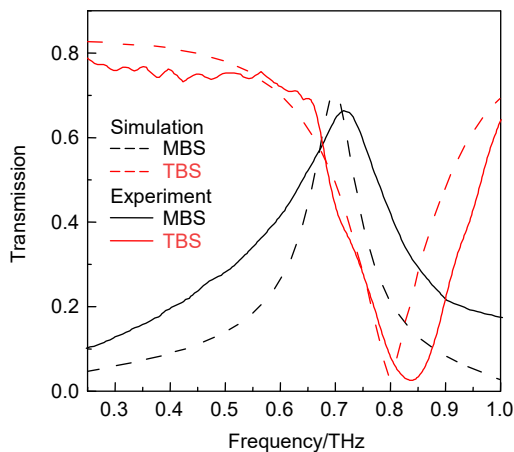


图 6 MBS 和 TBS 透射谱的仿真和实验结果
Fig. 6 Simulation and experimental transmission spectra of MBS and TBS designs

2.3 超表面的传感机理分析

在太赫兹频段, 超表面传感器产生强烈表面等离子体共振, 对周围环境的变化十分敏感, 如表面样品层的厚度和折射率的变化都会影响透射谱线的频移和幅度, 基于此可以进行物质的定性和定量分析。首先, 固定折射率, 改变样品层厚度 t 值, 利用 CST 对样品层厚度进行仿真, 得到不同厚度时的透射谱频移, 具体关系如图 7(a)和 7(b)所示。固定样品层的折射率为 2, 当样品层的厚度取 $1\ \mu\text{m}$, $4\ \mu\text{m}$, $8\ \mu\text{m}$, $16\ \mu\text{m}$ 时, MBS 的频移依次为 34.5 GHz, 53.4 GHz, 68.2 GHz 和 78.3 GHz, TBS 的频移依次为 20 GHz, 30 GHz, 35 GHz 和 40 GHz。对于 $16\ \mu\text{m}$ 厚的样品层, MBS 的总偏移明显高于 TBS 的总偏移, 这表明 MBS 的灵敏度更高。图 7(e)表明当厚度大于 $4\ \mu\text{m}$ 时, 曲线变得逐渐平缓。随着样品层厚度增大, 辐射损耗也增大, 但频移变小。因此样品层不宜过厚, 取 $t=4\ \mu\text{m}$, 仿真研究折射率对超表面透射光谱的影响。当固定样品层厚度为 $4\ \mu\text{m}$ 时, 图 7(c)和 7(d)表明, 随着样品层折射率的不断增大, 共振频率出现了明显的红移。图 7(f)表明: 样品层折射率从 $n=1$ (空气), 逐渐增加至 $n=4$ 时, 共振峰往左频移并且表现出明显的线性关系。根据灵敏度 (sensitivity, s) 的计算公式

$$s = \frac{\Delta f}{\Delta n} \quad (3)$$

可以计算出 MBS 的灵敏度为 80 GHz/RIU (refractive index unit), TBS 的灵敏度为 40 GHz/RIU, 说明 MBS 更加适合折射率传感方面的应用。MBS 的灵敏度优于 Singh 等人^[21]提出的高 Q 值“Fano 型”超表面($s=36.7$

GHz/RIU)和 Gupta 等人^[25]提出的“I 型”($s=61$ GHz/RIU)超表面。

3 铅离子的传感实验

3.1 材料和仪器

标准铅离子溶液 (1000 mg/L) 和去离子水 (deionized water, DI) 从 Sigma Aldrich 购买, 并根据供应商的指示妥善储存。本文实验所使用的仪器是日本 Advantest 公司生产的 TAS-7400 太赫兹时域光谱系统, 光谱范围: 0.03 THz ~ 7 THz, 系统的动态范围为 ~ 60 dB, 实验中系统的频率分辨率设置为 1.9 GHz。

3.2 溶液的配制及实验方法

样品溶液: 用去离子水把标准铅离子溶液稀释成不同浓度的铅离子溶液, 铅的浓度设为 0.1 ng/mL、1 ng/mL、2 ng/mL、4 ng/mL、8 ng/mL、16 ng/mL、20 ng/mL。试验前先将传感器用空气冲洗干燥, 然后将 5 μL 的铅离子溶液滴在 MBS 表面, 这里 5 μL 样品由电动移液枪采集, 以确保滴样的准确性。接着, 将传感器置于 25 $^{\circ}\text{C}$ 环境中 5 min, 晾干。每个样品溶液的测量重复 4 次, 以便获得误差棒。每次测量后, 用超声波清洁剂清洗传感器半分钟, 然后用干燥空气吹干。检测过程中确保 THz-TDS 系统用干燥氮气吹扫, 以消除水蒸气的影响, 湿度控制在 3%。为了进行对比分析, 对 TBR 也进行了相同的实验步骤。将滴加相同体积的去离子水在传感器表面晾干之后的透射谱作为参照, 如图 8 所示。

3.3 结果及分析

实验中, 用太赫兹时域光谱系统对比测试了两种蝴蝶结型超表面对铅离子的传感实验, 如图 8 所示。从图中可知, 当铅溶液浓度从 0.1 ng/mL 增加到 20 ng/mL 时, 共振峰往低频率频移。滴加了等体积的去离子水的透射频谱并未观察到频移, 这表明先前样品上观察到的频移(从 0.1 ng/mL 到 20 ng/mL)可归因于铅。频移量的计算用传感器表面滴加去离子水晾干时的共振频率减去样品溶液附着在传感器表面上晾干后测得的共振频率。图 9 表明, 随着铅离子浓度的增加, 共振峰向低频移动, 共振频移与低浓度铅呈现良好的线性关系, MBS 的检出限达到 0.1 ng/mL, 低于世界卫生组织给出的饮用水中铅离子的推荐值 10 mg/L^[31]。实验结果表明: MBS 的对铅离子的灵敏度明显高于 TBS。

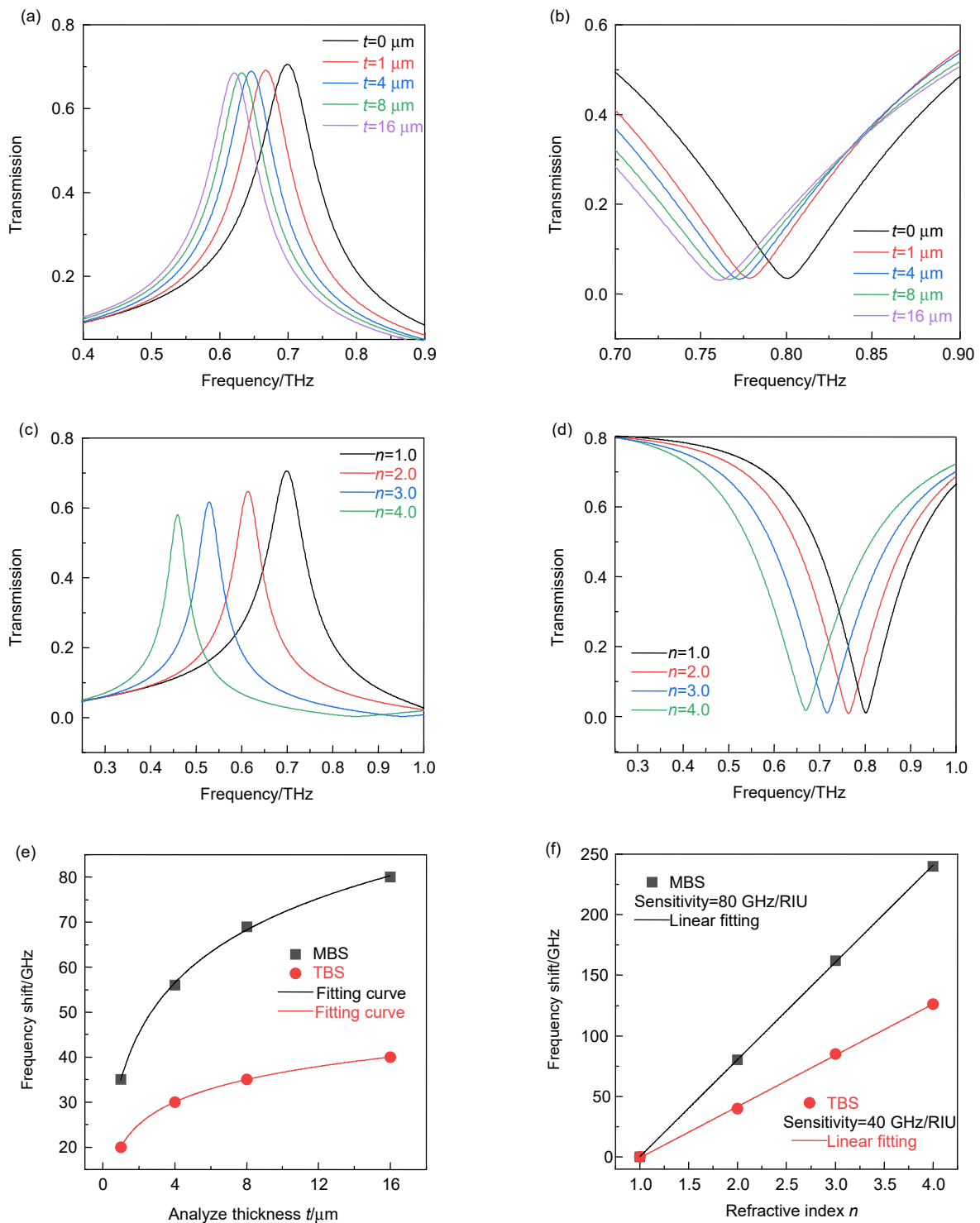


图 7 (a) 样品厚度取不同值时 MBS 共振峰的变化; (b) 样品厚度取不同值时 TBS 共振峰的变化;
 (c) 折射率取不同值时 MBS 共振峰的变化; (d) 折射率取不同值时 TBS 共振峰的变化;
 (e) 共振频率变化与样品厚度的关系; (f) 共振频率变化与样品折射率的关系

Fig. 7 (a, b) Transmission spectra with respect to the thicknesses of analyte in (a) MBS design and (b) TBS design;
 (c, d) Transmission spectra with respect to refractive index in (c) MBS design and (d) TBS design;
 (e) Resonant peak shift with respect to the thicknesses of analyte in MBS and TBS design;
 (f) Resonant peak shift with respect to refractive index in MBS and TBS design

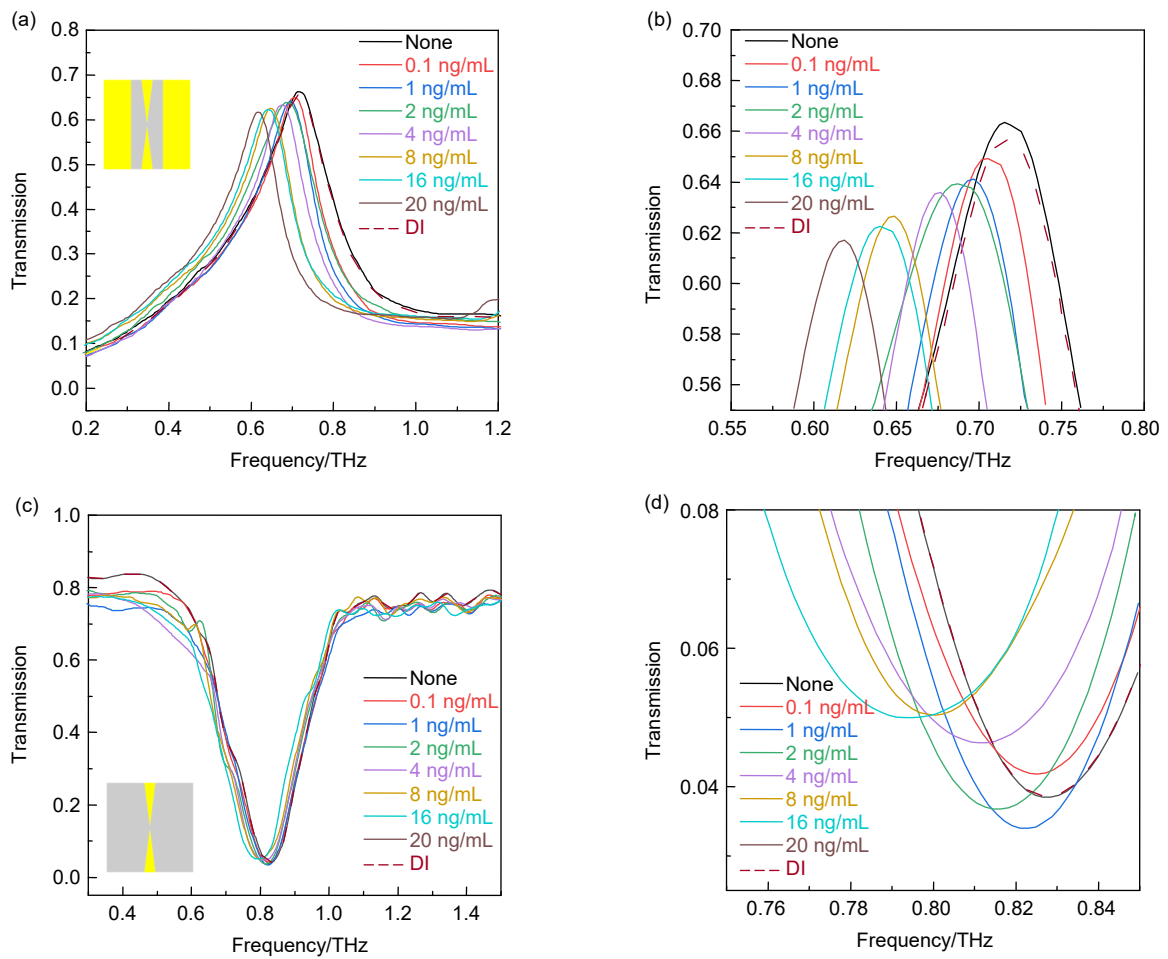


图 8 (a) MBS 对不同浓度铅离子溶液的透射谱; (b) 图 8(a)的局部放大图;
(c) TBS 对不同浓度铅离子溶液的透射谱; (d) 图 8(c)的局部放大图

Fig. 8 (a) Transmission spectra of MBS for different concentrations of the lead ion solution; (b) Magnified view of Fig. 8(a);
(c) Transmission spectra of TBS for different concentrations of the lead ion solution; (d) Magnified view of Fig. 8(c)

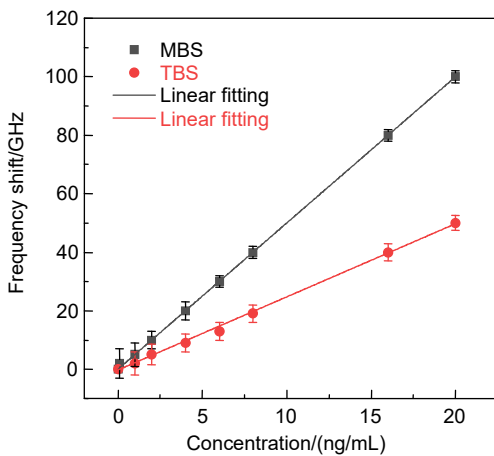


图 9 超表面传感器共振峰频移量与铅离子溶液浓度的对应关系

Fig. 9 The relationship between peak frequency shift of the metasurface sensor and concentrations of lead ion solution

4 结 论

利用超表面强局域表面等离子体共振, 设计一种优化了品质因数和有效模体积之比的蝴蝶结型太赫兹超表面传感器, 并且对水体中的痕量铅离子进行检测。通过 CST 软件仿真优化了连续金属边带宽度和微腔间隙大小, 研究了样品厚度和折射率对共振频移的影响, 优化后的 MBS 灵敏度高达 80 GHz/RIU。最后, 利用太赫兹时域系统测试了两种蝴蝶结型超表面附着不同浓度铅离子后的传感实验, 结果表明具有高 Q/V_{eff} 的 MBS 对低浓度铅离子溶液更加敏感, 检出限为 0.1 ng/mL, 是 TBS 检出限的 10 倍。仿真和实验结果表明, 优化后的蝴蝶结型超表面传感器灵敏度较高, 该研究结果对太赫兹频段超表面传感器的设计及应用具有一定的参考价值。

参考文献

- [1] Aragay G, Pons J, Merkoçi A. Recent trends in macro-, micro-, and nanomaterial-based tools and strategies for heavy-metal detection[J]. *Chem Rev*, 2011, **111**(5): 3433–3458.
- [2] Dehouck P, Cordeiro F, Snell J, et al. State of the art in the determination of trace elements in seawater: a worldwide proficiency test[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2016, **408**(12): 3223–3232.
- [3] Fu F L, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review[J]. *J Environ Manage*, 2011, **92**(3): 407–418.
- [4] Wani A L, Ara A, Usmani J A. Lead toxicity: a review[J]. *Interdiscip Toxicol*, 2015, **8**(2): 55–64.
- [5] Arora M, Kiran B, Rani S, et al. Heavy metal accumulation in vegetables irrigated with water from different sources[J]. *Food Chem*, 2008, **111**(4): 811–815.
- [6] Berlina A N, Zherdev A V, Dzantiev B B. Progress in rapid optical assays for heavy metal ions based on the use of nanoparticles and receptor molecules[J]. *Microchim Acta*, 2019, **186**(3): 172.
- [7] Singh H, Bamrah A, Bhardwaj S K, et al. Nanomaterial-based fluorescent sensors for the detection of lead ions[J]. *J Hazard Mater*, 2021, **407**: 124379.
- [8] de Souza I D, de Andrade A S, Dalmolin R J S. Lead-interacting proteins and their implication in lead poisoning[J]. *Crit Rev Toxicol*, 2018, **48**(5): 375–386.
- [9] Wallace D R, Djordjevic A B. Heavy metal and pesticide exposure: A mixture of potential toxicity and carcinogenicity[J]. *Curr Opin Toxicol*, 2020, **19**: 72–79.
- [10] Acar O. Determination of cadmium, copper and lead in soils, sediments and sea water samples by ETAAS using a Sc + Pd + NHNO chemical modifier[J]. *Talanta*, 2005, **65**(3): 672–677.
- [11] Koçak S, Tokuşoğlu Ö, Aycan Ş. Some heavy metal and trace essential element detection in canned vegetable foodstuffs by differential pulse polarography (DPP)[J]. *Electronic J Environ Agric Food Chem*, 2005, **4**: 871–878.
- [12] Goossens J, Moens L, Dams R. Inductively coupled plasma mass spectrometric determination of heavy metals in soil and sludge candidate reference materials[J]. *Anal Chim Acta*, 1995, **304**(3): 307–315.
- [13] Kot B, Baranowski R, Rybak A. Analysis of mine waters using X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Pol J Environ Stud*, 2000, **9**(5): 429–432.
- [14] Malitesta C, Guascito M R. Heavy metal determination by biosensors based on enzyme immobilised by electropolymerisation[J]. *Biosens Bioelectron*, 2005, **20**(8): 1643–1647.
- [15] De A, Kumari A, Jain P, et al. Plasmonic sensing of Hg(II), Cr(III), and Pb(II) ions from aqueous solution by biogenic silver and gold nanoparticles[J]. *Inorg Nano-Met Chem*, 2021, **51**(9): 1214–1225.
- [16] Sadrolhosseini A R, Shafie S, Rashid S A, et al. Surface plasmon resonance measurement of arsenic in low concentration using polypyrrole-graphene quantum dots layer[J]. *Measurement*, 2021, **173**: 108546.
- [17] Fen Y W, Yunus W M M, Yusof N A. Surface plasmon resonance optical sensor for detection of Pb²⁺ based on immobilized p-tert-butylcalix[4]arene-tetrakis in chitosan thin film as an active layer[J]. *Sensor Actuat B: Chem*, 2012, **171–172**: 287–293.
- [18] Chen L, Liao D G, Guo X G, et al. Terahertz time-domain spectroscopy and micro-cavity components for probing samples: a review[J]. *Front Inform Technol Electron Eng*, 2019, **20**(5): 591–607.
- [19] Li B, Wang M H, Wang N, et al. Preliminary study on heavy metal detection in soil using terahertz time-domain spectroscopy[C]//2011 Louisville, Kentucky, August 7-10, 2011: 1100020 (doi:10.13031/2013.37181).
- [20] Li B, Wang M H, Cao W, et al. Research on heavy metal ions detection in soil with terahertz time-domain spectroscopy[J]. *Proc SPIE*, 2011, **8195**: 81951V.
- [21] Lin S J, Xu X L, Hu F R, et al. Using antibody modified terahertz metamaterial biosensor to detect concentration of carcinoembryonic antigen[J]. *IEEE J Sel Top Quantum Electron*, 2020, **27**(4): 6900207.
- [22] Yang Y P, Xu D Q, Zhang W L. High-sensitivity and label-free identification of a transgenic genome using a terahertz meta-biosensor[J]. *Opt Express*, 2018, **26**(24): 31589–31598.
- [23] Qin B Y, Li Z, Hu F R, et al. Highly sensitive detection of carbendazim by using terahertz time-domain spectroscopy combined with metamaterial[J]. *IEEE Trans Terahertz Sci Technol*, 2018, **8**(2): 149–154.
- [24] Singh R, Cao W, Al-Naib I, et al. Ultrasensitive terahertz sensing with high-Q Fano resonances in metasurfaces[J]. *Appl Phys Lett*, 2014, **105**(17): 171101.
- [25] Zengin G, Wersäll M, Nilsson S, et al. Realizing strong light-matter interactions between single-nanoparticle plasmons and molecular excitons at ambient conditions[J]. *Phys Rev Lett*, 2015, **114**(15): 157401.
- [26] Chen X X, Chen Y H, Qin J, et al. Mode modification of plasmonic gap resonances induced by strong coupling with molecular excitons[J]. *Nano Lett*, 2017, **17**(5): 3246–3251.
- [27] Srinivasan K, Borselli M, Painter O, et al. Cavity Q, mode volume, and lasing threshold in small diameter AlGaAs microdisks with embedded quantum dots[J]. *Opt Express*, 2006, **14**(3): 1094–1105.
- [28] Gupta M, Singh R. Terahertz sensing with optimized Q/V_{eff} metasurface cavities[J]. *Adv Opt Mater*, 2020, **8**(16): 1902025.
- [29] Chen Y Q, Bi K X, Wang Q J, et al. Rapid focused ion beam milling based fabrication of plasmonic nanoparticles and assemblies via “Sketch and Peel” strategy[J]. *ACS Nano*, 2016, **10**(12): 11228–11236.
- [30] Chen Y Q, Xiang Q, Li Z Q, et al. “Sketch and Peel” lithography for high-resolution multiscale patterning[J]. *Nano Lett*, 2016, **16**(5): 3253–3259.
- [31] Hu J Y, Li Z, Zhai C Y, et al. Plasmonic photo-assisted electrochemical sensor for detection of trace lead ions based on Au anchored on two-dimensional g-C₃N₄/graphene nanosheets[J]. *Rare Met*, 2021, **40**(7): 1727–1737.

Optimized bow-tie metasurface and its application in trace detection of lead ion

Zhang Junqing^{1,2}, Wu Yiping^{1,2}, Chen Shenghao^{1,2}, Gu Shiyi³, Sun Li⁴, Zhou Ming⁴, Chen Lin^{1,2,5*}

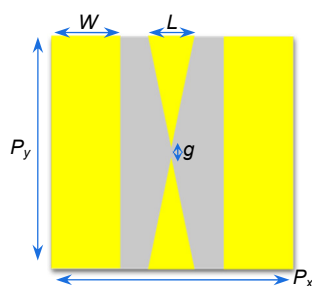
¹College of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

²Shanghai Key Laboratory of Modern Optical System, Shanghai 200093, China;

³The Sino-British Colledge, Shanghai 200031, China;

⁴Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China;

⁵Institute of Intelligent Science and Technology, Tongji University, Shanghai 200092, China



Top view of the unit cell

Overview: Lead ion pollution in water is becoming a serious worldwide environmental problem. Effective and efficient detection of lead ion pollution requires sensitive and selective sensors with rapid on-site detection ability for performing the desired detection. Traditional spectroscopy, electrochemical, and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) methods for lead ion detection have some problems, such as complex experimental technology, long measuring period, expensive equipment and so on, which are only suitable for laboratory analysis. In this direction, one appropriate alternative approach is exploring plasmonic metasensor technology for low-level lead ion detection, which offers sophisticated opportunities in lead ion detection and ecological environment protection. Terahertz wave has unique characteristics of low photon energy, excellent security and the nonionizing effect. Metasurfaces are promising tools that have facilitated precise screening and recognition of diverse molecules and biomolecules through substantial field confinement at subwavelength geometries. The terahertz metasurface sensor stems from its capability to squeeze electromagnetic fields, simultaneously in frequency and space. However, the radiative and nonradiative losses limit the quality factor (Q) of the metasurface. The observation and study of the effectively low mode volume (V_{eff}) were firstly reported in the middle of the twenty century, which was primarily established based on quantum electrodynamics. Metasurface designs with Q/V_{eff} cavities become extremely important for enhancing the light-matter interaction.

In this work, we demonstrate a modified bow-tie terahertz metasurface platform containing a micron-sized cavity with an optimized Q/V_{eff} value. The structural unit is composed of a mirror symmetrical metallic bow tie in the middle and two continuous metallic strips on both sides. Continuous metallic strip enhances the overall capacitance of metasurface unit cell, which allows the capacitive split gap cavity to store larger electromagnetic energy. When the continuous metal strip width is $25 \mu\text{m}$ and the gap size is $2 \mu\text{m}$, the Q/V_{eff} of the proposed bow-tie terahertz metasurface reaches a maximum of $2.2 \mu\text{m}^{-3}$ at 0.7 THz . For $4 \mu\text{m}$ thick analyte layer, and the sensitivity is about 80 GHz/RIU (refractive index unit), which is higher than traditional bow tie metasurface. The proposed metasurface is manufactured using a surface micromachining process and characterized by a THz time-domain spectroscopy (THz-TDS) system. For the lead ion solution with different concentrations, the experimental results indicate that the resonance frequency of the terahertz metasurface sensor decreases with the increase of the concentration of lead ion solution on the surface. When the concentration of lead ion solution ranges from 0.1 ng/mL to 20 ng/mL , the resonance frequency shift shows good linearity to the concentration of lead ion solution and the limit of detection (LOD) reaches 0.1 ng/mL . It is expected to provide a new lead ion solution detection scheme for the field of environmental protection and food safety.

Zhang J Q, Wu Y P, Chen S H, *et al.* Optimized bow-tie metasurface and its application in trace detection of lead ion[J]. *Opto-Electron Eng*, 2021, 48(8): 210123; DOI: 10.12086/oe.2021.210123

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (61671302), the Shuguang Program of Shanghai, China (18SG44), and Shanghai Academy of Environmental Sciences Innovation Foundation, China (2020190189)

* E-mail: linchen@usst.edu.cn