

引用本文: 张雅博, 裴广奥, 叶云霞, 等. 基于激光制备的金纳米颗粒复合 THz 超材料传感器[J]. 光通信技术, 2025, 49(2): 7-10.

基于激光制备的金纳米颗粒复合 THz 超材料传感器

张雅博¹, 裴广奥¹, 叶云霞^{1,2*}, 戴子杰²

(1. 江苏大学 机械工程学院, 江苏 镇江 212013; 2. 江苏大学 微纳光电子与太赫兹技术研究院, 江苏 镇江 212013)

摘要: 为了解决传统农药检测方法复杂预处理和低灵敏度的问题, 提出了一种基于激光制备的金纳米颗粒(AuNPs)复合太赫兹(THz)超材料传感器。通过皮秒激光直写和纳秒激光扫描技术, 分别制备了周期性双U形超材料阵列和AuNPs, 并将两者结合以增强THz波与分析物的相互作用。仿真和实验结果表明, AuNPs诱导的局部电场增强显著提升了传感器的灵敏度, 复合传感器的THz谐振强度相比裸传感器提高了12倍以上。实验数据进一步显示, 该传感器对百草枯的检测限可达10 $\mu\text{g/mL}$ 。

关键词: 太赫兹; 金纳米颗粒; 超材料; 农药检测; 激光加工

中图分类号: TN253; O436 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-5561(2025)02-0007-04

DOI: 10.13921/j.cnki.issn1002-5561.2025.02.002

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Au nanoparticles composite THz metamaterial sensor based on laser fabrication

ZHANG Yabo¹, PEI Guang'ao¹, YE Yunxia^{1,2*}, DAI Zijie²

(1. School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang Jiangsu 212013, China;

2. Institute of Micro-nano Optoelectronics and Terahertz Technology, Jiangsu University, Zhenjiang Jiangsu 212013, China)

Abstract: To address the issues of complex pretreatment and low sensitivity in traditional pesticide detection methods, an Au nanoparticles(AuNPs) composite terahertz(THz) metamaterial sensor based on laser fabrication is proposed. Periodic double U-shaped metamaterial arrays and AuNPs are prepared using picosecond laser direct writing and nanosecond laser scanning techniques, respectively. The combination of these two components enhances the interaction between THz waves and analytes. The simulation and experimental results demonstrate that the local electric field enhancement induced by AuNPs significantly improves the sensor's sensitivity, with the THz resonance intensity of the composite sensor being more than 12 times higher than that of the bare sensor. The experimental data further reveal that the detection limit of the sensor for chlorothalonil can reach 10 $\mu\text{g/mL}$.

Key words: Terahertz, Au nanoparticles, metamaterial, pesticide detecting, laser processing

0 引言

农药因其广谱性和经济性, 在病虫害防治、灭菌

除草等领域具有重要应用价值。然而, 过量残留引发的环境与健康风险使得农药残留检测成为食品安全领域的关键课题。现有检测技术主要包括高效液相色谱法^[1]、气相色谱法^[2]、毛细管电泳法^[3]及喇曼光谱法^[4-5]等。上述方法虽各具优势, 但均存在明显局限: 传统色谱法前处理步骤繁琐且检测周期长, 光谱法则受制于灵敏度不足, 难以满足实际检测需求。因此, 开发兼具高效性与准确性的新型检测技术已成为当前研究的重要方向。

太赫兹(THz)波因其独特的光电特性^[6-7], 如指纹谱性、宽带性、非电离辐射和高穿透性, 在物质鉴别、下一代无线通信及无损探伤等领域展现出广阔的应用前景^[8]。特别是其指纹光谱特性为痕量物质检测提

收稿日期: 2024-04-03。

基金项目: 国家自然科学基金项目(62205131)资助; 江苏省自然科学基金项目(BK20220519)资助; 江苏高等学校自然科学基金重大基础研究项目(22KJB140002)资助; 镇江市 2023 年科技创新基金项目(SS2023009)资助。

作者简介: 张雅博(1999—), 男, 硕士研究生, 现就读于江苏大学机械工程学院光学工程专业, 主要从事太赫兹超材料制备与性能提升研究工作, 包括食品农药残留检测限优化及超快激光精密加工金属微纳结构。

*** 通信作者:** 叶云霞(1978—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为功能表面激光精密加工技术、微纳器件激光制备技术、激光冲击波制造技术。



张雅博,裴广奥,叶云霞,等: 基于激光制备的金纳米颗粒复合 THz 超材料传感器

供了新途径。例如,孙旭东等人^[8]通过对比昆虫异物与红茶叶的 THz 吸收曲线,利用两者吸收系数和介电损耗的显著差异建立了异物掺杂的定性判别模型。研究表明,亚波长金属器件在调控和传输 THz 波^[9]方面具有极低的吸收损耗,通过优化超材料结构可显著增强 THz 波与物质间的相互作用,从而提高传感检测灵敏度。例如,DENG X 等人^[10]设计了一种非对称双开口环超材料传感器,结合 THz 光谱用于有机柠檬酸盐检测;MA S 等人^[11]提出了一种集成在聚酰亚胺基板上的十字形铝谐振器,实现了食品防腐剂苯甲酸的高灵敏度检测;DAI Z 等人^[12]开发了一种金属-石墨烯复合超材料传感器,通过添加石墨烯将百菌清溶液的检测限降低至 100 pg/mL。

尽管单一的超材料传感器已难以满足更高灵敏度的需求,但纳米颗粒凭借其尺寸效应所赋予的独特物理、化学和光学性质,在许多领域得到了广泛应用^[13-15],同时也为提升超材料检测灵敏度提供了可能。例如,MU T L 等人^[16]通过化学合成方式在超材料表面添加银纳米颗粒,使检测灵敏度提升了 19.42 GHz/RIU,但其加工工艺复杂,限制了实际应用推广。为此,本文提出一种基于激光制备的金纳米颗粒(AuNPs)复合 THz 超材料传感器(下文简称复合超材料传感器)。

1 实验与方法

本文采用激光加工技术,设计出亚波长金属结构与 AuNPs 的复合结构,以实现高灵敏度检测。通过优化超快激光工艺参数,构筑粒径为 50 nm 的高品质 AuNPs 和周期性阵列结构。

1.1 结构设计与电磁模拟

本文设计的复合超材料传感器结构如图 1 所示。该传感器采用双 U 形微米阵列与 AuNPs 的复合构型,具体结构参数为: x 、 y 方向周期分别为 $P_x=240\text{ }\mu\text{m}$ 和 $P_y=270\text{ }\mu\text{m}$,双 U 结构主体宽度 $a=220\text{ }\mu\text{m}$,条形线宽度 $b=30\text{ }\mu\text{m}$,双 U 金属线宽度统一为 $c=d=50\text{ }\mu\text{m}$,硅衬底厚度为 $400\text{ }\mu\text{m}$ 。为研究该复合结构在 THz 波段的电磁响应特性,本文采用 CST Microwave Studio 时

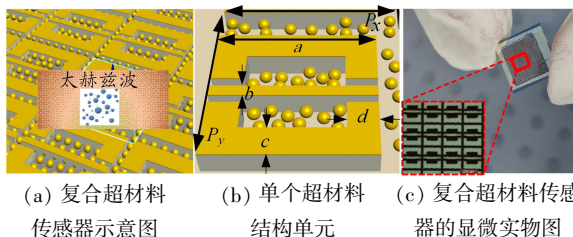


图 1 复合超材料传感器结构

域求解器进行全波电磁仿真。

仿真过程中,硅衬底介电常数设置为 11.9,介电损耗为 2.5×10^{-4} 。金属材料参数选取银电导率、金电导率分别为 $6.301\text{ }\times 10^7$ 、 $4.561\times 10^7\text{ S/m}$ 。边界条件设置如下: x 方向为电边界($E_z=0$), y 方向为磁边界($H_z=0$), z 方向设置为开放空间。为确保计算精度,网格部分采用自适应加密策略,最小网格步长控制为 12.5 nm。在 AuNPs 建模环节,通过 Matlab 生成随机分布坐标点集,经参数化处理后导入 CST 平台实现三维模型构建。

1.2 复合超材料传感器制备

本文采用一种基于皮秒/纳秒双激光系统的微加工工艺,可实现复合超材料传感器的高效制备。具体制备过程如图 2 所示。工艺流程如下:1)选取 $400\text{ }\mu\text{m}$ 本征高阻硅片作为基底,依次进行无水乙醇和去离子水超声清洗;2)采用磁控溅射技术在硅基底表面沉积 200 nm 厚银膜;3)通过皮秒激光直写技术在银膜表面加工周期性双 U 形超材料阵列,结构尺寸误差严格控制在 5% 以内;4)采用热蒸发工艺在超材料表面制备 10 nm 金膜作为纳米颗粒前驱体;5)利用纳秒激光对金膜实施扫描辐照,通过激光热效应使金膜熔融并重结晶为均匀分布的 AuNPs。该方法通过激光参数调控实现微纳结构的跨尺度集成,显著提升制造效率。

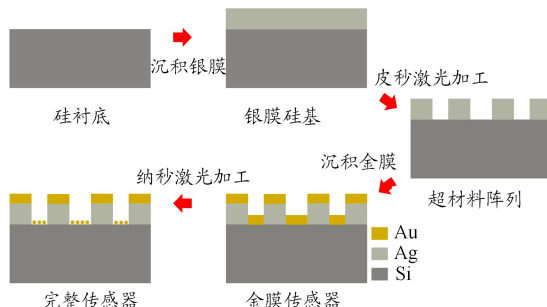


图 2 复合超材料传感器制备过程

皮秒激光系统由皮秒激光器、扩束镜、带场透镜的扫描振镜和 3D 精密平移平台组成。皮秒激光在扫描振镜的引导下,将 Ag 层烧蚀成所需超材料结构。纳秒激光器与皮秒激光器的详细参数如表 1 所示。

沉积的 Au 膜分为两部分:一部分涂覆于 200 nm 厚的 Ag 层上,另一部分直接沉积于硅衬底上。由于

表 1 2 种激光微加工参数

激光器类型	波长/nm	脉宽/ps	重复频率/kHz	扫描速度/(mm/s)	光斑直径/ μm	功率/W
皮秒激光器	355	15	200	200	15	15
纳秒激光器	1 064	6×10^3	50	10	50	16

Ag 和 Si 的热导率分别为 429、150 W/mK^[19-20], Au/Si 部分的热积累大于 Au/Ag/Si 配置中的热积累, 因此 AuNPs 选择性地形成于裸硅衬底上。实验采用波长为 1 064 nm、重复频率为 50 kHz、脉宽为 6 ns、光斑直径为 50 μm 的纳秒激光系统实施辐照处理。AuNPs 在不同的纳秒激光加工参数下的产率如图 3 所示。可以看出, 激光制备 AuNPs 确实可行, 且产率与激光能量密度相关。

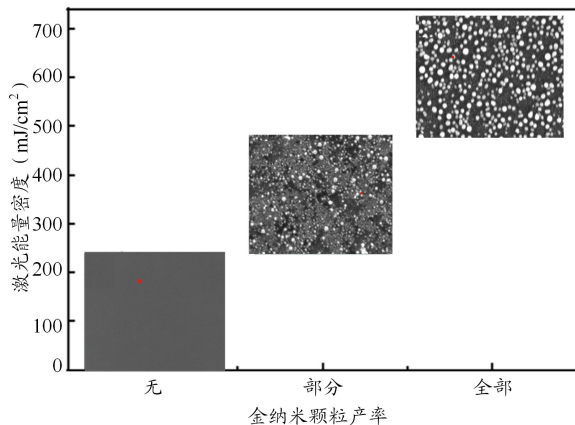


图 3 AuNPs 在不同的纳秒激光加工参数下的产率

1.3 测试过程

制备液样时, 将适量百菌清粉溶于丙酮中, 配制不同浓度 (0、10、20、30 $\mu\text{g/mL}$) 的溶液。为研究 AuNPs 对传感器灵敏度的影响, 本文使用 THz 时间域光谱系统分别测量裸传感器和复合超材料传感器的灵敏度。实验环境温度保持在 23 ± 0.1 $^{\circ}\text{C}$, 空气湿度通过引入干燥氮气降至 5% 以下, 系统频率分辨率为 1.9 GHz, 每次测量取 1 024 个频谱的平均值作为最终结果。

传感检测过程中, 先后测量裸传感器、复合超材料传感器对不同浓度百菌清溶液的响应。每次浓度测量后, 将传感器浸泡于丙酮中 30 min 以去除残留百菌

清, 再用无水乙醇漂洗 5 min 以清除丙酮, 最后置于充满氮气的环境中干燥, 以便进行下一次测试。

2 分析与讨论

仿真中, 本文分别分析了裸传感器和复合超材料传感器表面电场分布, 以及这 2 种传感器对表面分析物折射率变化的灵敏度。环境介质为空气 (折射率 1.0), 分析物层折射率从 1.0 增大到 2.0, 增量为 0.2。这 2 种传感器在不同折射率下的仿真透过率如图 4 所示。从图 4(a) 和图 4(b) 可以看出, 复合超材料传感器在 1.11 THz 谐振频率下的透过率从 100% 下降至 80%, 而裸传感器对环境折射率的变化几乎没有响应。从图 4(c) 可以看出, 复合超材料传感器的相对透过率变化幅度较裸传感器增强了 100% 以上。

为进一步分析 AuNPs 增强效应的机理, 本文模拟了裸传感器和复合超材料传感器共振峰处的电场分布。在 THz 波照射下, AuNPs 产生电荷积累, 并因尖端效应引起局部电场增强。在同一区域内观察电场强度发现, 复合超材料传感器的最大电场强度 (7×10^5 V/m) 是裸传感器 (2×10^5 V/m) 的近 3.5 倍。根据电磁波物质极化理论, 原子中的电荷在电场作用下运动, 正负电荷分离形成诱导偶极子极化, 因此 AuNPs 诱导了一个增强的局部电场, 加强了 THz 波与分析物之间的相互作用, 从而提高了传感器的灵敏度。

基于上述 AuNPs 增强电场的机理分析, 为进一步验证金膜纳米颗粒化的结构优化效果, 本文对比了 3 种不同金膜结构的传感器性能: 无纳米颗粒传感器 (stra)、部分金膜转化为纳米颗粒传感器 (strb)、全部金膜转化为纳米颗粒传感器 (strc), 仿真结果如图 5、图 6 所示。可以看出, 纳米颗粒化程度越高, 传感器的折射率变化越显著; 当百菌清溶液的浓度从 0 $\mu\text{g/mL}$ 递增

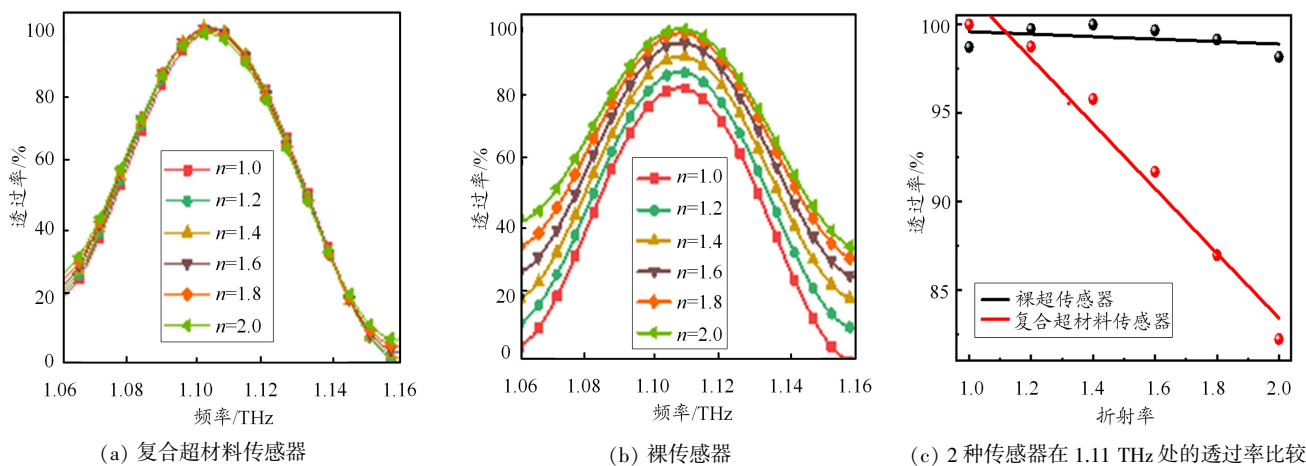


图 4 2 种传感器在不同折射率下的仿真透过率

张雅博, 裴广奥, 叶云霞, 等: 基于激光制备的金纳米颗粒复合 THz 超材料传感器

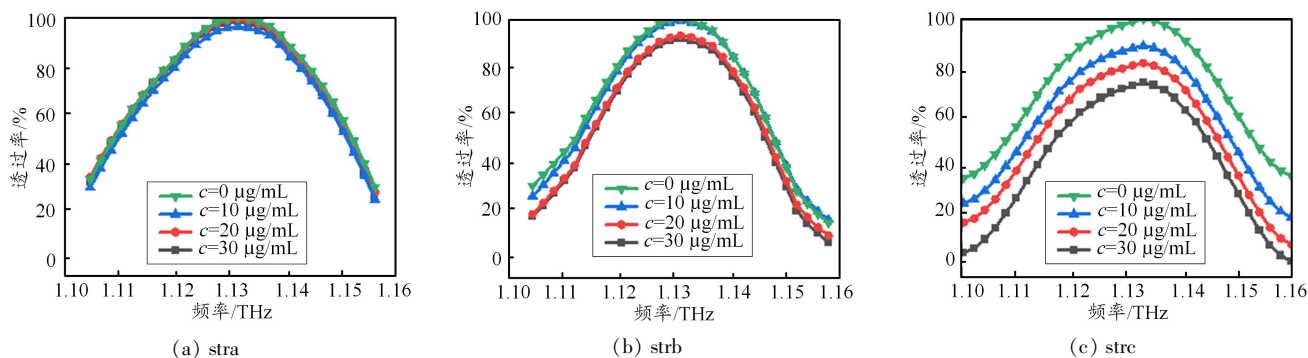


图5 3种情况下的传感器透过率变化

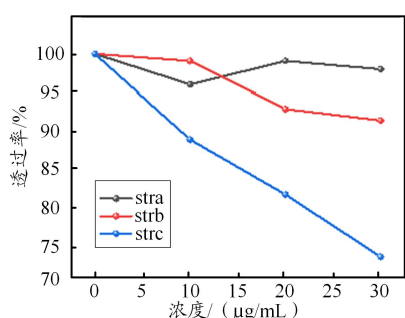


图6 1.13 THz 处透过率变化与浓度的关系

至 30 $\mu\text{g/mL}$ 时, strc 的透过率下降幅度 (26%) 远超 stra (2%) 和 strb (11%), 且其谐振强度较 stra 提升超过 12 倍。这一结果进一步证实 strc 可最大化局域电场增强效应, 从而将检测限降低至 10 $\mu\text{g/mL}$, 验证了复合超材料结构在痕量检测中的性能优势。

3 结束语

本文设计并制备了一种复合超材料传感器, 并通过实验验证了其在 THz 波段对百菌清进行痕量检测的有效性。利用皮秒和纳秒激光器实现了 THz 超材料与 AuNPs 的多级加工。仿真结果表明: 在分析物折射率从 1.0 逐步升高至 2.0 的条件下, 复合超材料传感器的透过率从 100% 显著下降至 80%, 而裸传感器对折射率变化几乎无响应; AuNPs 诱导的增强局部电场显著加强了 THz 波与分析物之间的相互作用, 复合超材料传感器的 THz 谐振强度较裸传感器提升了 12 倍以上; 全部金膜转化为纳米颗粒传感器的百菌清检测限为 10 $\mu\text{g/mL}$, 为激光制备超材料农药传感性能的提升提供了新思路。这种基于 THz 金纳米颗粒功能化超材料的传感器有望在环境监测、食品安全和制药领域得到广泛应用。

参考文献:

- [1] ABBASPOUR M, FARAJZADEH M A, SOROURADDIN S M, et al. Monitoring of nine pesticides in different cereal flour samples with high performance liquid chromatography-diode array detection [J]. Analytical Methods, 2019, 11(31): 4022–4033.
- [2] DANIEL D, DOLAGO C L. Determination of multiclass pesticides

residues in corn by QuEChERS and capillary electrophoresis tandem mass spectrometry[J]. Food Analytical Methods, 2019, 12(7): 1684–1692.

[3] ARMENTA S, QUINTAS G, GARRIGUES S, et al. Mid-infrared and Raman spectrometry for quality control of pesticide formulations[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2005, 24(8): 772–781.

[4] ARMENTA S, GARRIGUES S, DELA G M. Determination of iprodione in agrochemicals by infrared and Raman spectrometry[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007, 387: 2887–2894.

[5] SHEN S, LIU X, SHEN Y, et al. Recent advances in the development of materials for terahertz metamaterial sensing[J]. Advanced Optical Materials, 2022, 10(1): 2101008-1–2101008-5.

[6] SHI W, DONG C, HOU L, et al. Investigation of aging characteristics in explosive using terahertz time-domain spectroscopy[J]. International Journal of Modern Physics B, 2019, 33(24): 1950272-1–1850272-4.

[7] WANG X, HUANG S C, HU S, et al. Fundamental understanding and applications of plasmon-enhanced Raman spectroscopy[J]. Nature Reviews Physics, 2020, 2(5): 253–271.

[8] 孙旭东, 刘俊彬. 茶叶夹杂昆虫异物 THz 光谱检测研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(9): 2723–2728.

[9] 孙书超, 孟阔. 表面修饰的亚波长金属 Cu 狭缝结构透射特性研究[J]. 光通信技术, 2023, 47(5): 45–49.

[10] DENG X, SHEN Y, LIU B, et al. Terahertz metamaterial sensor for sensitive detection of citrate salt solutions[J]. Biosensors, 2022, 12(6): 408–408.

[11] MA S, LI F, SU Y, et al. Detection of benzoic acid additive based on a Terahertz metasurface sensor[J]. Photonics, 2023, 10(6): 663–663.

[12] DAI Z, YANG M, MOU T, et al. Tracing pictogram-level chlorothalonil pesticide based on terahertz metal-graphene meta-graphene hybrid metasensors[J]. Optics Communications, 2023, 529: 129025-1–129025-5.

[13] ZHANG Y, YE Y, SONG X, et al. High-sensitivity detection of chlorothalonil via terahertz metasensor[J]. Materials Research Express, 2020, 7(9): 095801-1–095801-6.

[14] WANG J, QIAO W, MU X. Au tip-enhanced Raman spectroscopy for catalysis[J]. Applied Sciences, 2018, 8(11): 2026–2026.

[15] BHATTARAI A, NOVIKOVA I V, EL-KHOURY P Z. Tip-enhanced Raman nanographs of plasmonic silver nanoparticles [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(45): 27765–27769.

[16] MU T L, YE Y X, DAI Z J, et al. Silver nanoparticles-integrated terahertz metasurface for enhancing sensor sensitivity [J]. Optics Express, 2022, 30(23): 41101–41109.