

# 高深宽比金属光栅制备及中红外波段传感特性

郑改革\* 陈云云 徐林华 赖敏

(南京信息工程大学 物理与光电工程学院 应用物理系 江苏 南京 210044)

**摘要:**利用纳米压印结合溅射和反应离子刻蚀工艺制备了具有高深宽比的金光栅,使用傅里叶变换红外光谱仪测得了反射谱线.测量结果显示,只在 p 偏振光垂直于光栅矢量方向入射条件下才存在共振反射峰,证明了“伪表面等离子体激元波”的存在.基于严格耦合波分析理论计算了金属光栅的反射率,研究了其作为中红外波段波长调制型表面等离子体共振传感器的可行性.数值计算表明负级次衍射光波对应的共振反射峰的移动能获得较高的波长灵敏度.对于深宽比为 10 的金光栅结构,+1 级次和 -3 级次衍射光波对应的波长灵敏度分别为 1600 nm/RIU 和 5000 nm/RIU,品质因子分别为 20 RIU<sup>-1</sup>和 60 RIU<sup>-1</sup>.

**关键词:**高深宽比金属光栅;表面等离子体共振传感器;严格耦合波理论

**中图分类号:** O436.1 **文献标识码:** A

## Fabrication and application of high aspect ratio metallic gratings for sensing in the mid-infrared region

ZHENG Gai-Ge\*, CHEN Yun-Yun, XU Lin-Hua, LAI Min

(School of Physics and Optoelectronic Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China)

**Abstract:** A method for fabricating high aspect ratio (HAR) metallic gratings using nanoimprint together with sputtering and reactive-ion etching (RIE) was introduced. The reflection spectrum is measured by Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometer in the mid-infrared (Mid-IR) region. The reflection peaks will appear just when the p-polarized light incident normally to the grating vector direction, which is very similar to the phenomenon of surface plasmon resonance. This is the so-called spoof surface plasmon resonance (SSPR). Theoretical analysis based on rigorous coupled wave showed that spoof surface plasmon resonance is very sensitive to the change of refractive index in the surface of the metal. Thus this phenomenon has its potential use as a refractive index sensor. In addition, the shift of resonance wavelength with the refractive index of the metal surface is completely linear. The refractive index sensitivity of the Mid-IR SPR sensor are predicted to be 1600 nm per refractive index unit (1600 nm/RIU) and 5000 nm/RIU for the positive and negative order diffractive waves, respectively. The corresponding figure of merits of the whole system is predicted to be 20 RIU<sup>-1</sup> and 60 RIU<sup>-1</sup>, respectively. The list of applicable target materials will certainly expand greatly if mid-IR SPR-based sensors are developed.

**Key words:** high aspect ratio metallic gratings; surface plasmon resonance sensor; rigorous coupled wave analysis

**PACS:** 42.79.-e

### 引言

随着纳米技术和表面等离子体激元光学 (Plasmonics) 的兴起,光栅电磁理论研究不断深入,光与金属光栅结构相互作用时呈现的新颖光学效应成为

一个新的研究热点.很多奇异光学现象逐渐被发现,比如介质层上的亚波长金属光栅产生的表面等离子体激元 (Surface Plasmon, SP) 可以极大地增强光栅下介质层内的透射光强<sup>[1-2]</sup>;亚波长金属光栅能够同时实现 s 偏振 (电矢量平行于光栅刻槽) 的高反射

收稿日期:2012-01-06,修回日期:2012-07-03

Received date: 2012-01-06, revised date: 2012-07-03

基金项目:国家自然科学基金(209070201);南京信息工程大学青年教师创新培养基金(20110423)

Foundation items: Supported by National Natural Science Foundation of China (20907021), Foundation for Outstanding Young Teachers of Nanjing University of Information Science & Technology (20110423)

作者简介 (Biography): 郑改革 (1984-),男,江苏新沂人,博士,讲师,主要从事纳米光子材料与器件的研究. E-mail: eriot@126.com.

\* 通讯作者 (Corresponding author): E-mail: eriot@126.com.

和 p 偏振(电矢量垂直于光栅刻槽)的高透射<sup>[2-3]</sup>等.对金属光栅的表面等离子体激元波(Surface Plasmon Wave, SPW)的研究目前主要局限在可见光和近红外频谱内,众多基于光栅耦合的表面等离子体共振(Surface Plasmon Resonance, SPR)传感器被设计和制备出来<sup>[4-8]</sup>.最近才有学者理论研究金属光栅用于中红外频段传感应用的可行性<sup>[9-10]</sup>.倘若中红外波段的 SPR 光学传感器被研制出来,在生物医学和化学方面将会有更多的目标材料可以被检测.

为了将平面金属薄膜耦合到纳米光栅形成 SPR 传感器,以提高灵敏度,需要制备具有高深宽比结构的光栅.制备金属光栅的方法很多,传统的方法包括机械划刻和化学刻蚀等,但这些方法一般精度较低且难以制备特殊结构的光栅.近年来人们也对光栅的其他加工技术进行了研究,例如 X 射线全息光刻、电子束光刻和 X 射线光刻等.本文利用纳米压印结合溅射和反应离子刻蚀工艺制备了深宽比为 10 的双脊金属光栅,使用傅里叶变换红外光谱仪(Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR)测得了光栅的反射谱线,证明了中红外波段伪表面等离子体激元(Spoof Surface Plasmon, SSP)的存在.严格耦合波分析(Rigorous Coupled Wave Analysis, RCWA)与数值计算结果显示,长波长处金属光栅表面形成的周期性电磁波对金属表面物质折射率的改变同样十分敏感,这种性质可以用来作为光学传感器.相对于监测正级衍射光波对应的共振反射峰的移动,记录负级衍射波对应的共振反射峰的移动能获得更高的波长灵敏度和品质因子.

## 1 高深宽比金光栅的制备与光谱响应

为了在硅片上制备出金光栅结构,首先在经过清洁处理的硅片上用电子束蒸发镀上镍(Cr)层起黏附作用,再旋涂环烯烃聚合物(COP)薄膜.在 50 W 条件下蒸镀 7 min,得到的 Cr 层厚度约为 120 nm.制备高深宽比的光栅一般涉及到纳米压印、溅

射、多步反应离子刻蚀等工艺过程,如图 1 所示.其主要制备过程简述如下:

(1) 压印模板的材料必须采用硬质材料,采用硅作为压印模板,并直接在硅片上刻蚀出光栅图形.刻蚀采用 SAMCO 公司的 RIE-10NR 型反应离子刻蚀机,反应腔压强为 10 Pa,射频刻蚀频率为 13.56 MHz,射频功率为 70 W,反应时间为 24 min,刻蚀工艺气体为四氟化碳(CF<sub>4</sub>).刻蚀出硅纳米图案后,直接采用氧等离子体刻蚀方法去除残余的光子束光刻胶(SAMCO; Compact Etcher),反应时间为 5 min.为了去除模板上可能留下的光刻胶,使用 Daikin 公司提供的 HD-1101Z 溶液对模板进行冲洗,并在室温下储存 10 h 后再进行下一次实验.

(2) 在实验中,首先将 ZEON CORPORATION 公司提供的 COP 薄膜旋涂在硅片衬底上. COP 板的透射率为 92%,折射率为 1.509,热形变温度为 123 °C.在旋涂过程中要用高于 3 000 r/min 的转速,保证旋涂出均匀的膜层.

(3) 在纳米压印机(SCIVAX, X-200)中在 1000 N 压力、150 °C 条件下实验 2 min,压印结束将衬底温度冷却到 50 °C,以 10 μm/s 的速度将压印模板与衬底直接脱模分离.

(4) 利用 Anelva E-200S 溅射系统在制备出的光栅结构上镀 Au 薄膜 60 s.

(5) 利用反应离子刻蚀机(Samco-10NR 型)对纳米复合结构进行刻蚀.用 Ar 和 CF<sub>4</sub> 混合气体在室温下刻蚀上表面的金 6 min.

(6) 用氧反应离子刻蚀(O<sub>2</sub>RIE)残留的 COP 层.在气体流速为 50 sccm(标准状态下每分的毫升数),射频功率为 100 W,反应时压力为 10 Pa 的刻蚀参数下,刻蚀速率可稳定在 140 nm/min.

(7) 最后用氯苯、丙酮溶液超声清洗掉光刻胶,就会在硅片上留下需要制备的金光栅结构.

基于这一实验流程,制备了不同结构的金属光栅结构.图 2 和图 3 为制备的金属光栅结构和对应的 SEM 照片.

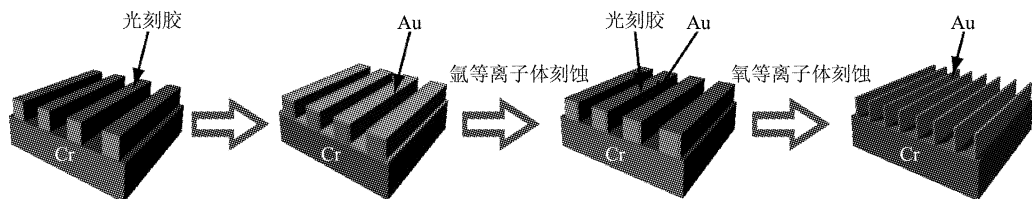


图 1 高深宽比双脊金属光栅的制备流程  
Fig. 1 The process for fabrication of high aspect ratio metallic grating

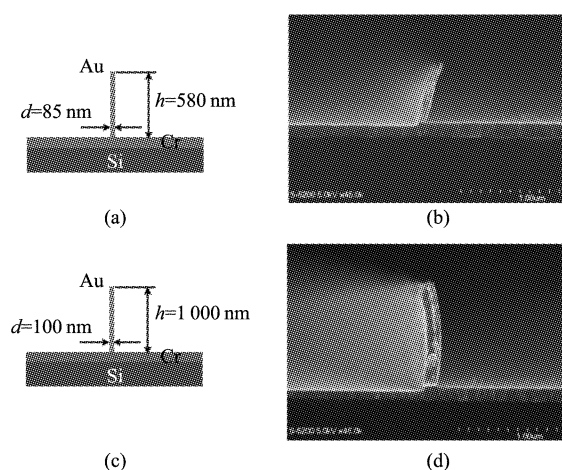


图2 利用纳米压印制备的两种不同深宽比的光栅结构(只测量一个光栅脊)

Fig. 2 SEM pictures for two grating structures with different aspect ratios

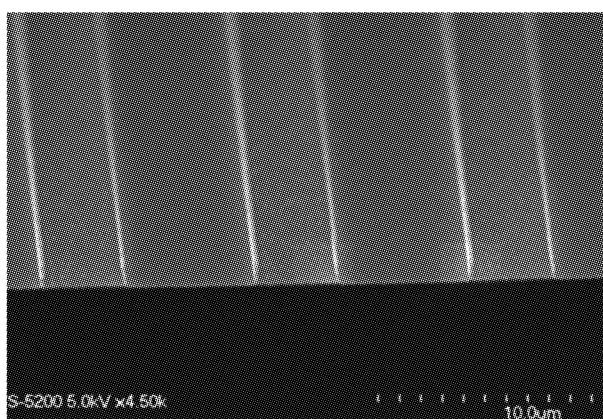


图3 实验制备的高深宽比光栅结构的全貌,其他结构参数同图2(c)一致

Fig. 3 SEM picture of the overall view of the fabricated HAR metallic grating structure. The other parameters are the same as in Fig. 2(c)

制备出的光栅并不一定严格垂直于水平面,因为制备涉及脱模、刻蚀、溅射等多个流程,这些环节中的偏差都会影响最终的制备精度. 集成电路制造行业常用的干法刻蚀方式主要有感应耦合等离子刻蚀(ICP)和反应离子刻蚀(RIE). 在实验中我们选择后者是因为 ICP 刻蚀方式从本质上而言是增强的反应等离子体刻蚀技术,与 RIE 相比它在反应室里的电极上增加了一个射频电源,如此就可给等离子体提供一个偏电压,供给等离子体能量使等离子体垂直作用于基片,加强了物理性的溅射作用. 所以在 ICP 刻蚀中,等离子体的能量更大,会产生不均匀的刻蚀作用,致使漏刻现象发生.

红外光谱仪既可测量发射光谱,又可测量吸收

或反射光谱. 在日本理化学研究所(RIKEN)作者使用 HITACHI 270-30 型 FT-IR 按照图 4(a)所示的测量条件对图 3 对应的样品进行了测试,其中  $w_1 = 10 \mu\text{m}$ ,  $w_2 = 4.2 \mu\text{m}$ , 入射角度固定为  $20^\circ$ , 测量结果如图 4(b)所示. 由于此种光栅结构不透光(RCWA 计算验证了这一点),所以可以认为吸收率( $A$ )和反射率( $R$ )的和为 1.

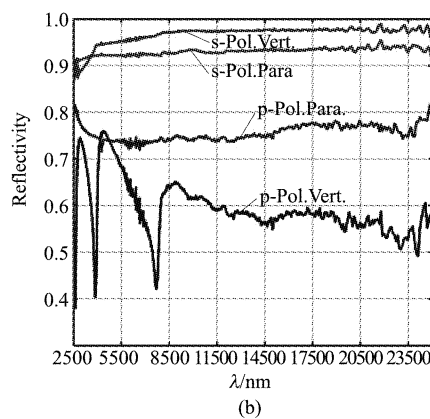
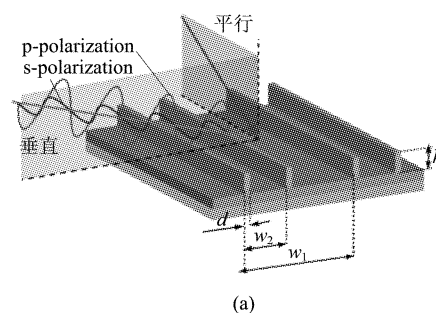


图4 (a)样品测试条件,(b)得到的反射谱线

Fig. 4 (a) Conditions for the measurement of reflection spectrum, and (b) the experimental result

可以发现只有 p 偏振垂直入射的光波才能激发周期性表面电磁波,在 s 偏振光入射时,不存在周期性表面电磁波,所以不管入射方向如何,此光栅结构对 s 偏振光都表现出强反射. 在长波长处(中红外波段),金属介电常数的实部和虚部都很大,金属可近似为理想导体. SPP 只能维持很弱的束缚态而无法有效的把光局域在金属表面. 一般来说金属的等离子体频率在紫外或者可见光波段,要想降低到低频区(比如中红外波段)是不太可能的. PENDRY J B 证明如果在平板金属的表面上加工一些微结构例如一维的金属光栅或者二维的金属孔则这种平板金属的表面能够支持一种类似于表面等离子体激元的表面波<sup>[11]</sup>. 此表面态并不是由表面的电子与入射光子的耦合所形成,它们的性质与真正的 SP 有着极其相似的地方,所以被称为 SSP<sup>[11-12]</sup>.

当 p 偏振光入射到光栅表面时,产生一系列衍射光波,当入射光波长选取不同数值时,会使得不同极次的衍射光波的波矢与 SPW 匹配,从而产生共振现象. 由于各级次衍射光波同 SPW 的耦合效率不相同,因此共振反射峰的深度也不相同. 这种等效表面等离子体激元的“表面等离子体频率”(一种等效的模型)能够单纯依靠金属表面的结构参数来人为的控制.

## 2 严格耦合波分析及传感应用

SP 在本质上是光子和金属导体中的自由电子相互作用后被金属表面所俘获的一种特殊形式的电磁波. 在光子与金属导体中的自由电子相互作用过程中,形成一个沿金属-介质界面传播的横磁波,即 SPW. 当光在电介质与金属(一般使用金或者银)膜的界面上发生全反射时,会在金属膜中产生消逝波,但消逝波的传播深度非常有限,入射光的全部能量均反射回介质中. 然而当入射光的波长及入射角满足一定条件时,检测到的反射光强会大幅度地减弱. 这是因为此时发生了 SPR 现象,即一部分能量通过金属膜内的消逝波在金属与样品的界面上传递给了 SPW,或者说消逝波与 SPW 发生了共振. 共振时能量从光子转移到表面等离子,入射光的大部分能量被 SPW 吸收,使得反射光的能量急剧减少,这就是 SPR 产生原理.

求解 Maxwell 方程可得到 SPPs 的色散关系表达式为:

$$k_{sp} = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_a \epsilon_m}{\epsilon_a + \epsilon_m}}, \quad (1)$$

式中,  $k_0 = 2\pi/\lambda$  是真空中波数,  $\lambda$  是光波长,  $\epsilon_m$  和  $\epsilon_a$  分别为金属和介质的介电常数.

由式(1)可知,表面等离子体波的传播常数  $k_{sp}$  与金属表面介质的折射率  $n_a$  有关,因此,当采用棱镜或者光栅耦合方式来激发 SPW 时,如果介质折射率  $n_a$  发生改变,则其共振吸收峰的位置也会随之而变. 研究表明,表面等离子共振条件对于金属表面介质折射率的微小变化非常敏感. 因此,当金属表面的介质为一种待测分析物时,则可以通过记录共振角或共振波长的变化来实现对待测分析物折射率的检测,这就是 SPR 传感器的工作原理.

SPR 传感系统的折射率灵敏度定义为检测参数(如共振角、共振波长)变化量与待测分析物折射率变化量的比值. 波长调制型 SPR 传感器原理是固定入射光的角度,改变入射光波长,在实验过程中测量

反射光强度与入射光波长之间的关系,通过共振波长的变化来研究待测体系的性质及变化. 当采用波长调制方式时,波长灵敏度简化为:  $S = \delta\lambda_{sp}/\delta n$ . 在光栅传感系统中,深而窄的共振峰能有效减小测量误差,从而提高系统的分辨率,共振峰的深宽特性通常用半峰值全宽(Full width at half maximum, FWHM)这个参数来描述. 实际应用中需要综合考虑传感系统折射率灵敏度和 FWHM 这两个参数,故常用品质因子(Figure of merit, FOM)来描述传感系统的综合特性,其定义为:

$$FOM = \frac{S}{FWHM}, \quad (2)$$

式中  $S$  和  $FWHM$  分别为折射率灵敏度和半峰值全宽, FOM 越大说明传感特性越好.

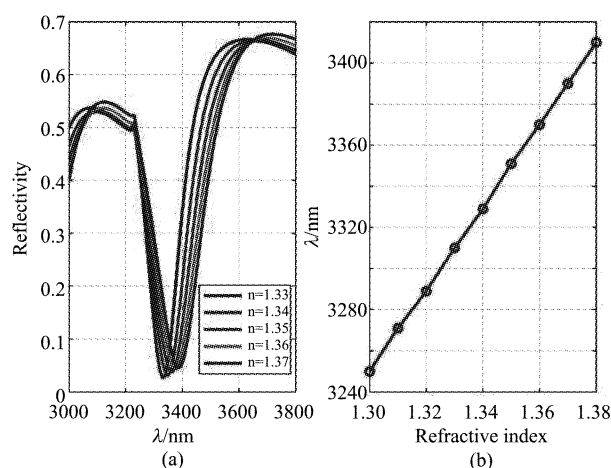


图5 金光栅传感器的传感特性 (a) 不同待测分析物折射率对应的共振波长变化曲线, (b) 待测分析物折射率与 +1 级次衍射光波对应的共振波长的变化

Fig. 5 Calculated results for the sensitivity of the fabricated structure (a) reflection spectrum of the structure with different refractive indexes of analyte, and (b) resonant wavelengths with different refractive indexes of analyte for +1 diffracted order wave

在 RCWA 模拟与分析计算中,金属的介电函数采用 Drude 模型表示为:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}, \quad (3)$$

其中  $\omega$  是角频率,  $\omega_p$  是金属的等离子体频率,  $\gamma$  是电子散射(或碰撞)频率. 对于金  $\omega_p = 8.99$  eV,  $\gamma = 0.026784$  eV, 对于镍  $\omega_p = 4.6$  eV,  $\gamma = 0.225$  eV.

采用光栅耦合激发 SP 时,其共振特性与光栅周期密切相关,当光栅周期较大时,光谱响应曲线中出现多个共振反射峰,这是因为不同级次的衍射光波在不同入射波长时满足波矢匹配条件而产生 SPR

效应. 根据光栅理论和 SP 共振条件, 图 4 中两个明显的反射峰分别对应着 +1 和 -3 衍射级次光波. 使用 RCWA 方法研究了当光栅填充物折射率变化时, 这两个衍射级次衍射波对应的共振波长的变化, 计算中光栅的参数同图 3 一致, 入射角度选定为  $20^\circ$ .

图 5(a)、5(b) 分别为 +1 级衍射波对应的反射谱线以及不同待测分析物折射率对应的共振波长图. 可见共振波长与待测物体的折射率具有良好的线性关系. 传感器的折射率灵敏度约为  $1600 \text{ nm/RIU}$  (refractive index unit), 品质因子约为  $20 \text{ RIU}^{-1}$ . 图 6(a)、6(b) 分别为 -3 级衍射波对应的反射谱线和不同待测分析物折射率对应的共振波长图, 此时灵敏度约为  $5000 \text{ nm/RIU}$ , 品质因子达到  $60 \text{ RIU}^{-1}$ . 对比发现, 相对于监测 +1 级衍射光波对应的共振反射峰的移动而言, 记录 -3 级衍射波对应的共振反射峰的移动能获得较高的波长灵敏度. 根据光栅理论, SP 共振条件为:

$$\lambda_{\text{spp}} = \frac{(\pm 1 - \sin\theta_0) \Lambda n_a}{m}, \quad (4)$$

$\theta_0$  代表光波入射角度. 当待测物质折射率 ( $n_a$ ) 发生改变时, 不同衍射级次光波对应的共振波长也会随之变化, 当折射率增加时, 正级次衍射光波对应的共振波长增大, 而负级次衍射光波对应的共振波长在减小. 当待测物质折射率变化量相同时, 可以看出, 负级次衍射光波对应的共振波长变化量大于正衍射级次光波.

对于本文讨论的光栅结构 SPR 传感器, 测定共振波长方式的灵敏度高于测定共振角的方式, 尽管如此, 大多数人仍然选择角度变化的方式而不选择测量波长变化的方式, 这其中主要有两个原因: 首先, 对于波长调制型来说, 对光源的光谱连续性有很高要求, 并且在检测端需要精密光谱仪作为检测工具, 大大增加了成本. 另外, 在不同波长下介质的折射率将不同 (即色散问题), 而 SPR 研究主要是基于介质折射率的变化, 且介质吸收系数的变化有时将导致共振波长出现两个峰值. 本文选取测量共振波长主要是为了提高传感器的灵敏度.

### 3 结论

使用纳米压印结合溅射以及等离子体刻蚀工艺制备了一种特殊深宽比金属光栅, 并测量了反射谱线. 在中红外波段, 金属可近似为理想导体, SP 只能维持很弱的束缚态而无法有效的把光局域在金属表面. 但是测量结果显示只有在 p 偏振垂直于光栅矢

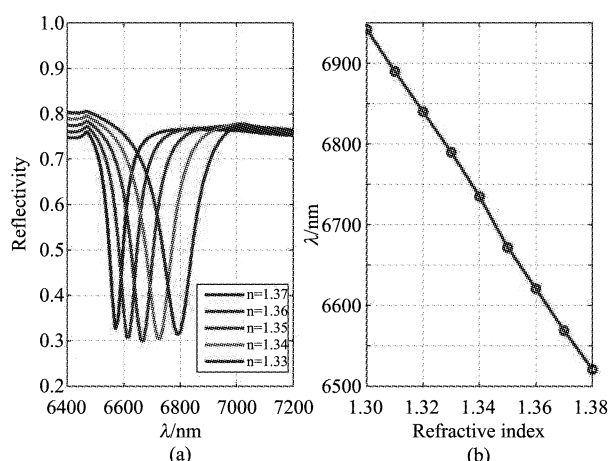


图 6 金光栅传感器的传感特性 (a) 不同待测分析物折射率对应的共振波长变化曲线, (b) 待测分析物折射率与 -3 级次衍射光波对应的共振波长的变化

Fig. 6 Calculated results for the sensitivity of the fabricated structure (a) reflection spectrum of the structure with different refractive indexes of analyte, (b) resonant wavelengths with different refractive indexes of analyte for -3 diffracted order wave

量方向入射时才存在共振反射峰, 在 s 偏振光入射时, 不管入射方向如何, 金属光栅结构对 s 偏振光都表现出强反射. 这种性质同可见光波段的表面等离子体激元共振现象十分相似, 因此这种周期性表面电磁波被称为“伪表面等离子体激元波 (Spoof Surface Plasmon Wave, SSPW)”. RCWA 数值分析结果表明, 中红外波段的这种 SSP 对金属表面物质折射率的改变同样十分敏感. 对于制备的深宽比为 10 的金光栅结构, 不同级次的衍射光波在不同入射波长时满足波矢匹配条件而产生 SPR 效应. 使用 RCWA 方法研究了当光栅填充物折射率改变时 +1 和 -3 级次衍射光波对应的共振波长的变化. +1 级次和 -3 级次衍射波对应的波长灵敏度分别为  $1600 \text{ nm/RIU}$  和  $5000 \text{ nm/RIU}$ , 品质因子分别为  $20 \text{ RIU}^{-1}$  和  $60 \text{ RIU}^{-1}$ . 本文研究的中红外波段的波长调制型金属光栅 SPR 传感系统是当前发展非常有潜力和研究价值的, 可以拓展 SPR 的测量范围, 使其在生物标记、气体传感等领域有更广泛的应用.

### REFERENCES

- [1] BAI Wen-Li, GUO Bao-Shan, CAI Li-Kang, *et al.* Simulation of light coupling enhancement and localization of transmission field via subwavelength metallic gratings [J]. *Acta Phys. Sin.* (白文理, 郭宝山, 蔡利康, 等. 亚波长金属光栅的光耦合增强效应及透射局域化的模拟研究. *物理学报*), 2009, **58**(11): 8021–8026.
- [2] LIU Jing, LIU Juan, WANG Yong-Tian, *et al.* Resonant

- properties of sub-wavelength metallic gratings [J]. *Chinese Journal of Optics and Applied Optics* (刘镜, 刘娟, 王涌天, 等. 亚波长金属光栅的表面等离子体激元共振特性. *中国光学*), 2011, **4**(4): 363 - 368.
- [3] Davis J A, Garrett H E. Polarizing binary diffraction grating beam splitter [J]. *Opt. Lett.*, 2004, **29**(13): 1443 - 1445.
- [4] CAO Zhao-Liang, LU Zhen-Wu, ZHANG Ping, *et al.* Fabrication of 30 $\mu\text{m}$  subwavelength refractive gratings in infrared region [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (曹召良, 卢振武, 张平, 等. 红外 30  $\mu\text{m}$  亚波长抗反射光栅的制作. *红外与毫米波学报*) 2004, **23**(1): 6 - 10.
- [5] MA Wei-Tao, ZHOU Jun, HUANG Shui-Ping, *et al.* Characteristic of subwavelength dielectric grating with metal layer and its sensing applications [J]. *Chinese Journal of Lasers* (马伟涛, 周骏, 黄水平, 等. 金属膜衬底上亚波长介质光栅结构的特性及传感应用. *中国激光*) 2011, **38**(9): 0905008.
- [6] Wu B, Wang Q. High sensitivity transmission-type SPR sensor by using metallic-dielectric mixed gratings [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2008, **25**(5): 1668 - 1671.
- [7] Yih J N, Chu Y M, Mao Y C, *et al.* Optical waveguide biosensors constructed with subwavelength gratings [J]. *Appl. Opt.*, 2006, **45**(9): 1938 - 1942.
- [8] Hoa X D, Kirk A G, Tabrizian M. Enhanced SPR response from patterned immobilization of surface bioreceptors on nano-gratings [J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2009, **24**(10): 3043 - 3048.
- [9] Chen Y B. Development of mid-infrared surface plasmon resonance-based sensors with highly-doped silicon for biomedical and chemical applications [J]. *Opt. Express*, 2009, **17**(5): 3130 - 3140.
- [10] William D P, Bong J L, Keunhan P. Design analysis of doped-silicon surface plasmon resonance immunosensors in mid-infrared range [J]. *Opt. Express*, 2010, **18**(18): 19396 - 19406.
- [11] Pendry J B, Martin-Moreno L, Garcia-Vidal F J. Mimicking surface plasmons with structured surfaces [J]. *Science*, 2004, **305**(5685): 847 - 848.
- [12] Yu N, Wang Q J, Kats M A, *et al.* Designer spoof surface plasmon structures collimate terahertz laser beams [J]. *Nat. Mater.* 2010, **9**(9): 730 - 735.



(上接 153 页)

- inflammable liquids by terahertz spectroscopy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**: 034105.
- [6] CHEN Xi-Liang, MA Ming-Wang, SONG Yu-Feng, *et al.* THz time-domain spectroscopic study of composites filled with different carbon black [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (陈西良, 马明旺, 宋玉峰, 等. 不同结构碳黑填充的复合体系的太赫兹时域光谱研究. *光谱学与光谱分析*), 2011, **31**: 906 - 910.
- [7] Chen X L, Ma M W, Yang X M, *et al.* Optical properties of carbon materials filled HDPE composites in THz region [J]. *Nucl. Sci. Tech.*, 2009, **20**: 265 - 270.
- [8] Yamamoto K, Yamaguchi M, Tani M, *et al.* Degradation diagnosis of ultrahigh-molecular weight polyethylene with terahertz-time-domain spectroscopy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(22): 5194 - 5196.
- [9] Fischer B M, Walther M, Jepsen P U. Far-infrared vibrational modes of DNA components studied by terahertz time-domain spectroscopy [J]. *Phys. Med. Biol.*, 2002, **47**: 3807 - 3814.
- [10] Markelz A G, Roitberg A, Heilweil E J. Pulsed terahertz spectroscopy of DNA, bovine serum albumin and collagen between 0.1 and 2.0 THz [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **320**: 42 - 48.
- [11] Pedersen J E, Keiding S R. THz time-domain spectroscopy of nonpolar liquids [J]. *IEEE J. of Quantum Electronics*, 1992, **28**(10): 2518 - 2522.
- [12] Steinert B W, Dean D R. Magnetic field alignment and electrical properties of solution cast PET-carbon nanotube composite films [J]. *Polymer*, 2009, **50**(3): 898 - 904.
- [13] HE Man-Jun, CHEN Wei-Xiao, DONG Xi-Xia. *Polymer physics* [M]. Shanghai: Fudan University Press (何曼君, 陈维孝, 董西侠. *高分子物理*, 上海: 复旦大学出版社), 1993: 118 - 120.
- [14] MU Di, YU Li-Wei, CHEN Liang, *et al.* A study and application of the coefficient of mark-houwink equation- the Measuring of K and a related approach for estimating the polarity of polymer [J]. *Acta. Polym. Sin.* (穆笛, 俞力为, 陈亮, 等. Mark-Houwink 方程中系数的意义及应用探索-K 值的意义及对高分子特性的评估. *高分子学报*), 2003, **6**: 789 - 793.
- [15] Cole K S, Cole R H. Dispersion and absorption in dielectrics [J]. *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**: 341 - 351.
- [16] Kindt J T, Schmuttenmaer C A. Far-infrared dielectric properties of polar liquids probed by femtosecond terahertz pulse spectroscopy [J]. *J. Phys. Chem*, 1996, **100**: 10373 - 10379.