



中国科学院大学

University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

基于石墨烯等离子激元增强表面红外吸收的分子指纹探测研究

作者姓名: 胡 海

指导教师: 戴庆 研究员

国家纳米科学中心

学位类别: 理学博士

学科专业: 凝聚态物理

培养单位: 国家纳米科学中心

2018 年 5 月

Y3537566



中国科学院大学

University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

基于石墨烯等离子激元增强表面红外吸收的分子指纹探测研究

作者姓名: 胡 海

指导教师: 戴庆 研究员

国家纳米科学中心

学位类别: 理学博士

学科专业: 凝聚态物理

培养单位: 国家纳米科学中心

2018 年 5 月

**Graphene Plasmon Based Surface Enhanced Infrared Absorption for
Molecular Fingerprint Detection**

**A dissertation submitted to
University of Chinese Academy of Sciences
in partial fulfillment of the requirement
for the degree of
Doctor of Philosophy
in Condensed Matter Physics**

By

Hu Hai

Supervisor: Professor Dai Qing

National Center for Nanoscience and Technology, CAS

May 2018

中国科学院大学
研究生学位论文原创性声明

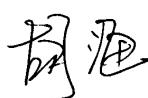
本人郑重声明:所呈交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知,除文中已经注明引用的内容外,本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体,均已在文中以明确方式标明或致谢。

作者签名: 
日 期: 2018.05.27

中国科学院大学
学位论文授权使用声明

本人完全了解并同意遵守中国科学院有关保存和使用学位论文的规定,即中国科学院有权保留送交学位论文的副本,允许该论文被查阅,可以按照学术研究公开原则和保护知识产权的原则公布该论文的全部或部分内容,可以采用影印、缩印或其他复制手段保存、汇编本学位论文。

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签名: 
日 期: 2018.05.27

导师签名: 
日 期: 2018.05.27

摘 要

红外光谱 (Infrared spectroscopy) 通过探测各种分子和化合物的基团振动, 能够有效表征分子振动和转动指纹, 在材料分析中发挥越来越重要的作用。傅立叶变换红外光谱 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 已经在诸多领域受到广泛应用, 包括常规的化合物结构分析、生物检测、食品安全和化学反应等。但是, 由于中红外光的波长 (微米) 比典型分子尺寸 (纳米) 大三个数量级, 所以红外光与分子相互作用的横截面变得非常小。这导致红外光谱检测分子的灵敏度很低, 严重限制了其基于微量检测的应用。而近年来纳米材料和技术的快速发展, 又给传统红外光谱的检测灵敏度提出了更高的要求。

克服这种限制的一种解决途径是使用在金属纳米结构上形成的集体电子振荡-等离激元 (Plasmon)。在纳米尺度上, 共振激发的等离激元具有高度局域和增强的近场电磁强度。表面等离激元辅助增强的光-物质相互作用, 已经证实可将拉曼光谱和红外光谱中的检测灵敏度显著提高几个数量级。相比传统贵金属以及半导体材料支持的等离激元, 石墨烯等离激元具有响应范围广、极高场束缚、电学调谐以及低本征衰减等特点, 是一种更有优势的增强红外吸收手段。本论文从石墨烯等离激元的基本性质 (激发、调控、寿命等) 出发, 然后进一步探究其增强表面红外吸收 (Surface enhanced infrared absorption, SEIRA) 的应用出口。

首先, 我们基于离子凝胶 (LiClO_4 : PEO) 介电层的顶栅结构, 实现了石墨烯等离激元在中红外波段的宽带调控 (1214 cm^{-1})。与此同时, 器件使用的栅极电压只有 4 V, 是传统 SiO_2 介电层调控效率的~200 倍。更为重要的是, 我们在实验中发现了石墨烯等离激元与离子凝胶耦合的电磁诱导透明效应。

利用这种耦合效应, 我们成功制备了基于石墨烯等离激元的 SEIRA 指纹探测器件。实验中创新地引入了 CaF_2 纳米薄膜基底, 这不仅可以有效剔除基底声子对指纹区分子探测的影响, 又能够保证对石墨烯等离激元有效的电学调制性能。实验中证实石墨烯等离激元可以同时测量出分子的多个指纹振动模式, 红外吸收能够增强 28 倍; 石墨烯等离激元电学可调的特点, 可以选择性增强特定的振动模式; 通过同时探测单层 h-BN 的 o-TO 和 LO 声子, 我们确认了等离激元能够测量面内和面外的振动模式。石墨烯等离激元能够探测的极限可以达到亚纳米厚度的不连续薄膜。

基于石墨烯等离子激元的超高灵敏的分子指纹识别功能,我们进一步将其应用于气体识别。实验中证实石墨烯可以识别 1000 ppm 级别浓度的各种有毒、有害气体,例如 SO_2 , NO_2 , NO , N_2O , CO 等; 理论研究与实验结果证实, 由于加工的石墨烯纳米条带边缘存在大量的缺陷和悬挂键, 因此能够吸附大量气体。而条带边缘正好是等离子激元局域场的热点区域, 因而可以提高气体检测的灵敏度。我们的实验还表明, 等离子激元能够实时监测气体的变化以及对气体浓度进行半定量的分析。更为重要的是, 石墨烯指纹识别功能可以区分混合气体的单一组分, 并且可以监控气相化学反应的过程。

为了使得石墨烯等离子激元红外增强器件可以满足更多的应用场景, 我们设计了基于石墨烯/云母异质结的柔性等离子激元红外增强器件。这种柔性器件具有良好的稳定性和循环使用性: 在不同的弯曲半径 (1 mm) 和多次弯曲测量下 (1000 次), 等离子激元的共振频率、吸收强度、品质因子以及实空间局域场分布等多种性质几乎不受影响。因此, 在弯曲条件下其作为 SEIRA 功能也具有很好的表现。除了稳定的柔性以外, 云母诸多的优异性质进一步增强了柔性器件的功能如低衰减和透明等。

除了通过等离子激元增强分子红外吸收获得纳米分析物的红外光谱以外, 我们还设计使用新的红外透明基底以降低红外光谱测量过程中因扣除背景而引入的杂散信号。实验中采用一种新的背部支撑方法制备大面积 (直径为 150 μm) 单层、双层和三层悬空石墨烯。依靠石墨烯在中红外波段的高透光率以及优异的机械性能, 可以直接测量出 25 nm 厚度的 PEO 薄膜的红外光谱。对比实验表明, 其透光性能和实际使用效果远高于传统窗片材料。

综上, 我们的研究证实石墨烯等离子激元是研究 SEIRA 的良好平台。这种方法可以在分子指纹、生物探测、气体识别和化学反应监控等领域发挥重要作用。

关键词: 石墨烯等离子激元, 表面红外增强吸收, 分子指纹探测, 气体探测, 柔性等离子激元, 悬空石墨烯, 红外窗片

Abstract

Infrared (IR) spectroscopy has played an increasingly important role on material analysis through probing the atomic vibrations of molecular species and compounds in a broad spectrum. Specifically, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy has been widely used for identification of chemical and composite materials, bio-sensor, food security and chemical reactions, etc, since it allows rapid, noninvasive, and highly sensitive characterization of molecular fingerprints. However, because the wavelength of mid-infrared (mid-IR) light (micrometer) is about three orders of magnitude larger than the typical molecule size (nanometer), the cross section of light-molecule interactions becomes remarkably small. This leads to an extremely low sensitivity of IR light for the detection of molecules, which severely limits the range of applications based on trace chemical detection. In particular, the rapid development of nanomaterials and nanotechnologies in recent years has put forward higher requirements for the sensitivity of traditional infrared spectroscopy.

One possibility to overcome this limitation is use of collective electronic oscillations at surfaces of metal nanostructures, which is often called plasmon resonances. On the nanometer scale, the resonant excitation is accompanied by highly confined and enhanced electromagnetic near-fields, which nowadays are commonly used to enhance light-matter interaction such as surface-enhanced Raman scattering (SERS) or surface-enhanced infrared absorption (SEIRA). Compared to plasmons based on traditional metal or semiconductor materials, graphene plasmon can produce extremely high field confinement with low damping cover a broad spectral region from infrared to THz. Specifically, graphene plasmons can be tuned in frequency by varying the doping level. Based on all of these unique properties, we further explore the SEIRA application of graphene plasmons.

First, we use ion-gel ($\text{LiClO}_4\text{:PEO}$), currently one of the most efficient dielectrics with ultra-high capacitance, to realize broadly tunable graphene plasmons ($\sim 1214\text{ cm}^{-1}$) with low voltage modulation ($\sim 4\text{ V}$ shifted from Dirac point). More importantly, we find the coupling effects between graphene plasmons and the molecular vibration modes.

Based on this electromagnetically induced transparency (EIT) coupling effects, we demonstrate molecular fingerprinting at the nanoscale level using our specially designed graphene plasmonic structure on CaF_2 nanofilm. This structure not only avoids the plasmon-phonon hybridization, but also provides *in situ* electrically-tunable graphene plasmon

covering the entire molecular fingerprint region, which is previously unattainable. The experiment confirm that graphene plasmon can measure multiple fingerprint vibration modes of molecules at the same time, and the infrared absorption can be enhanced by 28 times. The electrically tunable nature of graphene plasmons allows selective enhancement of specific vibration modes. By simultaneously detecting the o-TO and LO phonons of a single layer of h-BN, we exhibit that graphene plasmons can measure in-plane and out-of-plane vibration modes. In addition, undisturbed and highly-confined graphene plasmon offers ultrahigh detection sensitivity down to the sub-monolayer level, significantly pushing the current detection limit of far-field mid-infrared spectroscopies.

Based on the ultra-high sensitive molecular fingerprint recognition function of graphene plasmon, we further apply it to realization of gas identification. We report high-sensitivity (down to 1000 ppm) and selectivity identification of various toxic and harmful gases molecules (such as NO₂, N₂O, NO, SO₂, and CO) with label-free graphene plasmons. Both theoretical studies and experimental results confirm that gas molecules are physisorbed on graphene nanoribbons for a large amount of defects and dangling bonds at the edges, which significantly enhances the interaction between the gas molecules and the evanescent plasmon fields. The electronically-tunable plasmon enables simultaneously measurement of the gas concentration and species, which further permits real-time monitoring and semi-quantitative detection of different gas molecules in gas mixtures and during chemical reactions.

Realization of graphene plasmon devices on flexible substrates would largely extent their SEIRA applications. We experimentally demonstrate the first flexible, electrically-tunable and strain-independent plasmons based on graphene/mica heterostructures. The plasmon responses (such as resonance frequency, extinction intensity, quality factor and electrical tunability) of our graphene-mica heterostructures remain nearly unchanged even with a bending radius of down to 1 mm or with relative fatigue strength (>1000 bending cycles). The unaffected graphene plasmons in our flexible graphene-mica heterostructure devices can guarantee the sensitive SEIRA applications. In addition to stable flexibility, many of the excellent properties of mica further enhance the functionality of flexible devices such as low damping of plasmon and high transparency.

Traditional micrometer-thick window substrates, however, have considerable infrared absorption which may introduce unavoidable deformations and interruptions to the extinction spectra of a nanoscale sample. We present a new back support method for fabrication of suspended graphene (1-3 layers) over circular holes up to 150 μm in diameter,

which is to be utilized as transparent substrates for infrared spectroscopy. We further demonstrate that the suspended graphene has little even no impact on the measured infrared spectra, an advantage which led to the discovery of several missing vibrational modes in a 20 nm thick PEO film measured originally on a CaF_2 substrate. The contrast experiments directly prove that its light transmission property and actual application performance are much better than traditional window materials.

In summary, graphene plasmons provide an excellent SEIRA platform, fulfilling the long-awaited expectation of high sensitivity and selectivity far-field fingerprint detection of nanoscale molecules for numerous applications such as biological detection, gas identification and chemical reaction monitoring, etc.

Keywords: Graphene Plasmons, Surface Infrared Enhanced Absorption (SEIRA), Molecular Fingerprint Detection, Gas Identification, Flexible Plasmon, Suspended Graphene, Infrared Windows

目 录

第一章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 石墨烯概述.....	3
1.2.1 石墨烯的结构.....	3
1.2.2 石墨烯的性质.....	5
1.2.2.1 石墨烯的电学性质.....	5
1.2.2.2 石墨烯的光学性质.....	6
1.2.2.3 石墨烯的其它物理性质.....	7
1.2.3 石墨烯的制备方法.....	8
1.3 传统金属表面等离子激元.....	9
1.3.1 表面等离子激元的基本概念.....	9
1.3.2 等离子激元的发展历程.....	10
1.3.3 金属表面等离子激元电磁学理论.....	11
1.3.4 表面等离子激元的应用.....	14
1.4 石墨烯表面等离子激元.....	15
1.4.1 石墨烯等离子激元的基本概念及其发展.....	15
1.4.2 石墨烯等离子激元的基本原理.....	17
1.4.3 石墨烯表面等离子激元的激发与探测.....	18
1.4.4 石墨烯表面等离子激元的特点.....	22
1.5 本论文的研究目的及内容.....	33
参考文献.....	35
第二章 离子凝胶顶栅结构宽带调控石墨烯等离子激元.....	45
2.1 引言.....	45
2.2 研究背景介绍.....	45
2.3 实验设计与样品制备及表征.....	47
2.3.1 实验设计.....	47
2.3.2 样品制备及表征.....	48
2.4 实验结果与讨论.....	52
2.4.1 石墨烯等离子激元器件.....	52

2.4.2 石墨烯等离激元器件的电学性质表征	53
2.4.3 等离激元共振频率红外光谱表征	56
2.4.4 石墨烯等离激元与离子凝胶分子振动的耦合	58
2.4.5 离子凝胶对等离激元寿命的影响	60
2.5 本章小结	61
参考文献	62
第三章 石墨烯等离激元分子指纹探测	67
3.1 引言	67
3.2 研究背景介绍	68
3.2.1 增强红外吸收的不同方法简介	68
3.2.2 金属等离激元增强红外吸收的研究进展	71
3.2.3 石墨烯等离激元增强红外吸收的研究进展	72
3.3 实验设计与样品制备及表征	74
3.3.1 实验设计	74
3.3.2 样品制备及表征	75
3.4 实验结果与讨论	77
3.4.1 石墨烯等离激元分子指纹器件	77
3.4.2 高灵敏度分子指纹探测	79
3.4.3 频率选择性分子指纹增强	81
3.4.4 探测不同方向的振动模式	85
3.4.5 亚单层聚合物分子的检测	87
3.4.6 对比 SiO ₂ 基底的红外指纹增强探测	88
3.4.7 器件的重复使用性	90
3.5 本章小结	91
参考文献	92
第四章 石墨烯等离激元识别气体分子	95
4.1 引言	95
4.2 研究背景介绍	95
4.2.1 传统气体检测传感器简介	95
4.2.2 新型气体检测传感器简介	96
4.3 实验设计与样品制备及表征	99

4.3.1 实验设计	99
4.3.2 样品制备及表征	99
4.4 实验结果与讨论	100
4.4.1 用于气体识别的石墨烯等离子体激元器件	100
4.4.2 不同气体的指纹识别	102
4.4.3 气体的实时监控和半定量分析	107
4.4.4 探测混合气体的成分以及分析化学反应	109
4.5 本章小结	110
参考文献	111
第五章 柔性石墨烯等离激元红外增强探测	115
5.1 引言	115
5.2 研究背景介绍	116
5.2.1 金属体系柔性条件下的等离激元	116
5.2.2 石墨烯柔性等离激元	119
5.3 实验设计与样品制备及表征	120
5.3.1 实验设计	120
5.3.2 样品制备及表征	121
5.4 实验结果与讨论	122
5.3.1 基于柔性石墨烯-云母异质结的等离激元器件	122
5.3.2 柔性等离激元器件的弯折性能表征	124
5.3.3 柔性循环性能测试	127
5.3.4 高波长压缩比和长寿命研究	129
5.3.5 柔性等离激元增强分子红外吸收	132
5.5 本章小结	133
参考文献	134
第六章 大面积悬空石墨烯的制备及其应用于红外窗片	137
6.1 引言	137
6.2 研究背景介绍	137
6.2.1 传统红外窗片材料	137
6.2.2 石墨烯光学透过率	139
6.2.3 悬空石墨烯的应用	140

6.3 实验设计与样品制备及表征	142
6.3.1 实验设计	142
6.3.2 样品制备及表征	143
6.4 实验结果与讨论	146
6.4.3 悬空石墨烯的透光率测量	146
6.4.4 悬空石墨烯红外透明基底	149
6.5 本章小结	151
参考文献	152
第七章 主要结论及展望	155
7.1 主要结论	155
7.2 展望	159
附录	161
致谢	163
作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果	167

第一章 绪论

1.1 引言

红外指纹振动包含分子的特征信息，因为振动特性直接对应分子成分、化学键以及配位关系。红外光谱通过探测各种分子和化合物的原子振动，能够快速、无创、高度灵敏地表征分子振动和转动指纹，因而在材料分析中发挥越来越重要的作用。特别是傅立叶变换红外光谱（FTIR），已经广泛应用于各种工业和研究领域^[1]。FTIR 可用于快速和常规的化合物结构研究、过程监测和物质鉴定^[2]。例如，有机电子器件中传输特性的表征，或者识别出陨石中的微小尘埃颗粒和样品的成分^[3]。此外，红外光谱还常常应用于健康、药学、安全、食品和法医科学等领域。譬如，可以通过红外化学成像识别伪造的绘画，区分肿瘤与健康的组织切片。另外，分子结构信息可以获得蛋白质对应的构象，从而得知蛋白质的功能^[4]。

但是，由于中红外光（从 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ ，对应 $25\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ ）的波长比典型分子尺寸（小于 10 nm ）大三个数量级，所以红外光与分子相互作用的横截面（ $\sigma_{\text{abs}}\approx 10^{-20}\text{ cm}^2$ ）变得非常小^[5]。在实际测量过程中则需要大量的材料用以增加红外光与待测物的作用截面。这导致红外光谱检测分子的灵敏度很低，严重限制了其微量化学检测的应用。特别是近年来纳米材料和技术的快速发展，为传统红外光谱的检测灵敏度提出了更高的要求。

克服这种限制的一种可能途径是使用在金属纳米结构表面上形成的集体电子振荡，通常被称为表面等离子激元共振（Surface Plasmon Resonance, SPR）^[6]。在纳米尺度上，共振激发的等离子激元具有高度局域和增强的近场电磁强度。表面等离子激元增强的光-物质相互作用，已经证实可将红外光谱、荧光光谱和拉曼光谱中的检测灵敏度显著提高几个数量级^[7-14]。这种方法是 1980 年 Hartstein 等人利用随机排列的 Ag 纳米颗粒薄膜上产生的位于可见光谱范围内的等离子激元最先引入的^[15]，他们发现在纳米颗粒上分子膜的红外振动被增强了 20 倍，这种方法被称为表面增强红外吸收光谱（Surface Enhanced IR Absorption Spectroscopy, SEIRAS）^[16-20]。在随后的几十年中，大多数研究仍然集中在这种薄膜基底上，特别是粗糙的金属表面和用纳米颗粒修饰的金属薄膜。这种方法的一个优点是它不需要复杂的纳米加工，易于获得。但是，随着纳米加工技术的不断发展，使得能

够制备出精确设计的金属纳米结构,其表现出远超于之前在薄膜结构上观察到的红外等离激元增强效果。随后,许多 SEIRA 纳米结构,如纳米天线阵列、纳米颗粒、纳米球壳和纳米狭缝等陆续被提出并通过实验证明。这些结构可以显著增强共振信号,进而扩大 SEIRA 的应用范围^[6, 19, 21-27]。

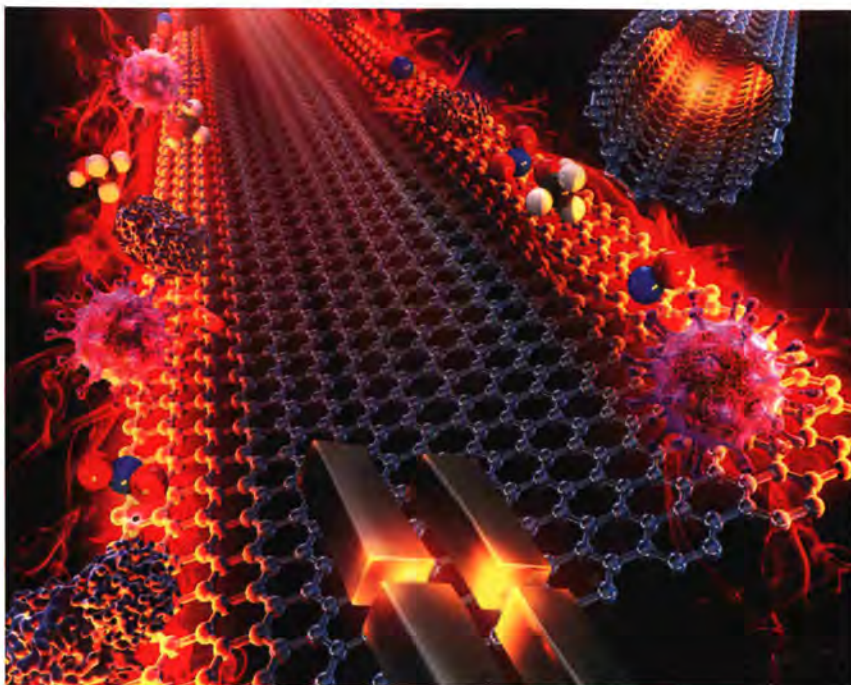


图 1.1 等离激元增强表面红外吸收的概念图。

Figure 1.1 Concept map of plasmon enhanced surface infrared absorption.

最近,除了传统贵金属材料以外,新型 SEIRA 等离激元材料(如石墨烯^[5, 28, 29], Si^[30], Ge^[31, 32], InAs^[33, 34], 氧化物^[35, 36], InSb^[37, 38], InAsSb^[39], 碳纳米管^[40, 41]等)也被广泛采用,进一步推动了 SEIRA 的发展(图 1.1)。在这些材料中,石墨烯一直是研究人员关注的焦点。在一定掺杂时,这种单层碳原子按照蜂窝状结构紧密堆积而成的理想二维晶体具有独特二维狄拉克费米子电子状态支持的等离激元特性。具体来说,(1)响应范围广,可涵盖太赫兹至中红外甚至近红外宽波段^[42, 43];(2)极低的阻尼,其寿命高达 ≈ 1 ps^[44];(3)极高场束缚,相比于自由空间的光波长,石墨烯等离激元的波长可以压缩至低两个数量级^[45-48]。(4)易于调谐,特别是使用电学可调控的特点,这是石墨烯等离激元区别于传统金属等离激元最明显的优势^[29, 49-51]。由于以上这些独特的性质,石墨烯等离激元在过

去三年中已经成为杰出的 SEIRA 平台（图 1.1）。本论文研究的主要内容是利用石墨烯上支持的等离子激元增强表面红外吸收，从而实现分子指纹识别功能。

1.2 石墨烯概述

1.2.1 石墨烯的结构

英国曼彻斯特大学的 A. K. Geim 教授与他的合作者 K. S. Novoselov 教授于 2004 年使用机械剥离的方法，首次从高温定向裂解石墨中分离出了可以在室温下稳定存在的单原子层碳材料——石墨烯（Graphene）^[52]。这是在 1985 年 Richard E. Smalley, Robert F. Curl 及 Harold W. Kroto 发现富勒烯（Fullerene）^[53]和 1991 年 Sumio Iijima 发现碳纳米管（Carbon nanotube, CNT）^[54]后，碳纳米材料领域的又一次重大发现。

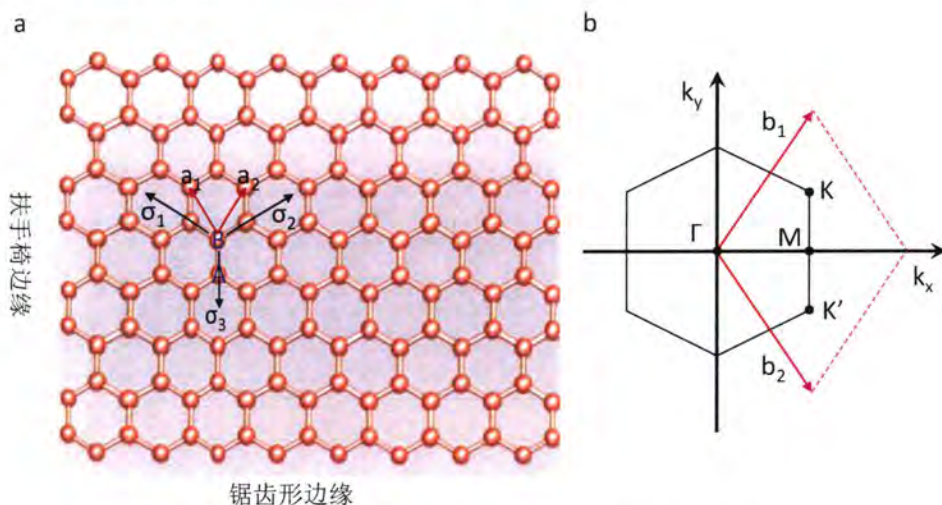


图 1.2 (a) 石墨烯的晶格结构; (b) 第一布里渊区示意图。

Figure 1.2 (a) The lattice structure of graphene; (b) Schematic representation of the first Brillouin zone.

石墨烯的碳原子是按照六边形蜂巢状晶格结构组成的单原子层二维材料。这种蜂窝状结构可以看成是石墨、碳纳米管以及富勒碳的基本组成单元^[55]。如图 1.2(a)所示，石墨烯中含有两种不等价的碳原子 A 和 B。每个碳原子与其相毗邻的三个碳原子通过 $2s$ 轨道和 $2p_x$ 及 $2p_y$ 轨道以 sp^2 杂化形成相组成 σ 轨道共价键。这三个共价键是等价的，所以 σ 键在平面内互成 120° 夹角。在无限大的石墨烯晶体中， σ 共价键展开成为 σ 带。另外，其它的 $2p_z$ 轨道垂直于 sp^2 杂化轨道

的平面，组成 π 和 π^* 带。 π 带是半填满带， π 电子是可以自由移动的载流子。图 1.2(b) 所示为傅立叶变换得到的倒空间。石墨烯倒格矢的第一布里渊区也是六边形结构^[56]。

由于参与构成 σ 键的电子不参与导电，在紧束缚近似下，仅考虑 π 电子并且只考虑临近原子之间的相互作用，石墨烯的能量本征值表达式为：

$$E^{\pm} = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{3k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}\right)} \quad (1-1)$$

其中， k_x 和 k_y 是倒格矢在 x 轴和 y 轴方向的各自的分量， $a=0.142 \text{ nm}$ 是石墨烯中 C-C 键的长度， t 是电子在最临近原子间跃迁的能量，正负号分别对应导带和价带^[57]。



图 1.3 单层石墨烯的能带结构图，摘自文献^[58]。

Figure 1.3 Energy band diagram of single-layer graphene.

石墨烯的电子能带结构如图 1.3 所示，未填满的 π^* 带形成的导带和填满的 π 带形成的价带会在布里渊区的六个狄拉克点接触，因此费米面刚好处于价带和导带相交的顶点处。在狄拉克点附近，对 1-1 式进行一阶泰勒近似，得到电子的能量与波矢线性色散关系为：

$$E^{\pm} = \pm \hbar v_F |k| \quad (1-2)$$

其中 $v_F=10^6 \text{ m/s}$ ，是电子在费米面的速度；在 K 点附近，电子由于受到周围对称晶格势场的作用，其有效质量为零，因而费米速度接近于光速，呈现相对论电子的特性。所以 K 点附近的电子性质使用狄拉克方程进行描述，这也是 K (K') 点被称为狄拉克点的原因。电子能带在狄拉克点附近的区域具有线性的色散关系，可以看成两个圆锥体在狄拉克点处相互接触（图 1.3）。由于正交的 π 和 π^* 态不

存在相互作用，才允许这种相交的存在。事实上，这些带在狄拉克点的相交造成了石墨烯的零带隙，所以通常会将石墨烯称为零带隙的半导体或者半金属^[59, 60]。由于能带结构相对于狄拉克点是对称的，所以在悬空石墨烯中的电子和空穴具有相同的性质。

1.2.2 石墨烯的性质

1.2.2.1 石墨烯的电学性质

石墨烯具有双极性载流子特性。当受到外加栅压的调控，石墨烯中的载流子可以在电子和空穴之间连续变化，载流子浓度可达 10^{12} - 10^{13} cm^{-2} 量级^[61]。图 1.4 插图所示为典型的石墨烯场效应晶体管的扫描电子显微镜（Scanning Electron Microscope, SEM）照片和实验测量的电学转移特性曲线。不同颜色曲线代表在不同温度下测量的结果（从上到下测量温度依次为： $T=5, 70$ 和 300 K）。随着栅压的增加，场效应晶体管中石墨烯的电阻先增加后减小。电阻最大的位置对应石墨烯的狄拉克点（ V_D ）或电荷中性点（ V_{CNP} ），图中的 V_{CNP} 约为 40 V。当向石墨烯器件施加的栅压 $V_g < V_{CNP}$ 时，石墨烯沟道内为空穴参与导电；当 $V_g > V_{CNP}$ 时，石墨烯沟道内为电子导电。当 $V_g = V_{CNP}$ 时，石墨烯的费米能级位于其导带和价带的交点即狄拉克点^[62]。

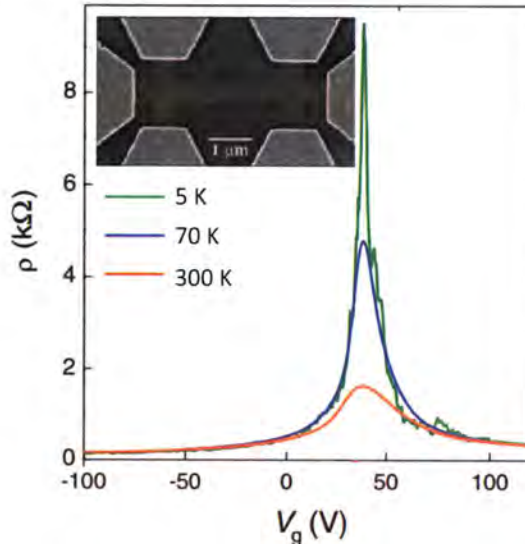


图 1.4 石墨烯晶体管 SEM（左上插图）和转移特性曲线，摘自文献^[52]。

Figure 1.4 Graphene transistor SEM (top left illustration) and transfer characteristic.

石墨烯具有超高的载流子迁移率。二氧化硅衬底上实验测得石墨烯电子迁移率高达 $1.5 \times 10^4 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ [58, 63]。悬空的石墨烯晶体管器件的迁移率甚至可以达到 $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ [64]，比传统硅材料高了两个数量级 [65]。散射机理是影响石墨烯迁移率大小的决定性因素。在长沟道中，载流子主要经历弹性和非弹性散射两种机制。弹性散射主要指电荷杂质（束缚在绝缘基底中的电荷）库伦散射与在石墨烯中或表面的缺陷和吸附物的短程散，以及石墨烯表面粗糙或者条纹的结构造成的散射。非弹性散射主要有石墨烯声子和绝缘基底的极性表面声子造成的散射 [66-68]。载流子浓度也会影响石墨烯的迁移率，增加载流子的浓度，会使得石墨烯的迁移率有所降低。

石墨烯具有反常量子霍尔效应。与传统的二维自由电子气的整数霍尔效应不同，单层石墨烯的霍尔平台出现在半整数处且在零化学势处不存在量子霍尔平台。这是由于在化学势为零处石墨烯存在朗道能级，所以此时石墨烯仍然表现出金属性，因而在零化学势处不存在量子霍尔平台 [69]。另外，由于电子和空穴在化学势为零处发生简并，电子和空穴平分朗道能级的态密度，因而导致霍尔平台出现在通常填充的一半处 [70, 71]。分数量子霍尔效应为石墨烯中无质量的狄拉克费米子的存在提供了最为直接的证据 [72]。

石墨烯还具有 Klein 隧穿现象。当狄拉克费米子垂直射入一个势垒时，电子会发生 100% 的透射，不受势垒高度和宽度的变化而发生影响。但是当电子倾斜入射势垒时，则会被反射回去 [73]。

1.2.2.2 石墨烯的光学性质

在狄拉克点附近，石墨烯电子能带线性的色散关系，使得本征石墨烯中由带间跃迁产生光生载流子的几率对所有频率的入射光相同。因此它具有固定的光电导率 $\sigma_{\text{uni}} = \pi e^2/(2h)$ ，其中 e 是电子电量， h 是普朗克常数。因此，石墨烯的光吸收取决于精细结构常数（Fine-structure constant），即 $\pi\alpha \approx \pi/137 \approx 2.3\%$ ， $\alpha = e^2/\hbar c$ 。 [74, 75] 这种无特征吸收是无质量狄拉克费米子的一种表现形式 [76, 77]。如图 1.5(a) 是测量单层和双层石墨烯的可见光吸收，石墨烯高透光性能可以作为透明材料，如电极和显示器。

更为特殊的是，可以通过掺杂调控石墨烯的光学性质。泡利不相容原理（Pauli Blocking）决定了低于 $2E_F$ （ E_F 是费米能级）的光子（如太赫兹和中红外区间）

不能引起石墨烯中的电子带间跃迁（图 1.5(c)中过程 1），此时石墨烯的光吸收主要源于自由载流子发生带内跃迁（图 1.5(c)中过程 2）。自由电子谐振的石墨烯等离子激元就是发生在这个频率范围。当入射光子的能量高于 $2E_F$ ，电子可以吸收光子产生带间跃迁，此时具有和本征石墨烯相同的光吸收^[75, 78, 79]。

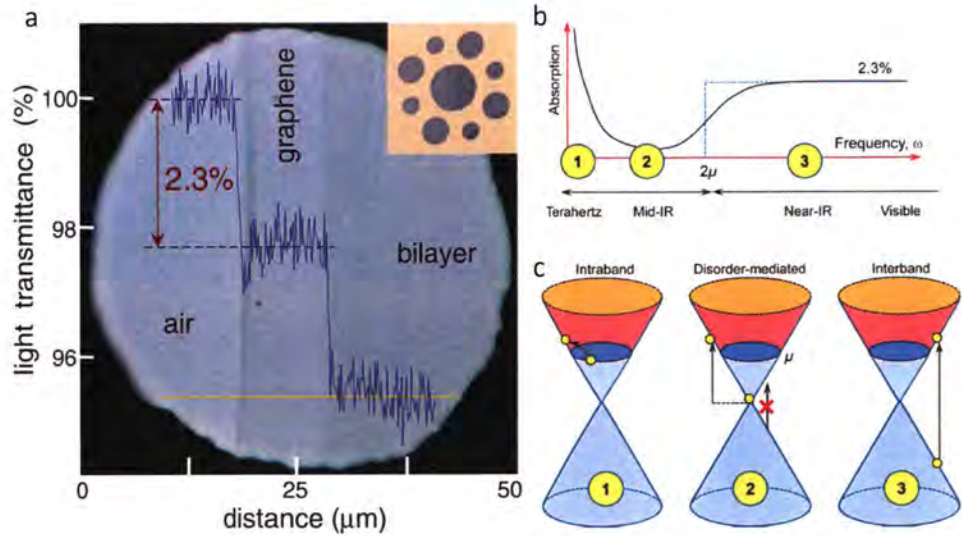


图 1.5 (a) 石墨烯透光性能。图示为石墨烯及其双层覆盖的 50 mm 孔径的照片。曲线显示不同位置透射白光的强度。(b) 一定掺杂浓度石墨烯的典型吸收光谱示意图；(c) 与吸收光谱相对应的不同光学跃迁过程。图(a)摘自文献^[76]；图(b, c)摘自文献^[78]。

Figure 1.5 (a) Photograph of a 50-mm aperture partially covered by graphene and its bilayer. The line scan profile shows the intensity of transmitted white light along the yellow line. (b) Illustration of a typical absorption spectrum of doped graphene. (c) Illustration of the various optical transition processes.

1.2.2.3 石墨烯的其它物理性质

除了良好的导电性、优良的透光性以外，石墨烯还具有优异的微观力学和热学性质。2008 年哥伦比亚大学 James Hone 小组使用原子力显微镜探针直接测量出石墨烯在断裂前每 100 nm 的距离范围内，可以承受 $\sim 2.9 \mu\text{N}$ 的压力。因而可以计算出石墨烯的杨氏模量为 1100 GPa，本征刚性强度为 125 GPa，相比同等厚度的钢铁材料高出两个数量级^[26]。良好的微观力学性能，使得石墨烯能够被转移到不同基底，而且在使用过程中不易损坏，大大增加了其应用范围^[80, 81]。

2008 年，加州大学滨河分校 Chun Ning Lau 小组通过测量石墨烯拉曼 G 峰的峰位移动与入射激光功率之间的关系，计算出悬空单层石墨烯的热导率在

$5 \times 10^3 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 左右, 远高出碳纳米管的测量值。优良的传热性能使石墨烯展示出了在微观导热材料和电子器件散热方面的优势^[82]。

1.2.3 石墨烯的制备方法

石墨烯独特的材料结构使其具有诸多特殊的优异性质, 因此具有许多的应用前景。而石墨烯能够大规模应用的前提就是, 能够有效地制备大面积、均匀和高质量的石墨烯材料。目前制备本征石墨烯的常用方法主要有四种: 机械剥离法、液相剥离法、外延生长法、气相沉积法和氧化石墨还原法。

机械剥离法是石墨烯发现者首次报道这种材料时使用的方法。研究者利用胶带的粘合力多次粘贴和分离, 将石墨块体逐次剥离减薄。然后将粘有薄层石墨的胶带粘贴到目标基底, 通过按压使得石墨与基底的范德华接触更加紧密, 在揭开胶带后便会有少量石墨烯留在目标基底^[52]。这种方法简单易行, 得到的石墨烯晶体质量很高。但是这种方法制备过程不可控, 而且产量极低。因此, 这种方法多用于基础研究以制备少量石墨烯样品。

液相剥离法是选用一定表面能的有机溶剂与石墨烯匹配, 将两者混合超声, 使得石墨被剥离。最后使用离心和过滤的方法, 从溶剂中分离出制备的石墨烯。不同的分散剂制备出的石墨烯效果不同。主要是因为剥离石墨片层所需要的能量与分散剂的表面张力以及石墨片层之间的范德华力有关。液相剥离可以获得大批量的质量较好的石墨烯^[83]。但是, 由于石墨烯与有机分散剂的结合十分紧密, 给后期纯化和转移带来困难。

外延生长法是在超高真空环境下, 通过加热 SiC 单晶使其表面 Si 原子脱附, 剩余的 C 原子在碳化硅表面进行结构重排从而形成石墨烯的方法。研究人员通过加热预清洁处理的 6H-SiC, 在其 001 晶面上获得了薄层的石墨烯^[84]。外延生长的石墨烯可以不需要后续转移, 直接用于器件制备。但是, 高温环境下碳化硅表面粗糙度比较大, 制备的石墨烯往往厚度不均且层数较多。

化学气相沉积法是利用含碳的化合物作为碳源, 在高温的作用下分解, 在目标基底上生长出石墨烯。根据所选择的基体分为两种机制: 对于镍等具有较高溶碳能力的基体, 高温分解的碳原子掺入机体内, 在降温过程中碳原子从基体中析出并成核, 而后生长为石墨烯; 对于铜等具有较低溶碳能力的基体, 碳原子直接吸附在基体表面并形核生长为石墨烯^[85]。化学气相沉积法可以制备大面积、高质

量的石墨烯，是将来大规模工业生产制备石墨烯可选择的优良方法^[80]。这种方法制备石墨烯的缺点是石墨烯与基底结合紧密，需要转移后方能使用^[86]。

1.3 传统金属表面等离激元

1.3.1 表面等离激元的基本概念

自 1887 年赫兹发现光电现象以及后来爱因斯坦提出光电效应以后，研究光与物质的相互作用一直都是物理科学中的重要内容之一。同时，光电之间能量转化技术的发展，推动了各种光电器件的诞生和使用，由此奠定了现代信息时代的基础。与介质材料不同，金属中自由电子的电磁响应（Drude Model 和 Lorentz 方程）决定了金属材料对于低于某一个频率（等离激元频率）的光子具有较强的反射，超过这个频率的光则是几乎完全透射。因此，想要实现金属吸收入射光的能量是十分困难的。利用等离激元（Plasmon）的方式，则提供了一种相对简单而有效的方法解决金属材料吸光弱的问题。

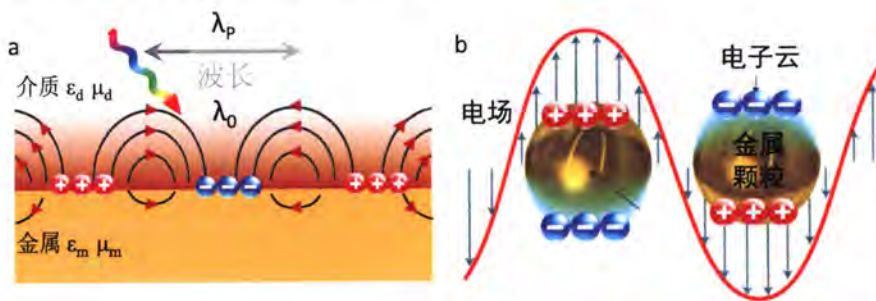


图 1.6 传导型等离激元(a)和局域型等离激元(b)示意图。图(a)改自文献^[90]。图(b)改自文献^[91]。

Figure 1.6 Schematic diagram of surface plasmon polaritons (a) and localized surface plasmons (b).

在一定条件下（满足波矢匹配），当从介质入射的电磁场（如光场）与导体表面自由电荷的共振振荡时^[87]，光子的能量可被谐振态的电子吸收，形成在金属和介质界面传播的电荷密度波，这就是所谓的传导表面等离极化激元（Surface Plasmon Polaritons, SPPs）^[88]，如图 1.6(a)所示。由于集体震荡的电荷只在导体（如金属、半导体和半金属材料等）表面发生，因此这种集体激发态是一种准二维的电磁波。当金属介质的尺寸小于等离激元波长，这种传播态的电磁波将会受到尺

寸结构的限制,成为被局域在金属纳米结构表面的电子集体振荡,产生所谓的局域型表面等离激元 (Localized Surface Plasmons, LSPs) [89],如图 1.6(b)所示。

1.3.2 等离激元的发展历程

等离激元相关现象最早可追溯至古罗马时期,当时人们已经注意到掺杂金属颗粒的 Lycurgus 玻璃杯,可在不同照明条件下呈现不同的颜色[92]。1902 年 Wood 在光学实验中发现,金属光栅受到连续变化的偏振光入射后,其反射光谱会出现一些异常的吸收峰,称为伍德衍射异常 (Wood's anomalies) [93]。1904 年, Garnett 运用德鲁德模型 (Drude Model) 解释了上述古罗马 Lycurgus 玻璃杯的色彩变化机制。1941 年, Fano 根据金属和空气界面上电磁波的激发解释了伍德衍射异常现象[94]。1952 年 David Pines 等使用电子的谐震荡来解释通过金属箔的快速电子的能量损失,他们将这种震荡命名为 “Plasmon”[29]。1957 年, Ritchie 理论上验证了金属表面等离激元的存在[95]。同年, Stern 推导出了金属表面电磁波的色散关系[96]。1960 年, Powell 和 Swan 使用电子激发观察到了金属界面处的等离激元激发,从实验角度验证了 Ritchie 理论[97]。1968 年, Otto [98]和 Kretschmann[99]各自提出了基于棱镜衰减全反射 (Attenuated Total Reflectance, ATR) 的方式实现波矢匹配,从而激发表面等离激元。此方法为 SPR 传感器结构技术奠定了基础,并且广泛使用至现在。1999 年, Brongersma 等人提出表面等离激元光子学 (Plasmonics),认为这是一门研究光与金属结构相互作用的一门科学[100]。20 世纪 90 年代以后,表面等离激元共振技术终于成功发展起来,成为生物传感芯片上检测分析物的一种新技术[101,102]。此后,随着新材料体系的不断丰富、微纳加工技术和高精度表征技术的不断发展,等离激元的研究内容不断扩大。等离激元研究领域涉及的材料体系也由传统金属材料扩展至半导体材料甚至介质材料;从三维材料延伸至二维、一维和零维材料。除了金、银等传统贵金属材料以外,新型红外等离激元材料 (如石墨烯[5, 28, 29], Si [30], Ge[31, 32], InAs[33, 34], 氧化物[35, 36], InSb[37, 38], InAsSb[39], 碳纳米管[40, 41]等) 也被广泛采用。各种更加精细化的等离激元表征也迅速发展如近场光学成像技术。等离激元已经发展为涉及物理、化学、生物和工程技术等学科的交叉领域,成为了纳米光子学 (Nanophotonics) 的一个重要分支。由于在各个领域具有广泛应用前景,使其成为国际上被广泛关注和研究的学科之一。

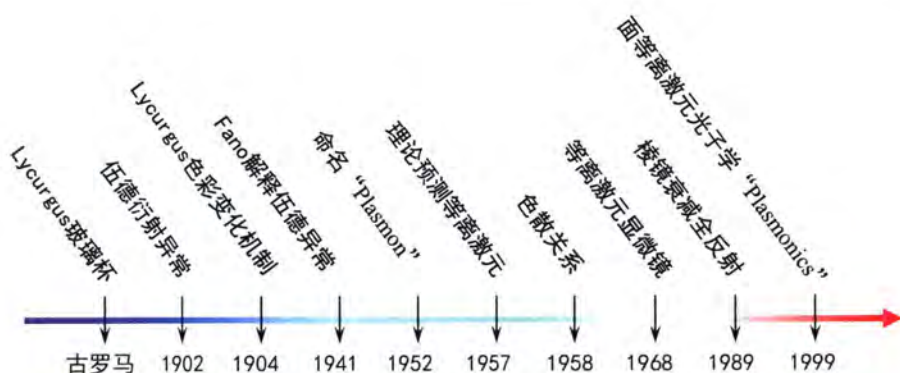


图 1.7 表面等离激元光子学发展历程。

Figure 1.7 The development history of surface plasmonics.

1.3.3 金属表面等离激元电磁学理论

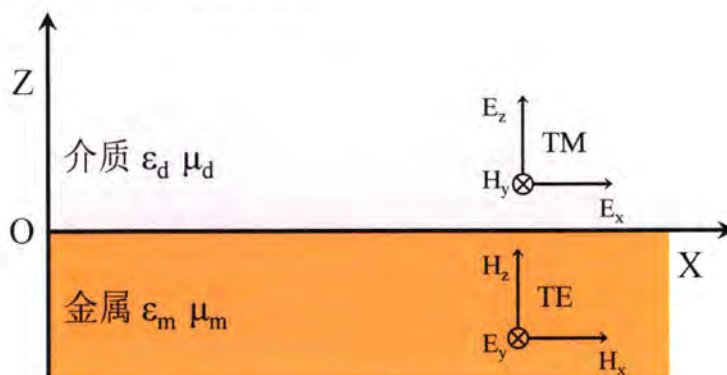


图 1.8 等离激元理论模型示意图。

Figure 1.8 Schematic diagram of the plasmon theory model.

等离激元在金属与介质交界面被激发并沿着表面传播时，称为传导型表面等离激元。如图 1.8 所示，等离激元在金属和介质的分界处沿着 x 方向传输。考虑不同的偏振模式，存在两种等离激元模式：横电波 (Transverse Electric, TE) 和横磁波 (Transverse Magnetic, TM)。电场正交于 XOZ 平面的是 TE 模，磁场正交于 XOZ 平面的是 TM 模。

(1) 以 TM 模入射到半无限大金属-介质表面的为例，

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad (1-3a)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (1-3b)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (1-3c)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (1-3d)$$

从以上麦克斯韦方程组可以得到电磁波的传输方程：

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (1-4a)$$

$$\nabla^2 \vec{B} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} = 0 \quad (1-4b)$$

在 $Z > 0$ 区域，等离激元的电磁场分量可以表达如下：

$$H_d = (0, H_{dy}, 0) e^{i(k_{dx}x + k_{dz}z - \omega t)} \quad (1-5a)$$

$$E_d = (E_{dx}, 0, E_{dz}) e^{i(k_{dx}x + k_{dz}z - \omega t)} \quad (1-5b)$$

在 $Z < 0$ 区域，

$$H_m = (0, H_{my}, 0) e^{i(k_{mx}x + k_{mz}z - \omega t)} \quad (1-6a)$$

$$E_m = (E_{mx}, 0, E_{mz}) e^{i(k_{mx}x + k_{mz}z - \omega t)} \quad (1-6b)$$

式中 k_{dx} , k_{dz} 分别代表电磁场在电介质中沿 x 和 z 方向的波矢, k_d , k_m 的倒数是垂直于界面的衰减长度。 k_{mx} , k_{mz} 分别代表电磁场在金属中沿 x 和 z 方向的波矢。电场和磁场需要满足的连续性边界条件，

$$H_{dy} = H_{my} \quad (1-7a)$$

$$E_{dx} = E_{mx} \quad (1-7b)$$

$$\varepsilon_d E_{dz} = \varepsilon_m E_{mz} \quad (1-7c)$$

$$k_{dx} = k_{mx} \quad (1-7d)$$

可以解得表面等离激元的色散关系为：

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{\varepsilon_d + \varepsilon_m}} \quad (1-8)$$

通过上面 (1-8) 式，可以看出表面等离激元极化波的波矢大于相同频率下自由空间中电磁波的波矢，这意味着自由空间中电磁波动量与表面等离激元动量之间具有一定的失配。因此，直接入射的光场电磁波不能激发出导体表面的等离激

元。要想激发表面等离激元，首先要弥补这种动量失配。通过某种机制，来补偿入射的电磁波，以达到入射电磁波和表面等离激元相互匹配。常见的激发方式是棱镜耦合和光栅耦合。

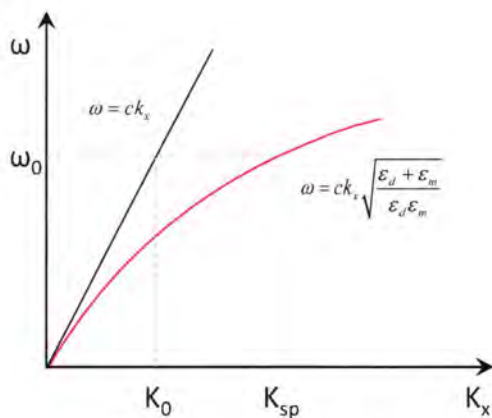


图 1.9 等离激元色散关系。

Figure 1.9 The plasmon dispersion relationship.

(2) 下面考虑 TE 模入射到半无限大金属-介质表面，在 $Z > 0$ 区域，等离激元的电磁场分量可以表达如下：

$$H_d = (H_{dx}, 0, H_{dz})e^{i(k_{dx}x + k_{dz}z - \omega t)} \quad (1-9a)$$

$$E_d = (0, E_{dy}, 0)e^{i(k_{dx}x + k_{dz}z - \omega t)} \quad (1-9b)$$

在 $Z < 0$ 区域，

$$H_m = (H_{mx}, 0, H_{mz})e^{i(k_{mx}x + k_{mz}z - \omega t)} \quad (1-10a)$$

$$E_m = (0, E_{my}, 0)e^{i(k_{mx}x + k_{mz}z - \omega t)} \quad (1-10b)$$

电场和磁场需要满足的连续性边界条件，

$$H_{dx} = H_{mx} \quad (1-11a)$$

$$E_{dy} = E_{my} \quad (1-11b)$$

$$\mu_d H_{dz} = \mu_m H_{mz} \quad (1-11c)$$

$$k_{dx} = k_{mx} \quad (1-11d)$$

其中是 μ_d 介电质的磁导率， μ_m 是金属的磁导率，在非磁性材料中，

$$\mu_d = \mu_m \quad (1-12a)$$

$$k_{dx} = -k_{mz} \quad (1-12b)$$

由于,

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = k^2 = \varepsilon \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \quad (1-13a)$$

解出介质和金属中波矢满足如下关系:

$$k_{dx}^2 + k_{mz}^2 = \varepsilon_1 \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \quad (1-14a)$$

$$k_{mx}^2 + k_{mz}^2 = \varepsilon_2 \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \quad (1-14b)$$

可见, $k_{dx} = -k_{mz}$ 和 $\varepsilon_d \neq \varepsilon_m$ 不能同时成立, 因此等离激元波矢 k_x 无解。TE 入射波由于其电场垂直于入射平面而没有法向分量, 从而无法产生界面处极化电荷, 这即表明金属表面等离激元不会有 TE 模式存在。

1.3.4 表面等离激元的应用

等离激元的独特性质使其在诸多领域得以被广泛应用。首先, 等离激元可以对入射光产生吸收和散射, 因而可以增强光电探测效率和能量转化; 其次, 在金属表面的等离激元具有高的电场束缚和近场增强, 可以用于传感器^[101]、表面增强光谱^[105]、生物成像、等离激元光镊、表面等离激元纳米激光器^[106]、表面等离激元光开关以及光逻辑运算^[107]。再次, 等离激元对入射光的强束缚, 可以突破光的衍射极限, 这一特点使得表面等离激元在超分辨成像技术^[103]、超材料和突破衍射极限的光刻技术^[2]等方向具有潜在应用。另外, 传播型的等离激元在波导和高集成光子技术方面具有独特的优势^[104]。本论文研究的等离激元增强表面红外吸收属于等离激元重要应用方向之一。

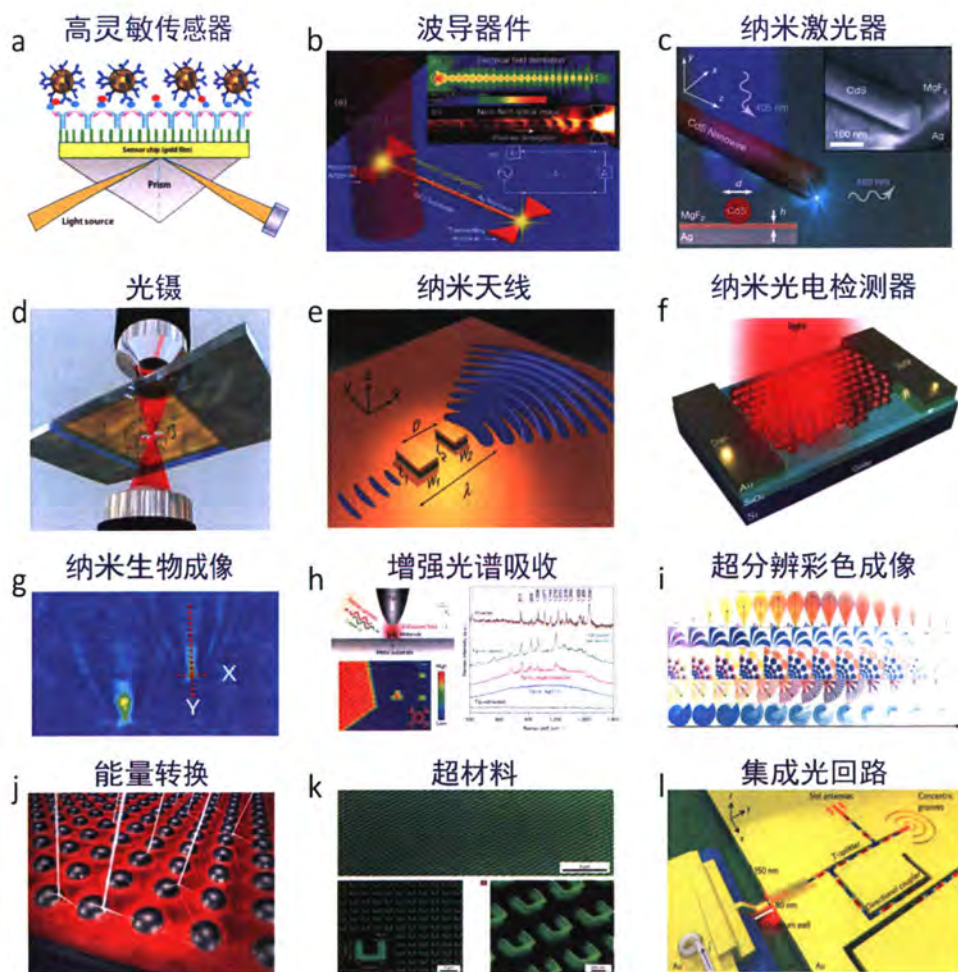


图 1.10 等离激元应用展示。图(a)摘自文献^[4]。图(b)摘自文献^[14]。图(c)摘自文献^[108]。图(d)摘自文献^[53]。图(e)摘自文献^[56]。图(f)摘自文献^[54]。图(g)摘自文献^[57]。图(h)摘自文献^[62]。图(i)摘自文献^[62]。图(j)摘自文献^[60]。图(k)摘自文献^[63]。图(l)摘自文献^[64]。

Figure 1.10 The applications of plasmon. (a) High sensitivity sensor. (b) Waveguide device. (c) Plasmon nano laser. (d) Plasmonic tweezers. (e) Nano antenna. (f) Photo-detector. (g) Biomedical imaging. (h) Enhanced spectral absorption. (i) Super resolution color imaging. (j) energy conversion system. (k) Metamaterial. (l) Photonic chips.

1.4 石墨烯表面等离激元

1.4.1 石墨烯等离激元的基本概念及其发展

石墨烯表面等离激元是其表面电子的集体振荡行为。与金属等离激元一样，石墨烯等离激元也可分为传导型和局域型两种。相较于前节讨论的金属材料而言，石墨烯电子能量遵循线性色散关系。对于没有掺杂的石墨烯，晶胞被两个电子占

据,价带被填满,而导带未被占据。由于这两带在费米能级处相交于一点,因而只有带间跃迁是允许的,带内跃迁被禁止;对于一定掺杂浓度的石墨稀,其费米能级远离狄拉克点,泡利不相容原理打破带间跃迁,除了带间跃迁以外,合适的入射光可以使得带内跃迁同时存在,这允许石墨烯中的电子参与等离激元谐振^[78]。

石墨烯发现不久,其等离激元的性质就得到科学家们的广泛关注,经过近十年的发展,石墨烯等离激元在理论和实验上都取得了诸多进展。(1) 2007 年 E. H. Hwang 通过随机相位近似理论(RPA)得到了石墨烯等离激元的色散关系^[109],随后多个小组在理论层面深入研究了石墨烯等离激元的性质,如衰减模式^[110]、非线性效应^[111]以及与声子的耦合模式^[112]等。并在此基础上进行了不同的等离激元器件设计和性能模拟,如等离激元波导^[113]、纳米光源^[114]、隐身衣^[115]等。(2) 在太赫兹波段,2011 年 UC Berkeley 的 Feng Wang 小组制备了石墨烯微米条带,使用远场光谱首次观测到太赫兹波段的石墨烯等离激元,并且实验验证石墨烯等离激元的色散关系^[42]。IBM 的 Fengnian Xia 课题组使用有机物插层的石墨烯圆盘,获得了层数调控的石墨烯等离激元^[50]。K. S. Novoselov 等将石墨烯等离激元与太赫兹量子级联激光器结合,通过石墨烯层的载流子掺杂水平实现可以调谐的太赫兹激光^[116]。(3) 在红外波段,研究人员使用不同形貌的石墨烯微纳结构(纳米条带^[48]、圆盘^[117]、纳米孔^[118]等)进一步观察到了从太赫兹到中红外宽波段的石墨烯等离激元,证实了石墨烯等离激元的电学可调性、高光场束缚等特性。IBM 的 Phaedon Avouris 课题组实验上指出了石墨烯等离激元的衰减机制^[119];加州理工的 Atwater 课题组在 15 nm 宽的石墨烯纳米条带上观察到近 100 倍的红外光波长压缩比^[48]。石墨烯等离激元还成功用于表面红外增强,可进行有机分子指纹识别^[120]和生物蛋白质的探测^[5]。利用等离激元还可增强石墨烯中红外光电探测器的吸收效率^[121]; Atwater 小组实现了热激发的石墨烯等离激元^[122]。(4) 在近场光学方面,2012 年西班牙的 Hillenbrand 课题组^[45]和美国加州大学的 Basov 课题组^[49]利用散射型近场光学显微镜都直接在实空间观察到石墨烯等离激元模式分布;随后,Alonso-González 等实现了金属天线调控的近场石墨烯等离激元波导^[123], Alexey Nikitin^[47]和 Zhe Fei^[124]等测量了石墨烯等离激元边界模式以及研究了石墨烯纳米结构上的局域等离激元模式分布。Feng Wang 课题组研究了双层石墨烯中畴壁(Domain walls)对等离激元的反射^[125]。Guangxin Ni 等研究了石墨烯堆叠至 BN 上形成的摩尔超晶格(Moiré superlattices)结构的等离激元响应^[126]

和飞秒脉冲激光快速开关响应的石墨烯等离激元^[127]。Frank Koppens 课题组使用 BN 包裹的石墨烯，实现了石墨烯等离激元更高的波长束缚和更低衰减^[128]。(5) 石墨烯与其它二维材料组成的异质结中可以实现等离激元耦合杂化模式。其中最具代表的是石墨烯与氮化硼形成的异质结产生的杂化等离激元，将寿命提高到 1.6ps^[44]。(6) 传统贵金属（如金、银）纳米材料和石墨烯的复合结构也具有更多新奇的效应，如利用贵金属与石墨烯的杂化结构提高光伏转换的效率和增强拉曼共振，以及利用金属结构增强石墨烯等离激元对入射光的饱和吸收。

1.4.2 石墨烯等离激元的基本原理

石墨烯等离激元的色散关系可以通过不同的模型来描述，例如半经典模型 (Semi-classical model)^[129]，随机相近似 (Random-phase approximation)^[109, 130]，紧束缚近似 (Tight-binding approximation)^[131]，第一性原理计算 (First-principle calculation)^[132]，狄拉克方程连续模型 (Dirac equation continuum model)^[133]等。我们使用常用的半经典理论分析 TM 模在石墨烯上传播的情况。当石墨烯位于电介质环境中，其电场的形式如下：

$$E_z = A^{ikz-k_1x}, E_y = 0, E_x = B e^{ikx-k_1x} \quad (1-15a)$$

$$E_z = A^{ikz-k_2x}, E_y = 0, E_x = B e^{ikx-k_2x} \quad (1-15b)$$

其中，上下电介质的介电常数分别为 ϵ_1 和 ϵ_2 ， ϵ_0 是真空介电常数。

将式 (1-15a)、(1-15b) 带入麦克斯韦方程组 (1-3)，根据连续性边界条件，同时应用二维石墨烯材料的 Drude 电导率模型得到

$$\frac{\epsilon_1}{\sqrt{k^2 - \frac{\epsilon_1 \omega^2}{c^2}}} + \frac{\epsilon_2}{\sqrt{k^2 - \frac{\epsilon_2 \omega^2}{c^2}}} = -\frac{\sigma(\omega, k)i}{\omega \epsilon_0} \quad (1-16)$$

在长波极限 ($k \gg \omega/c$) 下，由式 (2-15) 可以简化为：

$$\omega = \frac{\sigma(\omega, k)}{i\epsilon_0 (\epsilon_1 + \epsilon_2)} k \quad (1-17)$$

其中，石墨烯的表面电导率 σ 使用 Kubo 公式给出^[133]，其由带间和带内跃迁组成 $\sigma = \sigma_{\text{inter}} + \sigma_{\text{intra}}$ 。在室温 ($T = 300\text{K}$) 下，表达式近似为：

$$\sigma = \frac{ie^2 E_F}{\pi \hbar^2 (\omega + i\tau^{-1})} + \frac{ie^2}{4\pi \hbar} \ln \left[\frac{2|E_F| - \hbar(\omega + i\tau^{-1})}{2|E_F| + \hbar(\omega + i\tau^{-1})} \right] \quad (1-18)$$

对等离激元而言，只需考虑带内跃迁， $\sigma(\omega) = \frac{ie^2 E_F}{\pi \hbar^2 (\omega + i\tau^{-1})}$ ，此时的光电导

率也等同于 Drude model 下的电导率。 $\tau = \frac{\mu E_F}{e v_F^2}$ 为弛豫时间, μ 为载流子迁移率,

v_F 为费米速度。在非阻滞系统中, 令 $\tau = 0$, 可以得到以下色散关系:

$$\omega_{pl} = \sqrt{\frac{e^2 E_F k}{\pi \hbar^2 \epsilon_0 (\epsilon_1 + \epsilon_2)}} \quad (1-19)$$

由式 (1-19) 可以看出, 长波极限下 $\omega_{pl} \propto k^{1/2}$ 和 $\omega_{pl} \propto E_F^{1/2}$ 。对于石墨烯微结构, 例如石墨烯纳米条带, k 由石墨烯条带宽度 W 决定, E_F 可由栅极电压调控。所以等离激元在频域上可以通过微结构的尺寸、化学掺杂以及改变栅压进行调控^[134]。

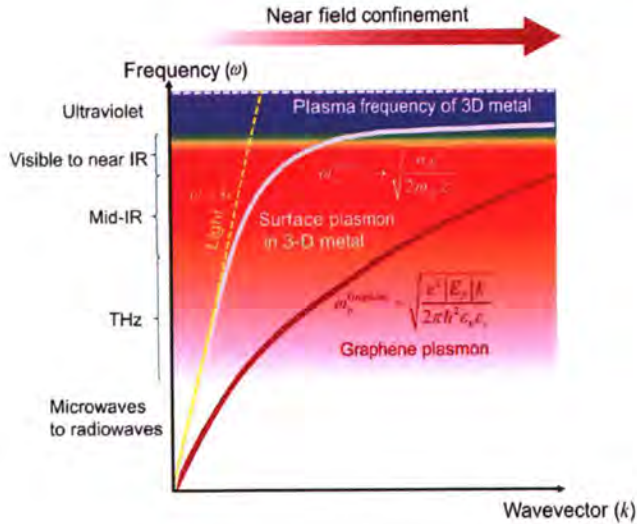


图 1.11 石墨烯等离激元与金属等离激元色散关系对比, 摘自文献^[134]。

Figure 1.11 Comparison of dispersion relation between graphene plasmon and metal plasmon.

1.4.3 石墨烯表面等离激元的激发与探测

1.4.3.1 石墨烯表面等离激元的激发

在中红外和太赫兹波段, 根据石墨烯等离激元的色散关系可知, 石墨烯等离激元的动量远大于自由空间入射光波的动量。为了激发石墨烯等离激元, 必须满足入射光的动量等于石墨烯等离激元的动量, 且入射光波矢分量平行于石墨烯表面。因此, 为了补偿入射光的动量以满足动量匹配定律, 目前常用的石墨烯表面等离激元的激发方式主要有两种。一种是使用远场光入射至石墨烯光栅结构进行

远场耦合激发；另外一种是利用金属针尖散射的具有高动量散射光直接在近场下激发等离激元。

当光入射至石墨烯的光栅结构时，由于光栅对光的散射和干涉的作用，衍射波得以产生。光栅的倒格矢提供衍射波的切向波矢分量。在特定波长处，其一阶衍射波刚好与激发等离激元所需的动量相匹配，表面等离激元可以有效地被激发。常见的石墨烯光栅结构有微纳条带阵列^[119]（图 1.12(a)）和圆盘阵列^[135]（图 1.12(b)）。石墨烯结构的光栅尺寸小于石墨烯等离激元的波长，因此通常用于激发共振局域态的石墨烯等离激元。另外，在完整石墨烯薄膜周围的介电基底上设计光栅结构，例如，沟槽^[136, 137]（图 1.12(c, d)）、圆柱^[138]（图 1.12(e)）、周期性曲面^[95]（图 1.12(f)）等，也可以达到同样的激发效果。

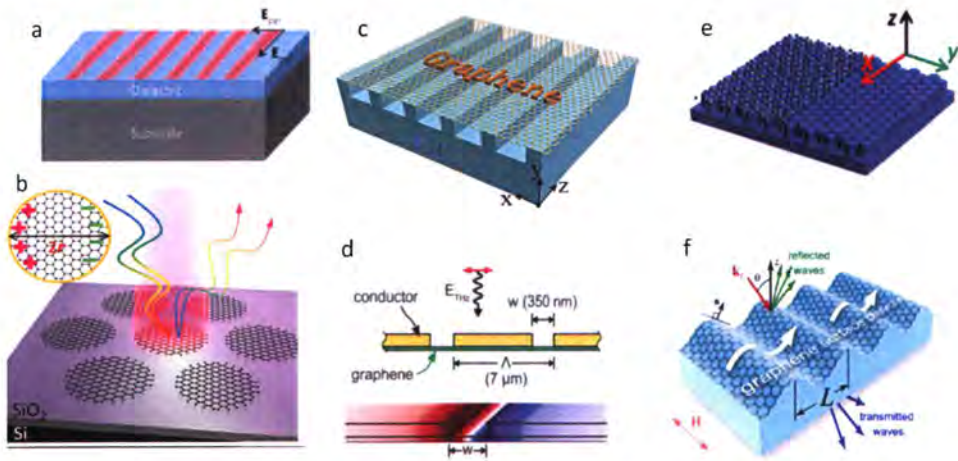


图 1.12 光栅耦合原理激发石墨烯等离激元。纳米条带阵列(a)和微米圆盘阵列(b)用于激发石墨烯表面等离激元。SiC 光栅基底(c)、金属光栅(d)、周期性硅柱(e)和周期性曲面光栅(f)用于激发整片石墨烯上表面等离激元。图(a)摘自文献^[119]。图(b)摘自文献^[135]。图(c)摘自文献^[136]。图(d)摘自文献^[137]。图(e)摘自文献^[138]。图(f)摘自文献^[95]。

Figure 1.12 Grating coupling principle excites graphene plasmons. The nanoribbon array (a) and the microdisk array (b) are used to excite graphene surface plasmons. Periodic SiC grating substrate (c), metal grating (d), silicon pillar (e), and curved grating (f) are used to excite the surface plasmons on the entire sheet of graphene.

针尖激发等离激元（图 1.13）的原理是：一束聚焦激光束从侧面照射在金属针尖（如金、铂等）尖端（左图），针尖的曲率仅为 25 nm。由于针尖尺寸远低于入射光的波长量级，针尖会对入射激光造成强烈的散射。散射光波矢更大，可以涵盖补偿自由空间光波矢和表面等离激元的动量失配所需要的波矢范围，从而激

发样品上的表面等离激元^[47]。针尖散射光也可以等效为一个偶极（右图）。相比于光栅激发，针尖激发石墨烯等离激元时，无需进行复杂的加工流程来制备石墨烯光栅结构，一般用于激发石墨烯上传导的等离激元模式。

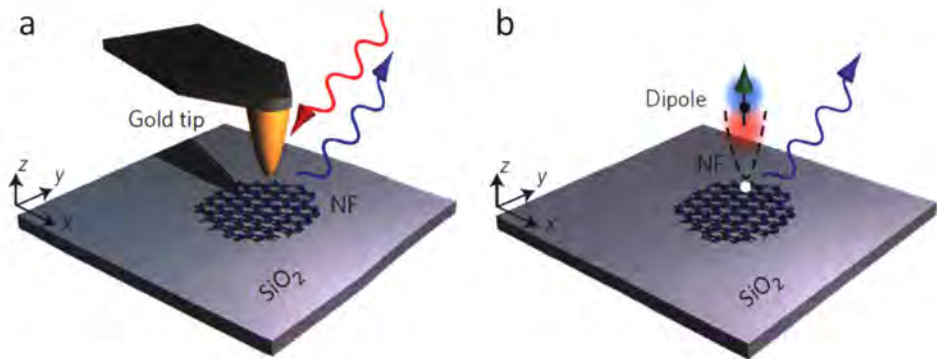


图 1.13 针尖散射光激发等离激元原理示意图，摘自文献^[47]。

Figure. 1.13 Schematic diagram of the plasmon excited by scattered light at the tip.

除上述两种方式外，还可以使用石墨烯表面缺陷激发^[139]、ATR 结构激发^[96]、波导耦合^[140]等方式在石墨烯材料上引入等离激元模式。

1.4.3.2 石墨烯表面等离激元的探测

二维电子气石墨烯中的等离激元性质可以通过各种直接和间接的实验手段来探测，例如：电子能量损失谱（EELS）、傅里叶变换红外光谱仪（FTIR）和散射型近场光学显微镜（s-SNOM）等^[4]。EELS 属于电子谱图的表征，FTIR 和 s-SNOM 属于光学测试。

傅里叶变换红外光谱仪（Fourier transform infrared spectrometer, 简称 FTIR）探测时用连续波长的红外光照射样品，样品吸收某些波长的光，其余波长的光到达检测器，检测器将所探测到的光信号进行模数变换，再经傅里叶变换后得到样品的单光束光谱（图 1.14(a)）。实验中先测定背景的单光束光谱，测试样品光谱后扣除该背景光谱，从而得到样品的光谱信号^[48]。由于石墨烯等离激元信号主要集中在中红外和太赫兹波段，所以可用 FTIR 测器其光谱信号（图 1.14(b)）。另外 FTIR 也提供了一种研究石墨烯等离激元和分子相互作用的探测手段。傅里叶变换红外光谱仪是目前最常用的石墨烯等离激元性质的光谱表征手段。本论文中也采用傅里叶变换红外光谱仪来研究石墨烯等离激元增强表面红外光谱吸收的性质。

散射型扫描近场光学显微镜 (Scattering-type Scanning Near-field Optical Microscopy, s-SNOM) 近年来已经成为一种新兴的等离激元精细表征手段。以针尖散射型近场光学显微镜 (图 1.14(b)) 为例, 这种近场显微镜是以原子力显微镜 (Atomic Force Microscope, AFM) 为基础搭建的。放置样品的底座可调控样品的高度以接触针尖, 并且提供在针尖底部扫描样品的功能。原子力显微镜探针镀有金属 (金或铂) 反射层, 在样品表面上方振动。单色或宽带的红外激光光源以相对于样品表面法线的入射角 $55^\circ \sim 65^\circ$ 聚焦到 AFM 尖端区域。针尖散射的光被检测器快速收集并且发送至具有频率调制的锁向放大器。通过使用迈克尔逊干涉装置, 散射信号的幅度和相位可以被解析。针尖在垂直方向上谐振振动, 使得散射光信号可以通过针尖振动进行调制。针尖振动的高次谐波解调出针尖散射的真实的近场信号, 同时“远场”背景被极大地抑制^[141]。关于 s-SNOM 实验装置的详细介绍可以参照 Patane 等^[142]和 Keilmann 等人^[143]在 2004 年前后发表的一些文献。近场图像表征的优点是可以得到探测针尖和样品边缘之间形成的石墨烯等离激元波的实空间图像, 并且直接观察等离激元的电场分布 (图 1.14(b))。

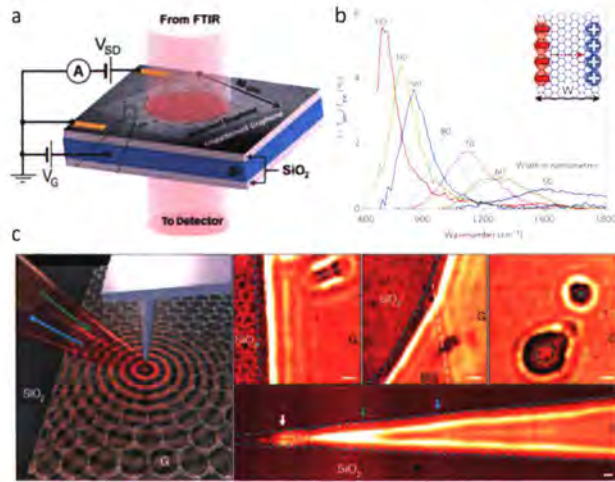


图 1.14 (a) 远场红外光谱探测等离激元共振吸收示意图; (b) 傅里叶远场红外光谱表征不同宽度的石墨烯纳米条带支持的等离激元共振吸收谱; (c) s-SNOM 表征等离激元示意图和时空间下不同结构石墨烯等离激元的电场分布。图(a)摘自文献^[48]。图(b)摘自文献^[119]。图(c)摘自文献^[49]。

Figure 1.14 (a) Far-field FTIR spectrometric detection of plasmon resonance; (b) Plasmon resonance absorption spectra supported by different widths of graphene nanoribbons; (c) The diagrams of s-SNOM characterizes the plasmon (left) and the electric field distribution of graphene plasmons with different structures in real-space (right).

除了上述两种光学手段以外,常用探测等离激元的手段还有**电子能量损失谱** (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) [139, 144, 145]。它利用入射电子束照射样品,通过分析电子束在样品表面碰撞时发生的非弹性散射而损失的能量来推断对应的机理。2012年 Wu Zhou 等人利用 EELS 研究单层石墨烯中原子级的局域等离激元,发现单个点缺陷可以作为原子级的天线激发在皮赫兹波段的石墨烯等离激元,其波长小于 $\lambda/200$ [139]。2010年 R. J. Koch 等人在实验中用 EELS 发现在 SiC 基底上石墨烯片等离激元与基底 SiC 的光学声子发生了强烈的耦合作用 [145]。

1.4.4 石墨烯表面等离激元的特点

1.4.4.1 宽光谱响应

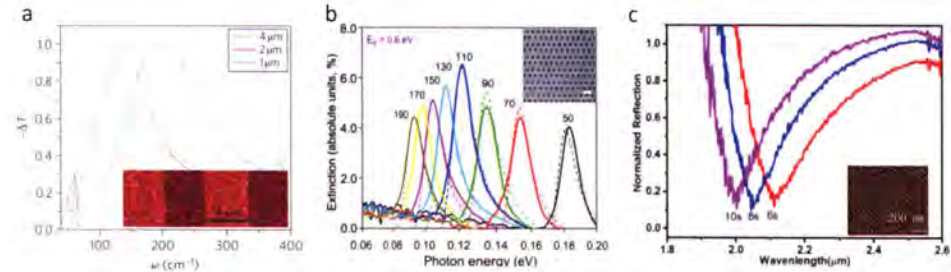


图 1.15 不同的石墨烯结构激发的等离激元共振吸收峰从太赫兹(a)扩展至中红外(b)和近红外(c)。图(a)摘自文献[42]。图(b)摘自文献[117]。图(c)摘自文献[146]。

Figure 1.15 The plasmon resonance absorption peaks excited by different graphene structures extend from terahertz (a) to mid-infrared (b) and near-infrared (c).

石墨烯等离激元在太赫兹至中红外甚至近红外波段 ($10 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$) 都具有响应 (图 1.15), 此范围涵盖了带有识别分子信息的波段。石墨烯等离激元在中红外的各方面性能表现优异 (如良好的可调性、高局域场束缚和低衰减等), 因此具有作为中红外表面吸收增强的先天优势。这种宽的响应范围主要来源于两个方面: 可调的载流子浓度和多样化的结构及尺寸。图 1.16 所示为各种材料对应的等离激元的响应波长范围。金属等离激元的响应主要在可见光区域, 石墨烯等离激元的响应从太赫兹扩展至近红外波段, 相比其它材料具有更宽的响应范围。

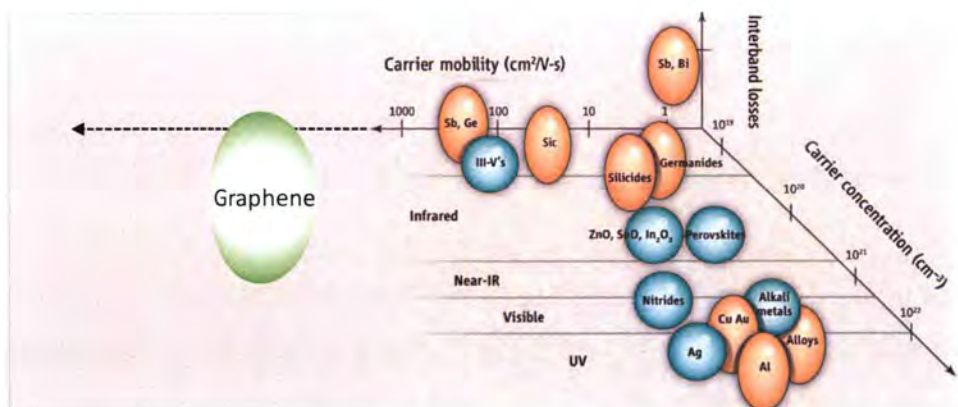


图 1.16 不同材料的载流子浓度、迁移率和对应的等离激元带间损耗大小，摘自文献^[147]。

Figure 1.16 Carrier concentration and mobility of different materials and corresponding plasmon band loss.

1.4.4.2 易于调谐

根据石墨烯等离激元的色散关系，

$$\omega_{pl} = \sqrt{\frac{e^2 E_F k}{\pi \hbar^2 \epsilon_0 (\epsilon_1 + \epsilon_2)}} \quad (1-19)$$

可知，有三个因素可以调控石墨烯等离激元的共振频率： $\omega_{pl} \propto k^{1/2}$ ，

$\omega_{pl} \propto E_F^{1/2}$ 和 $\omega_{pl} \propto \epsilon_r^{-1/2}$ 。其中，

$E_F = \sqrt{\pi \hbar v_F n}$ 对应石墨烯载流子浓度 (n)；

$k = \pi/W$ 对应激发石墨烯等离激元结构及尺寸 (W)；

$\epsilon_r = \frac{1}{2}(\epsilon_1 + \epsilon_2)$ 对应于石墨烯周围的介电环境 (ϵ_r)。

(1) 结构尺寸调控

常用等离激元结构为石墨烯条带或者圆盘结构。条带结构对入射激发光具有偏振选择性，需要入射光电场垂直于条带激发。图 1.14(a)中的插图所示为石墨烯微米条带的 AFM 图像，当其尺寸从 $4 \mu\text{m}$ 减小至 $1 \mu\text{m}$ 时，在太赫兹波段由 100 cm^{-1} 增加至 250 cm^{-1} 。图 1.14(b)插图所示为氧化硅基底上石墨烯纳米圆盘结构的扫描电子显微镜 SEM 图像，当其直径由 50 nm 增加至 190 nm 时，其共振频率对应的能量由 0.18 eV 降低至 0.09 eV ，能量红移了约 0.09 eV 。图 1.14(c)种的插图所示石墨烯量子点的 AFM 图像，对应光谱在近红外波段，与太赫兹和

中红外波段一致，其尺寸减小，共振频率蓝移。结构尺寸调控是等离激元的固有性质，不同材料的等离激元均可以在改变结构的时候调控等离激元。

改变石墨烯的原子层数也可以实现其等离激元共振频率的调制。如图 1.17(a)所示，在有机物插层的石墨烯微米圆盘中，等离激元的共振频率可以随着石墨烯层数的增加发生蓝移。相同的情况发生使用 CVD 单层石墨烯堆叠起来的多层石墨烯纳米条带结构之中（图 1.17(b)），随着层数的增加， $\omega_{\text{pl}}(3\text{L}) > \omega_{\text{pl}}(2\text{L}) > \omega_{\text{pl}}(1\text{L})$ 。当带内电子过程占主导时，石墨烯的光导率(σ)遵循 Drude 模型， $\sigma \propto E_F \propto n^{1/2}$ ， n 为载流子浓度，随着层数增加， $N\sigma \propto NE_F \propto Nn^{1/2}$ 。又由于等离激元的共振频率和石墨烯费米能级存在关系 $\omega_{\text{pl}} \propto E_F^{1/2}$ ，所以得到 $\omega_{\text{pl}} \propto N^{1/2}n^{1/4}$ 。与单层石墨烯相比，堆叠的多层石墨烯可以更加有效地增强等离激元强度。考虑和基底 SiO_2 的声子相互耦合的影响，用有限元方法计算得到 $\omega_{\text{pl}} \propto N^{0.37}$ （图 1.17(c)）。

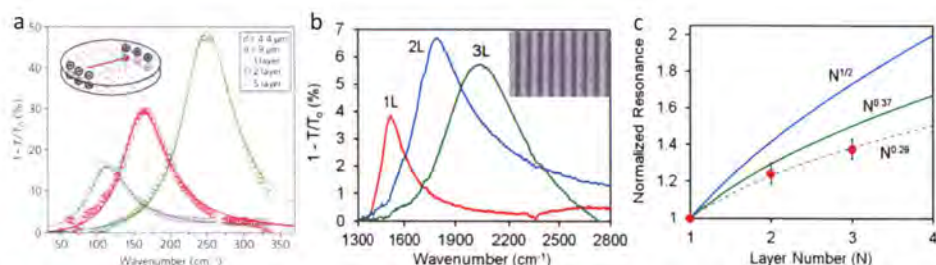


图 1.17 (a)有机物插层的不同层数石墨烯（1 层，2 层和 5 层）微米圆盘等离激元消光谱线；(b)直接堆叠的 1 层、2 层和 3 层石墨烯纳米条带对应的等离激元消光谱线。(c)等离激元响应与石墨烯层数的关系。图(a)摘自文献^[50]。图(b, c)摘自文献^[148]。

Figure 1.17 (a) Plasmon extinction spectrum of different layers (1, 2 and 5 layers) of organic intercalation graphene microdisks; (b) Plasmon extinction spectrum of directly stacked 1 layer, 2 layer and 3 layer graphene. (c) The relationship between the plasmon response and the number of graphene layers.

结构尺寸方法调控等离激元的波段范围较宽。但是，结构尺寸的大小与共振频率是一一对应的，一旦加工成某固定结构，那就难以再通过结构尺寸调控等离激元。

(2) 费米能调控

对于石墨烯等离激元而言,除了上述的结构尺寸调控以外,更为特别的是其可以通过栅压调控。石墨烯的载流子浓度一般只有 $10^{12} \sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, 远低于金属的载流子浓度。因此,可以调节石墨烯的费米能级,从而实现对其等离激元共振频率的调控。石墨烯费米能级与载流子浓度的关系为 $E_F \propto n^{1/2}$, 一个相对适中的载流子浓度 n 就会引起石墨烯的费米能级 E_F 产生较大的变化。例如, 当 $n = 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 时, $E_F = 0.37 \text{ eV}$ 。

以石墨烯作为沟道的具有栅极结构的场效应晶体管结构是最常用的改变石墨烯载流子浓度的方法。如图 1.18(a)所示为使用离子液体顶栅结构调控石墨烯等离激元的共振频率和消光强度。微小的栅压变化 (0.4 V) 就可以使等离激元的频率受到调制,随着费米能级增加,工作共振频率蓝移,消光强度增加。图 1.18(b)显示,石墨烯的载流子浓度均方根由 $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 调至 $3.5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$, 不同宽度的石墨烯微米条带对应的等离激元的共振频率大约可以调制 50 cm^{-1} 。对于传导的等离激元模式,改变石墨烯的费米能级可以调控其波长、强度和衰减。

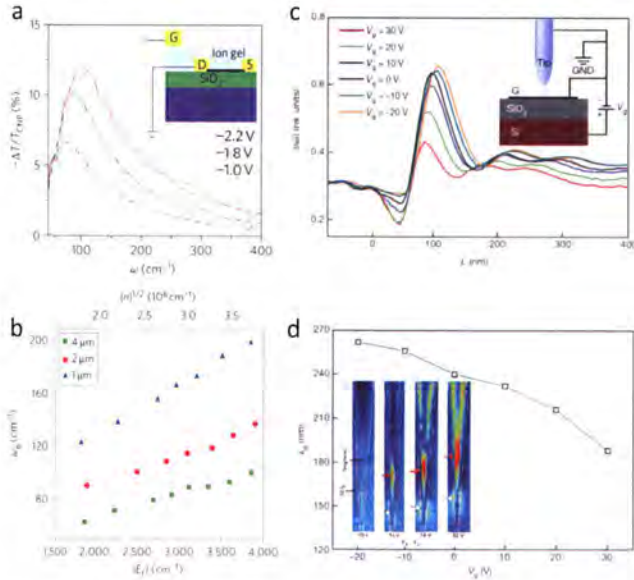


图 1.18 (a, b) 顶栅结构调控局域等离激元消光强度和共振频率; (c, d) 底栅结构调控传播模式的等离激元波长以及振荡电场强度。图(a, b)摘自文献^[42]。图(c, d)摘自文献^[49]。图(d)插图摘自文献^[45]。

Figure 1.18 (a,b) Top-gate structure regulates exciton intensity and resonance frequency of local plasmons; (c,d) Bottom-gate structure modulates plasmon wavelength and oscillating electric field intensity of the propagation mode.

如图 1.18 (c, d) 所示, 使用 SiO_2 介电层, 可以调控等离激元实空间的电场强度和波长。费米能级越高, 等离激元的波长更长, 空间近场电场强度越强, 等离激元的衰减也越快。费米能级对波长的调控关系为:

$$\lambda_p \approx \lambda_0 \alpha \frac{E_F}{E_p} \frac{4}{\epsilon_r + 1} \quad (1-20)$$

其中, E_p 为等离激元能量; $\alpha=1/137$ 为精细结构常数; λ_0 为激发波长; ϵ_r 为介电常数。

相比通过改变结构尺寸调控等离激元, 改变费米能 (即载流子浓度) 是一种更加灵活、快捷的手段。

(3) 介电环境调控

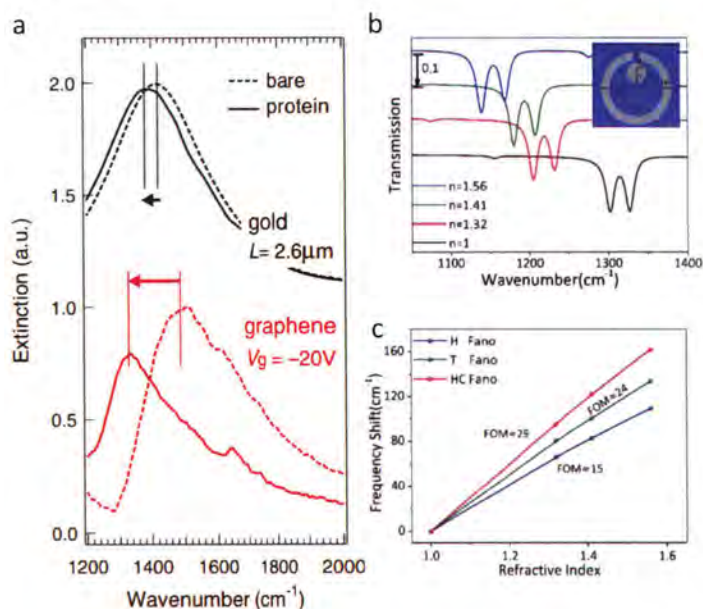


图 1.19 (a) 对比石墨烯等离激元与金属等离激元介电敏感性; (c) 石墨烯开口环与圆盘纳米结构在不同介质环境下的透射光谱。 (d) 不同高阶模式作为折射率传感时的 FOM 值对比。图(a)摘自文献[5]。图(b, c)摘自文献[3]。

Figure 1.19 (a) Comparison of the dielectric sensitivity of graphene plasmons and metal plasmons; (c) Transmission spectra of graphene open-ring/disk nanostructures in different media environments. (d) Comparison of FOM for different high-order modes as refractive index sensing.

由于石墨烯是二维材料, 石墨烯上支持的等离激元总是会受到石墨烯两侧的电介环境的影响。由石墨烯的色散关系可知, 石墨烯周围电介环境的平均介电常数越高, 其共振频率在其它条件不变的情况下红移; 反之, 则蓝移。由式 (1-26

20) 可知, 对于传播的等离激元, 介电常数越大, 其波长越小。这种二维材料上支持的石墨烯等离激元受到介电环境的调控, 相比于金属等离激元更加敏感。特别是高阶的等离激元模式, 更加灵敏。因此, 石墨烯等离激元的这种性质有望作为灵敏的折射率传感器。如图 1.19(a)所示, 相同厚度的蛋白质薄膜覆盖在共振频率一样的金属天线等离激元和石墨烯纳米条带等离激元上, 石墨烯等离激元共振频率移动的波数比金属等离激元多移动 4 倍左右。如图 1.19(b, c)所示, 使用石墨烯高阶模式作为折射率传感应用时, 其品质因子 (Figure of Merit, FOM) 可达 29, 具有较高的灵敏度。

另外, 介电基底的声子震动和分子振动能够与等离激元耦合, 从而改变和调控等离激元的性质。在简化模型中, 等离激元与这些振动模式的耦合可以理解为经典耦合谐振子。等离激元与声子耦合, 一方面等离激元的共振模式受到声子震动模式的影响, 其色散关系也会在声子共振频率处受到屏蔽, 形成电磁诱导透明的现象。另一方面, 声子振动能量与等离激元耦合, 可以形成全新的耦合杂化模式, 这种新的杂化模式中等离激元吸收了来自杂化声子的能量, 从而延长等离激元的寿命。因此, 构筑特殊的介电环境, 特别是范德华异质结结构, 从而调控石墨烯等离激元以及研究新的杂化模式是石墨烯等离激元颇受关注的一个研究热点。而本论文的主要工作便是利用石墨烯等离激元易于耦合的特点, 研究其作为增强分子红外振动模式的吸收。图 1.20(a, b)分别展示了石墨烯等离激元与 SiO_2 基底的两支光学声子耦合以后的消光谱线和色散关系。无声子干扰的石墨烯等离激元共振频率与波矢具有根号正相关关系。但是, 与基底声子耦合, 在声子的共振处, 产生相消干涉, 以至于等离激元的共振吸收峰发生劈裂, 进而改写其色散关系。如图 1.20(a)所示, 在 SiO_2 两支表面光学声子 (Surface optical (SO) phonons) 位置 ($\omega_1=806\text{ cm}^{-1}$ 和 $\omega_1=1168\text{ cm}^{-1}$), 等离激元的共振峰被劈裂成三个峰, 1.19(b) 中色散关系曲线不再连续。如图 1.20(c)所示, 石墨烯能够同时与 SiO_2 基底的两支光学声子以及单层六方晶系结构的氮化硼 (h-BN) 光学声子耦合, 其共振频率进一步劈裂为四个峰。氮化硼 1370 cm^{-1} 面内长光学声子 (Longitudinal optical (LO) phonon) 和面外横向光学声子 (Out-of-plane transverse optical (o-TO) phonon) $\approx 820\text{ cm}^{-1}$ 均可以与等离激元发生耦合。多模式耦合以后石墨烯的色散关系也相应发生变化, 在 BN 声子频率处也发生劈裂, 如图 1.20(d)所示。分析表明这种异质结的

耦合的杂化模式兼具等离激元和声子的特性，具有更高的等离激元寿命和光波长束缚能力。

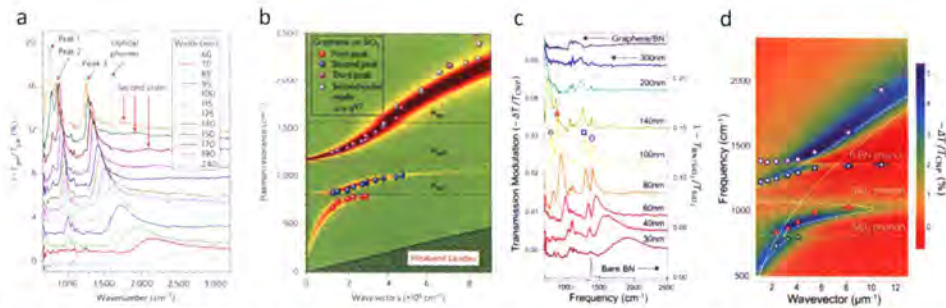


图 1.20 (a) 石墨烯等离激元与 SiO_2 基底的两支光学声子耦合以后的消光谱线；(b) 石墨烯等离激元与 SiO_2 基底的两支光学声子耦合以后的色散关系。曲线是理论计算结果，彩色点是实验结果。假色图是 RPA 计算的损失函数。(c) 石墨烯等离激元与 SiO_2 基底的两支光学声子以及 BN 声子耦合以后的消光谱线。(d) 石墨烯等离激元与 SiO_2 基底的两支光学声子以及 BN 声子耦合以后的色散关系。图(a, b)摘自文献^[119]。图(c, d)摘自文献^[149]。

Figure 1.20 (a) Extinction spectra of graphene ribbons on SiO_2 with different ribbon widths. These spectra are vertically displaced for clarity. The vertical dashed line indicates the graphene optical phonon frequency; (b) Dispersion relationship graphene plasmon after coupling with two optical phonons of SiO_2 substrate. The calculated loss function is plotted as a two-dimensional pseudocolour background. The dashed line represents the plasmon frequency without considering plasmon–phonon hybridization. (c) Normalized transmission spectra of graphene nanoresonators with widths varying from 30 to 300 nm, as well as transmission through the unpatterned graphene/h-BN sheet. (d) Dispersion relationship of graphene plasmons coupled with two optical phonons of SiO_2 substrate and BN phonon.

除了上述的方法以外，还可以通过其它办法实现石墨烯等离激元的调控，例如应力调控、热调控等。在实际应用中，对于不同的调控手段，研究人员除了关注调控手段的灵活方便性和调控的效率以外，等离激元在调控中的响应时间也是十分重要的因素。图 1.21 总结了不同调控手段对应的等离激元响应的的时间尺度，大体可以可以区分为静态调控和动态调控。当石墨烯载流子密度动态地变化时，等离激元获得时间相关的频率 $\omega(t)$ ，具有如下时间刻度对应关系 $t_c = |\omega|d\omega/dt|^{-1}$ 。对于调控尺度大于 10^{-6} s 的方法，可以近似为静态调控如化学掺杂、异质结、介电环境调控等；在动态手段中，使用电压调控的方式不会快于纳秒，而光学脉冲能够获得飞秒的时间尺度。

通过不同的方式调控等离激元,有利于将等离激元共振频率灵活方便地调控至需要探测的分子的振动频率处,用以增强探测效果以及实现选择性增强目标频率处的分子振动。实现长等离激元激元寿命与快速调控结合将最终实现用于各种纳米光子应用的超快等离激元传输回路、调制器和开关等。

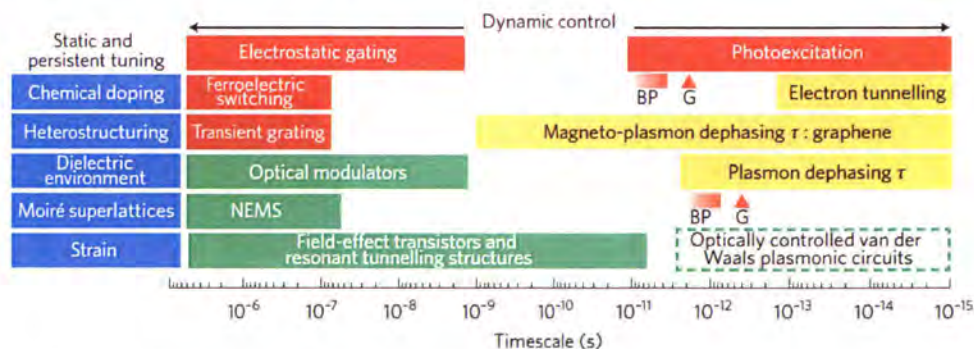


图 1.21 范德华异质结中调控石墨烯等离激元的时间尺度。静态和持久调节方法显示在蓝色框中;动态调控方法以橙色显示,黄色方框显示了范德华异质结中等离激元和磁等离激元的失相时间(τ)以及这些系统中电子隧穿的特征时间尺度。绿色框代表各种光子技术相关的时间尺度。NEMS: 纳机电系统;BP: 黑磷;G: 石墨烯。图片摘自文献^[150]。

Figure 1.21 Methods for controlling plasmons in van der Waals materials and the corresponding timescales. The yellow boxes show the dephasing times (τ) of plasmons and magneto-plasmons in van der Waals materials along with characteristic timescales of electron tunnelling in these systems. The green boxes represent timescales pertinent for various photonics technologies. NEMS: nanoelectromechanical systems; BP: black phosphorus; G: graphene.

1.4.4.3 高光场束缚

石墨烯等离激元可以将入射光的波长压缩一百倍以上,可以将入射光波限制在约 10^6 倍小的空间体积内,比金属等离激元的体积压缩比高约三个数量级。这种高局域电磁场有利于研究纳米尺度上的光与物质相互作用,使用石墨烯等离激元实现红外增强探测作用的原因也在于此。

在相同的红外频率下,与金属天线等离激元的性质相比,单原子层的石墨烯中的等离激元具有更高的电磁场束缚。图 1.22(a)显示了用有限元方法计算得到金天线和石墨烯纳米条带中局域等离激元在 1600 cm^{-1} 共振频率下的近场电场空间分布。金天线上的电磁场热点(Field hotspots)分布在其两端处,而石墨烯纳米条带中电磁场热点沿着石墨烯纳米条带两侧边缘分布。从图 1.22(b)可以看出,对石墨烯等离激元而言,90%的能量都束缚在距离石墨烯表面 15 nm 范围内。而

对金天线而言，距离金表面 500 nm 范围内才能达到约 90% 的能量束缚。由此证明了石墨烯相比传统金属等离激元对入射光具有更高的束缚能力。

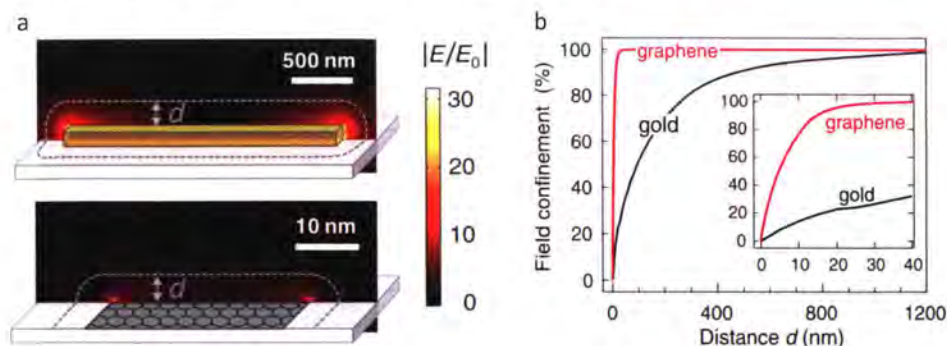


图 1.22 (a) 金天线 (上图) 和石墨烯纳米条带 (下图) 在 1600 cm^{-1} 共振频率下的近场电场增强 $|E/E_0|$ 分布图。(b) 近场强度束缚的百分比与纳米结构空间距离 d 变化的关系图。插图为距离 d 为 $0\sim 40\text{ nm}$ 的放大图。图(a, b)摘自文献^[5]。

Figure 1.22 (a) Near-field enhancement distribution $|E/E_0|$ in the plasmonic sensors operating at 1600 cm^{-1} resonance frequency. (b) Percentage of space-integrated near-field intensity confined within a volume extending a distance d outside the nanoantenna. Inset shows a zoom-in for d between 0 and 40 nm.

2016 年 A. Y. Nikitin 等人用 s-SNOM 在纳米级圆盘状和矩形石墨烯中发现等离激元的边缘模式具有超高的局域特性，当入射光的波长为 $10\sim 12\text{ }\mu\text{m}$ 时，石墨烯边缘等离激元的模体积约为 $10^{-8}\lambda_0^3$ 。更加证实了石墨烯对入射光的超高束缚能力^[47]。

石墨烯等离激元超高的局域场束缚能力可以使得等离激元的电场压缩在很小的空间尺度内，这种高度局域的电磁场能够与石墨烯表面几纳米厚度范围内的分子振动充分相互作用，有效增大这些分子的振动模式，使得表面红外增强效果更加明显。

1.4.4.4 低本征损耗

与传统的二维电子气以及贵金属的等离激元性质相比，石墨烯等离激元具有低本征损耗（即长寿命）的优势。图 1.23(a) 为石墨烯和传统二维电子气的等离激元的本征寿命与电子浓度的关系对比图。随着电子浓度的增加，等离激元的本征寿命逐渐增加。等离激元的衰减主要由电子-电子、电子-杂质以及电子-声子散射造成。这里“本征”寿命指只考虑由电子-电子弹性碰撞散射导致的等离激元的寿

命。从图 1.23(a, b)可以看出, 石墨烯在中红外和太赫兹本征等离激元(蓝色实线)的寿命分别为 20~120 ps 和 0~40 ns, 分别比普通 GaAs 量子阱中二维电子气等离激元(红色虚线)的寿命大 10 倍和 100 倍以上。

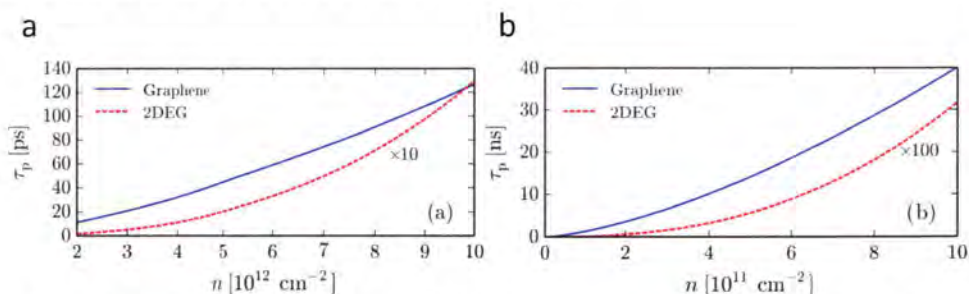


图 1.23 (a, b) 固定光子能量 $\hbar\omega_{ph}$ 下, 石墨烯本征狄拉克等离激元的寿命 τ_p 与电子浓度 n 的关系。蓝色实线代表 $\alpha_{ee} = 0.9$ 。红色虚线指 GaAs 量子阱中的二维电子气, 其数值乘以 10 后显示在图(a)中, 乘以 100 后显示在图(b)中。图片(a, b)摘自文献^[151]。

Figure 1.23 (a, b) The intrinsic Dirac plasmon lifetime $\tau_p(q1)$ is plotted as a function of electron density n and for a fixed photon energy $\hbar\omega_{ph}$. The (blue) solid line refers to $\alpha_{ee} = 0.9$. The (red) dashed line refers to a 2DEG in a GaAs quantum well.

寿命是等离激元性质一个很重要的指标, 延长石墨烯等离激元的寿命对潜在应用具有重要意义。除了提高石墨自身的性质如提高晶体质量, 减少杂质和缺陷以及提高载流子迁移率以外。构筑二维范德华异质结也是一种十分有效的手段。Achim Woessner 等制备了 h-BN(7 nm)-石墨烯-h-BN(46 nm)结构(图 1.24(a)), 原子级平整的 BN 能够提供纯净、平整的界面, 减少石墨烯受到杂质散射。在这个体系下, 石墨烯等离基元的衰减主要来自于石墨烯本征的热声子和 h-BN 的介电损耗造成, 实验测量的衰减率为 1/25, 相比普通二氧化硅基底上的石墨烯等离激元衰减率 1/5, 增加 5 倍。由于声子的寿命一般在皮秒量级, 通过构筑石墨烯和其它声子材料的异质结, 也可以显著提高石墨烯等离激元的寿命。Xiaoxia Yang 等人构筑了单层石墨烯和单层 h-BN 范德华异质结, 发现石墨烯/h-BN/SiO₂ 结构中石墨烯等离激元与 h-BN 的声子的强烈耦合产生一种杂化的石墨烯等离激元-声子耦合模式, 在 h-BN 光学声子 820 cm^{-1} 附近, 实验测量的最高寿命为 1.6 ps (图 1.24(b)), 而普通石墨烯/SiO₂ 结构中石墨烯等离激元的寿命处于几十飞秒到 400 fs 之间。

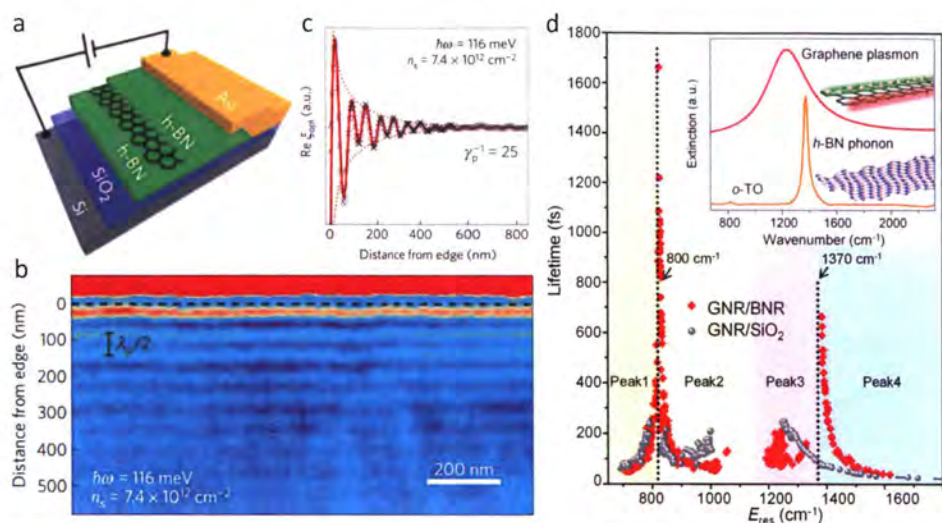


图 1.24 (a) h-BN-石墨烯- h-BN 结构示意图; (b) 氮化硼夹层石墨烯上激发等离激元的近场扫描结果。(c) 氮化硼夹层石墨烯上激发等离激元衰减拟合; (d) 单层石墨烯和单层 h-BN 范德华异质结纳米条带等离激元寿命。插图为等离激元与声子耦合示意图。图(a, b, c)摘自文献[128]。图(d)摘自文献[44]。

Figure 1.24 (a) Sketch of the layered heterostructure. (b) s-SNOM optical signal from a two-dimensional scan of the tip position. (c) The damping fitting of h-BN encapsulated graphene plasmon. (d) The hybridized plasmon lifetimes taken from GNR/BNR (red) and GNR/SiO₂ (gray) devices with different W and at different E_F are plotted together as a function of plasmon resonance frequency.

综上所述, 石墨烯这种二维材料上因无质量狄拉克费米子的电子谐振等离激元与传统金属等离激元和半导体等离激元有着明显的区别。其支持的波段主要在中红外和太赫兹波段, 传统金属主要在可见光。其次, 石墨烯的载流子浓度(费米能级)可通过多种方式调制, 进而有效调控等离激元的响应, 这是传统金属等离激元所不具有的性质。此外, 石墨烯的局域场束缚能力远高于金属体系, 兼具低的本征衰减。石墨烯的这些独特性质, 使其在波导、光电探测、生物化学传感和光开关等领域都有着潜在的应用前景。

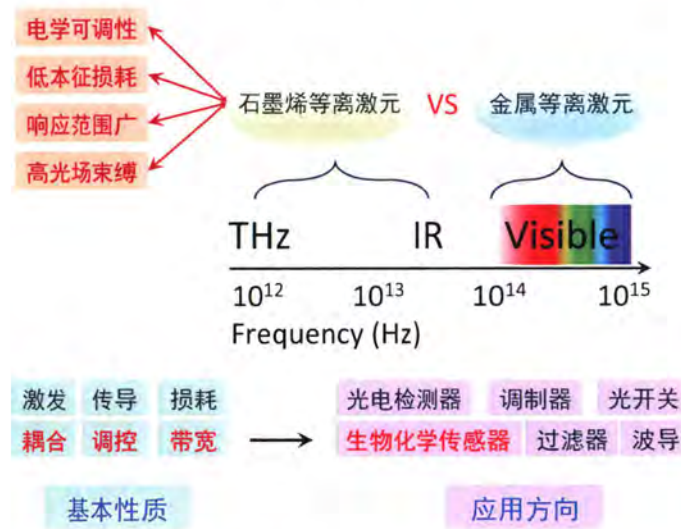


图 1.25 石墨烯等离激元激元的基本性质，特点和应用概括。

Figure 1.25 The summary of basic properties, characteristics, and applications of graphene plasmons.

1.5 本论文的研究目的及内容

综上所述，由于石墨烯等离激元具有电可调性、高电磁场限制、潜在长寿命以及增强的光与物质相互作用等优异性质，在诸多应用前景上受到广泛专注，近年来发展迅速。本人博士期间的主要工作是研究石墨烯等离激元的调控性能及其表面红外吸收增强应用。本论文的基本框架如下：

第一章首先介绍了石墨烯的结构、性质和制备方法；其次在引入等离激元的相关内涵的基础上，引入了石墨烯等离激元的基本概念和研究现状。重点介绍了石墨烯等离激元的优异性质及其作为等离激元表面红外吸收增强材料的优势。

第二章合成 LiClO_4 : PEO 离子凝胶，利用其形成的德拜双电层，实现中红外宽带可调的石墨烯等离激元器件。并且系统地研究了离子液体对等离激元的电学可调性、介电环境、声子与等离激元耦合以及寿命的影响。另外，在此实验中发现石墨烯等离激元可以与离子凝胶中 PEO 分子的振动模式耦合。电学原位扣除背景的方法可以证明石墨烯等离激元作为表面红外吸收增强的可行性。

第三章介绍在 CaF_2 基底上获得既没有基底声子干扰又可以进行电学调控的石墨烯等离激元器件。依靠此器件的优异性质，首次实现了指纹区分电学可调的红外增强器件；使用电学原位扣除背景的测量方法增强红外吸收；对深亚波长纳

米薄膜（8 nm）的红外信号能够增强 28 倍；提出等离激元与分子振动模式耦合强弱随栅极电压以及等离激元共振频率变化的规律；发现石墨烯等离激元可以面内和面外的分子振动模式耦合；发现石墨烯等离激元的探测极限可以达到小于单分子层厚度的样品。

第四章介绍进一步利用石墨烯等离激元实现高选择性和高灵敏度的气体检测。理论和实验证实，石墨烯等离激元可探测气体是因为加工纳米条带时在边缘留下的缺陷可以吸附气体。另外，在分辨多种单组分气体的基础上实现了混合气体分辨、气体的半定量分析和气体化学反应监控。

第五章介绍在石墨烯/云母的异质结上首次获得了电学可调的柔性石墨烯等离激元器件，弯曲实验和弯曲循环实验证明该柔性器件具有优于一般金属等离激元的稳定性和耐用性。实验进一步研究其作为柔性红外增强器件的性能。结果表明，在柔性弯曲条件下，石墨烯增强红外探测的功能不受器件弯曲的影响。

第六章开发了一种新的可制备大面积（直径 150 μm ）悬空石墨烯的方法，成功制备大面积单层、双层和三层悬空石墨烯结构。利用悬空石墨烯在中红外波段优异的透光性能和良好的微观机械性能，将其首次用于红外光谱的透明窗片。实验证实这种窗片的背景干扰远小于传统红外窗片材料，可以直接测量出 25 nm 厚度的 PEO 薄膜的红外光谱。另外，使用这种新方法也可以成功制备大面积的单层 BN 和 MoS_2 悬空结构。

参考文献

- [1] Stuart B H. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications [M].
- [2] Adato R, altug H. In-Situ Ultra-Sensitive Infrared Absorption Spectroscopy of Biomolecule Interactions in Real Time with Plasmonic Nanoantennas [J]. Nature Communications, 2013, 4(2154).
- [3] Stuart B. Infrared Spectroscopy [M]. Wiley Online Library, 2005.
- [4] Mantsch H H, Chapman D. Infrared Spectroscopy of Biomolecules [M]. Wiley-Liss, 1996.
- [5] Rodrigo D, Limaj O, Janner D, et al. Mid-Infrared Plasmonic Biosensing with Graphene [J]. Science, 2015, 349(6244): 165-8.
- [6] Abb M, Wang Y, Papasimakis N, et al. Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy Using Metal Oxide Plasmonic Antenna Arrays [J]. Nano Lett, 2014, 14(1): 346-52.
- [7] Osawa M, Ataka K-I, Yoshii K, et al. Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy: The Origin of the Absorption Enhancement and Band Selection Rule In The Infrared Spectra of Molecules Adsorbed on Fine Metal Particles [J]. Appl Spectmssc, 1993, 47(9): 1497-502.
- [8] Johnson E, Aroca R. Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy of Monolayers [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1995, 99(23): 9325-30.
- [9] Aroca R, Price B. A New Surface for Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy: Tin Island Films [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1997, 101(33): 6537-40.
- [10] Jensen T R, Van Duyne R P, Johnson S A, et al. Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy: A Comparison of Metal Island Films with Discrete and Nondiscrete Surface Plasmons [J]. Appl Spectmssc, 2000, 54(3): 371-378.
- [11] Aroca R F, Ross D J, Domingo C. Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy [J]. Appl Spectmssc, 2004, 58(11): 324-338.
- [12] Huck C, Neubrech F, Vogt J, et al. Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy Using Nanometer-Sized Gaps [J]. Acs Nano, 2014, 8(5): 4908-14.
- [13] Quirk A, Lardner M J, Tun Z, et al. Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy and Neutron Reflectivity Studies of Ubiquinone in Hybrid Bilayer Membranes Under Potential Control [J]. Langmuir, 2016, 32(9): 2225-35.
- [14] Neubrech F, Huck C, Weber K, et al. Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy Using Resonant Nanoantennas [J]. Chem Rev, 2017, 117(7): 5110-5145.
- [15] Hartstein A, Kirtley J R, Tsang J C. Enhancement of the Infrared Absorption From Molecular Monolayers with Thin Metal Overlayers [J]. Phys Rev Lett, 1980, 45(3): 201-204.
- [16] Osawa M. Surface-Enhanced Infrared Absorption [M] Kawata S. Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons. Berlin, Heidelberg; Springer Berlin Heidelberg. 2001: 163-187.
- [17] Ataka K, Heberle J. Biochemical Applications of Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy [J]. Anal Bioanal Chem, 2007, 388(1): 47-54.

- [18] Le F, Brandl D W, Urzhumov Y A, et al. Metallic Nanoparticle Arrays: A Common Substrate for Both Surface-Enhanced Raman Scattering and Surface-Enhanced Infrared Absorption [J]. *Acs Nano*, 2008, 2(4): 707-18.
- [19] Brown L V, Yang X, Zhao K, et al. Fan-Shaped Gold Nanoantennas Above Reflective Substrates for Surface-Enhanced Infrared Absorption (Seira) [J]. *Nano Lett*, 2015, 15(2): 1272-1280.
- [20] Cerjan B, Yang X, Nordlander P, et al. Asymmetric aluminum Antennas for Self-Calibrating Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy [J]. *Acs Photonics*, 2016, 3(3): 354-360.
- [21] Adato R, Yanik A A, Amsden J J, et al. Ultra-Sensitive Vibrational Spectroscopy of Protein Monolayers with Plasmonic Nanoantenna Arrays [J]. *Proceedings of The National Academy of Sciences*, 2009, 106(46): 19227-19232.
- [22] Selig O, Siffels R, Rezus Y L A. Ultrasensitive Ultrafast Vibrational Spectroscopy Employing The Near Field of Gold Nanoantennas [J]. *Phys Rev Lett*, 2015, 114(23): 233004.
- [23] Neubrech F, Pucci A, Cornelius T W, et al. Resonant Plasmonic and Vibrational Coupling In A Tailored Nanoantenna for Infrared Detection [J]. *Phys Rev Lett*, 2008, 101(15): 157403.
- [24] Pucci A, Neubrech F, Weber D, et al. Surface Enhanced Infrared Spectroscopy Using Gold Nanoantennas [J]. *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*, 2010, 247(8): 2071-4.
- [25] Hoffmann J M, Janssen H, Chigrin D N, et al. Enhanced Infrared Spectroscopy Using Small-Gap Antennas Prepared with Two-Step Evaporation Nanosphere Lithography [J]. *Opt Express*, 2014, 22(12): 14425-32.
- [26] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of The Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene [J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385-388.
- [27] Baldassarre L, Sakat E, Frigerio J, et al. Midinfrared Plasmon-Enhanced Spectroscopy with Germanium Antennas on Silicon Substrates [J]. *Nano Lett*, 2015, 15(11): 7225-7231.
- [28] Hu H, Yang X, Zhai F, et al. Far-Field Nanoscale Infrared Spectroscopy of Vibrational Fingerprints of Molecules with Graphene Plasmons [J]. *Nature Communications*, 2016, 7, 12334.
- [29] Farmer D B, Avouris P, Li Y, et al. Ultrasensitive Plasmonic Detection of Molecules with Graphene [J]. *Acs Photonics*, 2016, 3(4): 553-557.
- [30] Ginn J C, Jarecki R L, Shaner E A, et al. Infrared Plasmons on Heavily-Doped Silicon [J]. *J Appl Phys*, 2011, 110(4):335-339.
- [31] Fischer M P, Schmidt C, Sakat E, et al. Optical Activation of Germanium Plasmonic Antennas In The Mid-Infrared [J]. *Phys Rev Lett*, 2016, 117, 663-668.
- [32] Samarelli A, Frigerio J, Sakat E, et al. Fabrication of Mid-Infrared Plasmonic Antennas Based on Heavily Doped Germanium Thin Films [J]. *Thin Solid Films*, 2016, 602, 52-55.
- [33] Law S, Adams D C, Taylor A M, et al. Mid-Infrared Designer Metals [J]. *Opt Express*, 2012, 20(11): 12155-65.

- [34] Law S, Yu L, Rosenberg A, et al. All-Semiconductor Plasmonic Nanoantennas for Infrared Sensing [J]. *Nano Lett*, 2013, 13(9): 4569-4574.
- [35] Sachet E, Shelton C T, Harris J S, et al. Dysprosium-Doped Cadmium Oxide as A Gateway Material for Mid-Infrared Plasmonics [J]. *Nat Mater*, 2015, 14(4): 414-420.
- [36] Dahlin A B, Tegenfeldt J O, H K F. Improving The Instrumental Resolution of Sensors Based on Localized Surface Plasmon Resonance [J]. *Anal Chem*, 2006, 78(13): 4416-4423.
- [37] Hanham S M, Fernandez-Dominguez A I, Teng J H, et al. Broadband Terahertz Plasmonic Response of Touching Insb Disks [J]. *Adv Mater*, 2012, 24(35): 226-230.
- [38] Law S, Yu L, Rosenberg A, et al. all-Semiconductor Plasmonic Nano-Antennas; Proceedings of The Cleo: 2014, San Jose, California , 2014 [C]. Optical Society of America.
- [39] Barho F B, Gonzalez-Posada F, Milla-Rodrigo M-J, et al. all-Semiconductor Plasmonic Gratings for Biosensing Applications in The Mid-Infrared Spectral Range [J]. *Opt Express*, 2016, 24(14): 16175-16190.
- [40] Falk A L, Chiu K-C, Farmer D B, et al. Coherent Plasmon and Phonon-Plasmon Resonances in Carbon Nanotubes [J]. *Phys Rev Lett*, 2017, 118(25):
- [41] Shi Z, Hong X, Bechtel H A, et al. Observation of A Luttinger-Liquid Plasmon in Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes [J]. *Nat Photon*, 2015, 9(8): 515-9.
- [42] Ju L, Geng B S, Horng J, et al. Graphene Plasmonics for Tunable Terahertz Metamaterials [J]. *Nature Nanotech*, 2011, 6(10): 630-634.
- [43] Hu H, Zhai F, Hu D, et al. Broadly Tunable Graphene Plasmons Using An Ion-Gel Top Gate with Low Control Voltage [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(46): 19493-500.
- [44] Yang X, Zhai F, Hu H, et al. Far-Field Spectroscopy and Near-Field Optical Imaging of Coupled Plasmon-Phonon Polaritons in 2d Van Der Waals Heterostructures [J]. *Adv Mater*, 2016, 28(15): 2931-8.
- [45] Chen J N, Badioli M, alonso-Gonzalez P, et al. Optical Nano-Imaging of Gate-Tunable Graphene Plasmons [J]. *Nature*, 2012, 487(7405): 77-81.
- [46] Schnellm, Garcia etxarri A, Huber A J, et al. Controlling The Near-Field Oscillations of Loaded Plasmonic Nanoantennas [J]. *Nat Photon*, 2009, 3(5): 287-91.
- [47] Nikitin A Y, alonso Gonz Lez P, V Lezs, et al. Real-Space Mapping of Tailored Sheet and Edge Plasmons in Graphene Nanoresonators [J]. *Nat Photon*, 2016, Advance Online Publication.
- [48] Brar V W, Jang M S, Sherrott M, et al. Highly Confined Tunable Mid-Infrared Plasmonics in Graphene Nanoresonators [J]. *Nano Lett*, 2013, 13(6): 2541-2547.
- [49] Fei Z, Rodin A S, andreev G O, et al. Gate-Tuning of Graphene Plasmons Revealed by Infrared Nano-Imaging [J]. *Nature*, 2012, 487(7405): 82-85.
- [50] Yan H G, Li X S, Chandra B, et al. Tunable Infrared Plasmonic Devices Using Graphene/Insulator Stacks [J]. *Nature Nanotech*, 2012, 7(5): 330-334.
- [51] Yan H, Low T, Guinea F, et al. Tunable Phonon-Induced Transparency in Bilayer Graphene Nanoribbons [J]. *Nano Lett*, 2014, 14(8): 4581-4586.

- [52] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films [J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669.
- [53] Kroto H, Heath J, O'brien S, et al. This Week's Citation Classic® [J]. Nature, 1985, 318, 162-163.
- [54] Iijima S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon [J]. Nature, 1991, 354(6348): 56.
- [55] Geim A K, Novoselov K S. The Rise of Graphene [J]. Nature Materials, 2007, 6(3): 183-91.
- [56] Neto A C, Guinea F, Peres N M, et al. The Electronic Properties of Graphene [J]. Rev Mod Phys, 2009, 81(1): 109.
- [57] Basov D, Fogler M, Lanzara A, et al. Colloquium: Graphene Spectroscopy [J]. Rev Mod Phys, 2014, 86(3): 959.
- [58] Lemme M C, Echtermeyer T J, Baus M, et al. A Graphene Field-Effect Device [J]. Ieee Electron Device Lett, 2007, 28(4): 282-284.
- [59] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene [J]. Nature, 2005, 438(7065): 197-200.
- [60] allen M J, Tung V C, Kaner R B. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene [J]. Chem Rev, 2009, 110(1): 132-45.
- [61] Xia F, Perebeinos V, Lin Y-M, et al. The Origins and Limits of Metal-Graphene Junction Resistance [J]. Nature Nanotech, 2011, 6(3): 179.
- [62] Avouris P. Graphene: Electronic and Photonic Properties and Devices [J]. Nano Lett, 2010, 10(11): 4285-4294.
- [63] Zhang Y, Tan Y-W, Stormer H L, et al. Experimental Observation of The Quantum Hall Effect and Berry's Phase in Graphene [J]. Nature, 2005, 438(7065): 201.
- [64] Bolotin K I, Sikes K, Jiang Z, et al. Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene [J]. Solid State Commun, 2008, 146(9-10): 351-355.
- [65] Schwierz F. Graphene Transistors [J]. Nat Nano, 2010, 5(7): 487-96.
- [66] Hwang E, Adam S, Sarma S D. Carrier Transport in Two-Dimensional Graphene Layers [J]. Phys Rev Lett, 2007, 98(18): 186806.
- [67] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, et al. The Electronic Properties of Graphene [J]. Rev Mod Phys, 2009, 81(1): 109-112.
- [68] Chen J-H, Jang C, Xiao S, et al. Intrinsic and Extrinsic Performance Limits of Graphene Devices on Sio 2 [J]. Nature Nanotechnology, 2008, 3(4): 206.
- [69] Tittl A, Giessen H, Liu N. Plasmonic Gas and Chemical Sensing [J]. Nanophotonics, 2014, 3(3): 157-160.
- [70] Zhang Y, Tan Y-W, Stormer H L, et al. Experimental Observation of The Quantum Hall Effect and Berry's Phase in Graphene [J]. Nature, 2005, 438(7065): 201-204.
- [71] Das Sarma S, Adam S, Hwang E H, et al. Electronic Transport in Two-Dimensional Graphene [J]. Rev Mod Phys, 2011, 83(2): 407-473.

- [72] Novoselov K S, Mccann E, Morozov S, et al. Unconventional Quantum Hall Effect and Berry'S Phase of 2π in Bilayer Graphene [J]. Nature Physics, 2006, 2(3): 177.
- [73] Katsnelson M, Novoselov K, Geim A. Chiral Tunnelling and The Klein Paradox in Graphene [J]. Nature Physics, 2006, 2(9): 620.
- [74] Wang F, Zhang Y B, Tian C S, et al. Gate-Variable Optical Transitions in Graphene [J]. Science, 2008, 320(5873): 206-209.
- [75] Li Z Q, Henriksen E A, Jiang Z, et al. Dirac Charge Dynamics in Graphene by Infrared Spectroscopy [J]. Nat Phys, 2008, 4(7): 532-535.
- [76] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, et al. Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene [J]. Science, 2008, 320(5881): 1308.
- [77] Mak K F, Sfeir M Y, Wu Y, et al. Measurement of The Optical Conductivity of Graphene [J]. Phys Rev Lett, 2008, 101(19): 11253-11259.
- [78] Low T, Avouris P. Graphene Plasmonics for Terahertz To Mid-Infrared Applications [J]. Acs Nano, 2014, 8(2): 16.
- [79] Ansell D, Radko I P, Han Z, et al. Hybrid Graphene Plasmonic Waveguide Modulators [J]. Nat Commun, 2015, 6, 13521.
- [80] Geng H, Zhou L. How Semiconductor Chips Are Made [J]. Semiconductor Manufacturing Handbook, Mcgraw Hill, New York, 2005,
- [81] Wang C, Yin L, Zhang L, et al. Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors [J]. Sensors, 2010, 10(3): 2088-106.
- [82] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, et al. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene [J]. Nano Lett, 2008, 8(3): 902-907.
- [83] Llobet E. Gas Sensors Using Carbon Nanomaterials: A Review [J]. Sensors Actuators B: Chem, 2013, 179, 32-45.
- [84] Goldoni A, Petaccia L, Lizzit S, et al. Sensing Gases with Carbon Nanotubes: A Review of The Actual Situation [J]. J Phys: Condens Matter, 2009, 22(1): 013001.
- [85] Li X, Cai W, An J, et al. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils [J]. Science, 2009, 324(5932): 1312-1316.
- [86] Li X, Zhu Y, Cai W, et al. Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes [J]. Nano Lett, 2009, 9(12): 4359-4363.
- [87] Maier S A. Plasmonics: Fundamentals and Applications [J]. Springer-Verlag, New York, 2007,
- [88] Ebbesen T W, Genet C, Bozhevolnyi S I. Surface-Plasmon Circuitry [J]. Phys Today, 2008, 61(5): 44-50.
- [89] Liu X, Cheng S, Liu H, et al. A Survey on Gas Sensing Technology [J]. Sensors, 2012, 12(7): 9635-65.
- [90] Basov D N, Fogler M M, Garc A De Abajo F J. Polaritons in Van Der Waals Materials [J]. Science, 2016, 354(6309): 1278-1285.

- [91] Willets K A, Duyn R P V. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing [J]. *Annu Rev Phys Chem*, 2007, 58(1): 267-97.
- [92] Umezawa H, Taniuchi H, Arima T, et al. Cu/CaF₂/Diamond Metal-Insulator-Semiconductor Field-Effect Transistor Utilizing Self-aligned Gate Fabrication Process [J]. *Jpn J Appl Phys*, 2000, 39(9): 908-1003.
- [93] Mina-Camilde N, Manzanares I C, Caballero J F. Molecular Constants of Carbon Monoxide: A Vibrational Spectroscopy Experiment in Physical Chemistry [J]. *J Chem Educ*, 1996, 73(8): 804.
- [94] Shelton R D, Nielsen A, Fletcher W. The Infrared Spectrum and Molecular Constants of Sulfur Dioxide [J]. *J Chem Phys*, 1953, 21(12): 2178-2183.
- [95] Ferrari A C, Basko D M. Raman Spectroscopy as A Versatile Tool for Studying The Properties of Graphene [J]. *Nature Nanotech*, 2013, 8(4): 235.
- [96] Lucchese M M, Stavale F, Ferreira E M, et al. Quantifying Ion-Induced Defects and Raman Relaxation Length in Graphene [J]. *Carbon*, 2010, 48(5): 1592-1597.
- [97] Powell C, Swan J. Effect of Oxidation on The Characteristic Loss Spectra of aluminum and Magnesium [J]. *Phys Rev*, 1960, 118(3): 640.
- [98] Otto A. Excitation of Nonradiative Surface Plasma Waves in Silver by The Method of Frustrated Total Reflection [J]. *Zeitschrift Für Physik A Hadrons and Nuclei*, 1968, 216(4): 398-410.
- [99] Kretschmann E, Raether H. Radiative Decay of Non Radiative Surface Plasmons Excited by Light [J]. *Zeitschrift Für Naturforschung A*, 1968, 23(12): 2135-2143.
- [100] Brongersma M L, Hartman J W, Atwater H H. Plasmonics: Electromagnetic Energy Transfer and Switching in Nanoparticle Chain-Arrays Below The Diffraction Limit [J]. *Mrs Online Proceedings Library Archive*, 1999, 582,1235-1239.
- [101] Zhang Y-H, Han L-F, Xiao Y-H, et al. Understanding Dopant and Defect Effect on H₂s Sensing Performances of Graphene: A First-Principles Study [J]. *Comp Mater Sci*, 2013, 69, 222-228.
- [102] Liedberg B, Nylander C, Lunstr M I. Surface Plasmon Resonance for Gas Detection and Biosensing [J]. *Sensors and Actuators*, 1983, 4, 299-304.
- [103] Bingham J M, Anker J N, Kreno L E, et al. Gas Sensing with High-Resolution Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(49): 17358-17366.
- [104] Berger L I. *Semiconductor Materials* [M]. Crc Press, 1996.
- [105] Schl Cker S. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Concepts and Chemical Applications [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53(19): 4756-4765.
- [106] Nishi Y, Doering R. *Handbook of Semiconductor Manufacturing Technology* [M]. Crc Press, 2000.
- [107] Kong J, Franklin N R, Zhou C, et al. Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors [J]. *Science*, 2000, 287(5453): 622-625.

- [108] Oulton R F, Sorger V J, Zentgraf T, et al. Plasmon Lasers At Deep Subwavelength Scale [J]. *Nature*, 2009, 461(7264): 629-632.
- [109] Hwang E H, Das Sarma S. Dielectric Function, Screening, and Plasmons in Two-Dimensional Graphene [J]. *Phys Rev B*, 2007, 75(20): 205418.
- [110] Boyd A, Dube I, Fedorov G, et al. Gas Sensing Mechanism of Carbon Nanotubes: From Single Tubes To High-Density Networks [J]. *Carbon*, 2014, 69, 417-423.
- [111] Kulkarni G S, Reddy K, Zhong Z, et al. Graphene Nanoelectronic Heterodyne Sensor for Rapid and Sensitive Vapour Detection [J]. *Nature Communications*, 2014, 5, 4376.
- [112] Yasaei P, Kumar B, Hantehzadeh R, et al. Chemical Sensing with Switchable Transport Channels in Graphene Grain Boundaries [J]. *Nature Communications*, 2014, 5, 4911.
- [113] Christensen J, Manjavacas A, Thongrattanasiri S, et al. Graphene Plasmon Waveguiding and Hybridization in Individual and Paired Nanoribbons [J]. *Acs Nano*, 2011, 6(1): 431-40.
- [114] Anker J N, Hall W P, Lyandres O, et al. Biosensing with Plasmonic Nanosensors [J]. *Nature Materials*, 2008, 7(6): 442.
- [115] Hendry E, Carpy T, Johnston J, et al. Ultrasensitive Detection and Characterization of Biomolecules Using Superchiral Fields [J]. *Nature Nanotech*, 2010, 5(11): 783.
- [116] Chakraborty S, Marshall O P, Folland T G, et al. Gain Modulation by Graphene Plasmons in Aperiodic Lattice Lasers [J]. *Science*, 2016, 351(6270): 246-8.
- [117] Fang Z Y, Thongrattanasiri S, Schlather A, et al. Gated Tunability and Hybridization of Localized Plasmons in Nanostructured Graphene [J]. *Acs Nano*, 2013, 7(3): 2388-2395.
- [118] Nikitin A Y, Guinea F, Martin-Moreno L. Resonant Plasmonic Effects in Periodic Graphene Antidot Arrays [J]. *Appl Phys Lett*, 2012, 101(15): 2378-2382.
- [119] Yan H G, Low T, Zhu W J, et al. Damping Pathways of Mid-Infrared Plasmons in Graphene Nanostructures [J]. *Nature Photon*, 2013, 7(5): 394-399.
- [120] Hu H, Yang X, Zhai F, et al. Far-Field Nanoscale Infrared Spectroscopy of Vibrational Fingerprints of Molecules with Graphene Plasmons [J]. *Nat Commun*, 2016, 7, 1478-1482.
- [121] Freitag M, Low T, Zhu W, et al. Photocurrent in Graphene Harnesses by Tunable Intrinsic Plasmons [J]. *Nature Communications*, 2013, 4, 1589-1593.
- [122] Brar V W, Sherrott M C, Jang M S, et al. Electronic Modulation of Infrared Radiation In Graphene Plasmonic Resonators [J]. *Nature Communications*, 2015, 6, 2358-2360.
- [123] alonso-Gonz Lez P, Nikitin A Y, Golmar F, et al. Controlling Graphene Plasmons with Resonant Metal Antennas and Spatial Conductivity Patterns [J]. *Science*, 2014, 344(6190): 1369-1673.
- [124] Fei Z, Goldflam M D, Wu J S, et al. Edge and Surface Plasmons in Graphene Nanoribbons [J]. *Nano Lett*, 2015, 15(12): 8271-8276.
- [125] Jiang L, Shi Z, Zeng B, et al. Soliton-Dependent Plasmon Reflection At Bilayer Graphene Domain Walls [J]. *Nat Mater*, 2016, Advance Online Publication.

- [126] Ni G X, Wang H, Wu J S, et al. Plasmons in Graphene Moire Superlattices [J]. Nat Mater, 2015, Advance Online Publication.
- [127] Ni G X, Wangl, Goldflam M D, et al. Ultrafast Optical Switching of Infrared Plasmon Polaritons in High-Mobility Graphene [J]. Nat Photon, 2016, Advance Online Publication.
- [128] Woessner A, Lundeberg M B, Gao Y, et al. Highly Confined Low-Loss Plasmons in Graphene-Boron Nitride Heterostructures [J]. Nature Materials, 2015, 14, 421-425.
- [129] Juan M L, Righini M, Quidant R. Plasmon Nano-Optical Tweezers [J]. Nature Photon, 2011, 5(6): 349.
- [130] Marag O M, Jones P H, Gucciardi P G, et al. Optical Trapping and Manipulation of Nanostructures [J]. Nature Nanotech, 2013, 8(11): 807.
- [131] Kim J-D, Lee Y-G. Graphene-Based Plasmonic Tweezers [J]. Carbon, 2016, 103, 281-290.
- [132] Barik A, Otto L M, Yoo D, et al. Dielectrophoresis-Enhanced Plasmonic Sensing with Gold Nanohole Arrays [J]. Nano Lett, 2014, 14(4): 2006-12.
- [133] Xu H, K Li M. Surface-Plasmon-Enhanced Optical Forces in Silver Nanoaggregates [J]. Phys Rev Lett, 2002, 89(24): 246802.
- [134] Freedman K J, Otto L M, Ivanov A P, et al. Nanopore Sensing At Ultra-Low Concentrations Using Single-Molecule Dielectrophoretic Trapping [J]. Nature Communications, 2016, 7, 10217.
- [135] Barik A, Zhang Y, Grassi R, et al. Graphene-Edge Dielectrophoretic Tweezers for Trapping of Biomolecules [J]. Nature Communications, 2017, 8(1): 1867.
- [136] Markos P, Soukoulis C M. Wave Propagation: From Electrons To Photonic Crystals and Left-Handed Materials [M]. Princeton University Press, 2008.
- [137] Zhan T, Shi X, Dai Y, et al. Transfer Matrix Method for Optics in Graphene Layers [J]. J Phys: Condens Matter, 2013, 25(21): 215301.
- [138] Zhu X L, Yan W, Jepsen P U, et al. Experimental Observation of Plasmons in A Graphene Monolayer Resting on A Two-Dimensional Subwavelength Silicon Grating [J]. Appl Phys Lett, 2013, 102(13): 1658-1662.
- [139] Zhou W, Lee J, Nanda J, et al. Atomically Localized Plasmon Enhancement in Monolayer Graphene [J]. Nature Nanotech, 2012, 7(3): 161-165.
- [140] Zhang Q, Li X, Hossain M M, et al. Graphene Surface Plasmons At The Near-Infrared Optical Regime [J]. Sci Rep, 2014, 438-442.
- [141] Jon Š A, Zemanek P. Light At Work: The Use of Optical Forces for Particle Manipulation, Sorting, and Analysis [J]. Electrophoresis, 2008, 29(24): 4813-4821.
- [142] Liu F, Cubukcu E. Tunable Omnidirectional Strong Light-Matter Interactions Mediated by Graphene Surface Plasmons [J]. Phys Rev B, 2013, 88(11): 115439.
- [143] Shi Z, Jin C, Yang W, et al. Gate-Dependent Pseudospin Mixing in Graphene/Boron Nitride Moiré Superlattices [J]. Nature Physics, 2014, 10(10): 743.

- [144] Eberlein T, Bangert U, Nair R R, et al. Plasmon Spectroscopy of Free-Standing Graphene Films [J]. *Phys Rev B*, 2008, 77(23): 2538-2541.
- [145] Koch R J, Seyller T, Schaefer J A. Strong Phonon-Plasmon Coupled Modes in The Graphene/Silicon Carbide Heterosystem [J]. *Phys Rev B*, 2010, 82(20): 201413.
- [146] Shoji T, Tsuboi Y. Plasmonic Optical Tweezers Toward Molecular Manipulation: Tailoring Plasmonic Nanostructure, Light Source, and Resonant Trapping [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(17): 2957-2967.
- [147] Boltasseva A, Atwater H A. Low-Loss Plasmonic Metamaterials [J]. *Science*, 2011, 331(6015): 290-295.
- [148] Farmer D B, Rodrigo D, Low T, et al. Plasmon-Plasmon Hybridization and Bandwidth Enhancement in Nanostructured Graphene [J]. *Nano Lett*, 2015, 15(4): 2582-2587.
- [149] Brar V W, Jang M S, Sherrott M, et al. Hybrid Surface-Phonon-Plasmon Polariton Modes in Graphene/Monolayer H-Bn Heterostructures [J]. *Nano Lett*, 2014, 14(7): 3876-3880.
- [150] Basov D N, Fogler M M. Quantum Materials: The Quest for Ultrafast Plasmonics [J]. *Nat Nano*, 2016, Advance Online Publication.
- [151] Principi A, Vignale G, Carrega M, et al. Intrinsic Lifetime of Dirac Plasmons in Graphene [J]. *Phys Rev B*, 2013, 88(19): 195405.

第二章 离子凝胶顶栅结构宽带调控石墨烯等离激元

2.1 引言

等离激元提供了一种在亚波长范围内光与电子激发的相互作用,具有高光场限制和光学场增强效应。可调制的等离激元能够灵活地改变其局域场强的分布和光吸收强度。宽带调控的等离激元可进一步增强将其诸多应用的功能。例如,多频率响应的等离激元传感器可以实现分子的多种模式探测^[1-3];宽带调控的等离激元还可实现调制多模滤波器^[4-7];

近年来,等离激元的调谐需求朝向快速、可逆和宽带的方向发展。但传统的等离激元材料如金和银只能通过大量充电进行轻微调谐。许多工作致力于获得快速可调的等离激元性质和材料。其中包括在太赫兹体系中使用超导体^[8]和可见及近红外的导电氧化物^[9]。然而,这些材料的调控范围都有限,并且涉及低温环境以及合成工艺的限制。石墨烯等离激元可以通过栅压或者化学掺杂来调控,这一点与传统贵金属的等离激元性质明显不同。通过掺杂改变石墨烯的载流子浓度从而改变其等离激元性质的原因本质上可以归结为石墨烯独特的电子能带结构。由于在狄拉克点处,石墨烯的电子态密度消失,并且电子能带具有线性的色散关系^[10],石墨烯费米能级与载流子浓度的关系为 $E_F \propto n^{1/2}$ ^[11]。

石墨烯等离激元可以通过电子掺杂在纳米级器件中有效地局域化光波,这为从信号处理到生物传感等众多应用开辟了新的可能性。实现宽带可调谐性的石墨烯等离激元的关键是实现石墨烯中的高载流子浓度。因此,高效率的栅极技术在石墨烯等离激元激元性能(调谐光谱范围、强度和寿命等)中起着十分重要的作用。但是,传统氧化物介质层的背栅方法效率并不理想。在本章,我们将使用高效离子凝胶顶栅的方法,展示宽带可调石墨烯等离激元,它可以为光调制,开关和传感提供更加强大的平台。

2.2 研究背景介绍

等离激元激元已经应用于亚波长光学,超材料和化学和生物传感器中。但是,传统的等离激元激元材料(例如金和银)在可见光波长下起作用,石墨烯等离激元的响应在中红外波段,使其更加适合传感应用^[12,13]。此外,石墨烯等离激元具有非常低的

固有阻尼衰减^[14]，超高电磁场约束^[3, 12]和动态可调性^[5, 6, 13]，实验中可以很容易地通过场效应晶体管（FET）方式进行调控^[15, 16]。基于这些显著的特性，最近已经提出了一系列新颖的等离激元光电子器件，例如可调谐调制器^[17, 18]，滤波器^[13, 19]和探测器^[20]等。开发具有低调控电压的宽带可调的等离激元器件，将进一步提高这些现有等离激元器件的实用性。

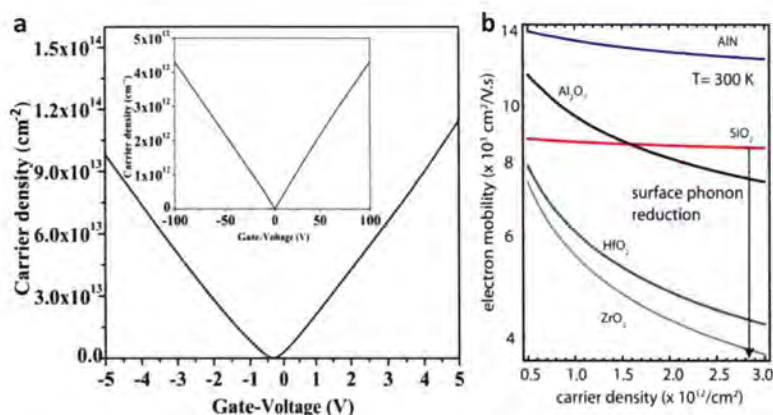


图 2.1 (a) 离子液体调控石墨烯的载流子浓度和栅压的关系。插图是 500 nm 二氧化硅调制的情况作为对比。(b)横轴是不同介质层调控石墨烯载流子浓度大小范围。纵轴载流子浓度变化时迁移率的变化。图(a)摘自文献^[21]。图(b)摘自文献^[9]。

Figure 2.1 (a) The relationship between the carrier concentration of graphene and the gate voltage regulated by ion-gel top-gate. The insets show the carrier density in the graphene channel when modulated by the 500 nm SiO₂ gate. (b) The carrier density and mobility of graphene controlled by different dielectric layers.

提高石墨烯的掺杂效率和载流子浓度是实现这一功能的重要途径。用适当的介电材料优化电子掺杂设计，以提高掺杂效率和石墨烯的载流子密度是一种较为理想的解决办法。目前，静电可调的石墨烯器件中常用的介电材料包括三种（图 2.1）。传统的二氧化硅电介质是最为常用的石墨烯绝缘基底，这种基底契合硅基半导体结构，而且石墨烯在氧化硅基底上容易识别和处理。但是，其作为介电层对石墨烯的掺杂只能达到 10^{13}cm^{-2} ^[21-23]；第二类是所谓的 High-k 材料（电容介于 $1\sim 2\ \mu\text{Fcm}^{-2}$ ），如 ZrO_2 ， Al_2O_3 ，和 HfO_2 等，也用于对石墨烯进行高浓度掺杂^[24-28]。但由于高生长温度和加工条件的复杂性，它们的应用受到限制^[29]。第三类是有机成分的离子液体和凝胶，它是最有效的介电材料之一，高栅极电容约为 $10\ \mu\text{Fcm}^{-2}$ ，比广泛使用的 300 nm SiO₂（12

nFcm^{-2}) 高 800 倍以上。离子凝胶可通过施加较小的顶部栅极电压 ($\sim 10\text{V}$), 便可显著地改变石墨烯费米能级 (E_F) 从约 -1.5 到 2.5eV , 此 E_F 移动对应的载流子浓度变化约为 -10 至 $25 \times 10^{13}\text{cm}^{-2}$ [21, 30, 31]。离子凝胶栅介质材料具有良好的机械柔韧性、疲劳稳定性、良好的透光性能以及出色的电化学和热稳定性, 可使它与不同衬底上的石墨烯具有广泛的兼容性, 如 SiO_2 和 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{BaF}_2$ [32-34]。然而, 离子凝胶对石墨烯等离激元在中红外范围内的影响仍不清楚, 因为强烈的等离激元-声子耦合可显著改变等离激元响应及其可调性。例如, 石墨烯/ SiO_2 和石墨烯/h-BN 体系中的强等离-声子耦合将等离激元共振峰分裂为多峰 [12, 35, 36], 并且显著改变了它的频率, 可调性和寿命 [37-40]。系统的研究石墨烯/离子凝胶体系下等离激元的色散关系对于理解等离激元与化学分子的相互作用具有非常重要的意义。

2.3 实验设计与样品制备及表征

2.3.1 实验设计

根据章节 1.4 石墨烯等离激元原理的叙述, 为了能够有效激发石墨烯表面等离激元, 并且考虑石墨烯的共振频率在中红外波段, 需要制备石墨烯纳米条带结构。其次, 为了实现石墨烯等离激元的宽带调控, 需要最大范围调控石墨烯等离激元结构的载流子浓度。本实验拟使用离子凝胶进行调控, 首先需要成功合成离子凝胶并研究其基本理化性质。再次, 定量测定离子凝胶对石墨烯的载流子浓度的调制效果时, 需要使用 SiO_2 底栅测出离子凝胶顶栅的电容。在测定了离子凝胶电容以后, 在调制石墨烯的共振频率时, 便可以与载流子浓度一一对应。另外, 也需要测量 SiO_2 调制等离激元的范围与离子凝胶作为对比。进一步量化和评价后者的调制效果。

考虑到使用 SiO_2 作为基底, 为了能够获得石墨烯的条带与共振频率的对应关系, 我们首先使用数值计算的方法模拟不同条带宽度的石墨烯纳米结构的共振峰位。图 2.2(a) 表示 SiO_2 的石墨烯条带的消光谱 $1 - T_{\text{per}} / T_{\text{CNP}}$, 其条带宽度由 240nm 逐渐减小到 30nm , T_{per} 表示入射光偏振方向垂直条带宽度时的透射率, T_{CNP} 表示石墨烯处于载流子中性点 (Charge neutral point, CNP) 时的透射率。图 2.2 中垂直 x 轴的 2 条虚线分别表示 SiO_2 两支表面光学声子。从光谱中我们可以看到, 消光谱产生了三个强烈的共振峰, 这里的多共振峰现象是由于等离激元—声子耦合的结果。

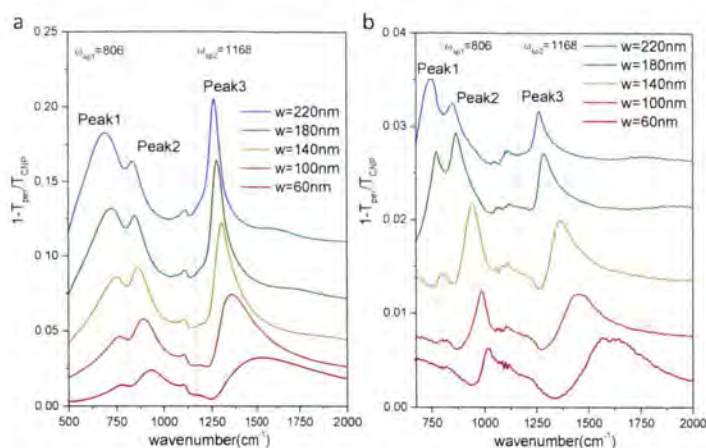


图 2.2 不同条带宽度石墨烯纳米条带在二氧化硅基底上的等离激元的模拟(a)和实验结果(b)。

Figure 2.2 (a) Simulation results of graphene plasmon on SiO₂ with different ribbon width. (b) experimental data corresponds to simulation results.

为了精确控制等离激元共振峰位和条带宽度，我们制备了不同条带宽度的样品，并且测得了消光谱线如图 2.2(b)。与模拟结果对比，两者符合得很好。分析图 2.2 可以得知：第一，随着条带宽度变小所有共振峰都产生蓝移。随着条带宽度减小，峰 1 的光谱权重不断减小，峰 2 的光谱权重先增大，后减小，而峰 3 的光谱权重则不断变大，直到宽度小于 80 nm 时，峰 3 几乎占据了所有的光谱权重，这说明等离激元的能量随着条带宽度的减小从峰 1 转移到峰 2，再从峰 1 和峰 2 转到了峰 3；第二，峰 1 和峰 2 的移动速度偏小，峰 3 的移动速度则大很多。

从以上分析，我们可知，为了使得基底声子对石墨烯的调制效果影响更小，那么可以采用等离激元的共振频率远离基底的声子，实验中选择 60 nm 左右的条带宽度。

2.3.2 样品制备及表征

2.3.2.1 石墨烯生长

(1) 铜箔基底的处理。文献报道在铜箔基底上生长石墨烯时，由于表面自限制机理的存在，容易制备大面积单层的石墨烯。由于铜箔表面有氧化铜及其他有机、无机杂质，所以需对其表面进行处理。我们采用了化学浸泡和电化学抛光两种处理手段。首先，将铜箔依次浸泡至丙酮（10 min）、乙醇（10 min）和去离子水中（15 min），并且超声去除表面的有机和无机物杂质。其次，将其浸泡至一定浓度的盐酸溶液中（20 min），去除铜表面的氧化物。然后，配制电化学抛光液，抛光液呈弱酸性。取一块干

净的铜箔作为阴极，阴极发生还原反应，氢离子变成氢气，在阴极附近看到大量气泡产生；将生长石墨烯用的待抛光铜箔作为阳极，阳极发生氧化反应，铜原子变成铜离子，看到抛光液逐渐由无色透明变为蓝色。最后用去离子水超声清洗数次，用氮气枪吹干铜箔，小心保存待用。电化学抛光后，可以看到铜箔表面部分条纹、台阶明显消失。

(2) 石墨烯生长阶段。我们采用单温区管式炉生长大面积单层石墨烯。升温阶段和生长阶段均为低压环境。升温过程中通入氢气，升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，当温度到达 $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后，恒温 $1\sim 2$ 小时，对铜箔进行退火处理，使其表面晶粒重构。之后进入生长阶段，在 $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下，通入按一定比例混合的甲烷和氢气，反应 $20\sim 30$ 分钟。其中甲烷是碳源，氢气作为催化剂。

2.3.2.2 石墨烯转移

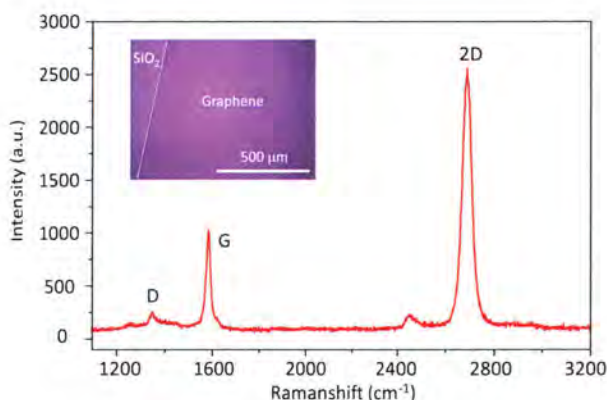


图 2.3 转移大面积 CVD 生长石墨烯至 SiO_2 基底的拉曼光谱和光学照片。

Figure 2.3 Raman spectrum of a CVD-grown graphene sheet on $300\text{ nm SiO}_2/\text{Si}$ substrate. Inset: Optical micrograph of the graphene sheet.

为了转移至 SiO_2/Si 表面。首先在石墨烯/铜箔表面旋涂 60 nm PMMA 作为保护层。用 1 mol/L 的 FeCl_3 溶液腐蚀 4 小时直至铜消失。PMMA/石墨烯在蒸馏水中数次转移清洗干净，然后转移至 SiO_2/Si 表面，在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的丙酮溶液中溶解 PMMA，用乙醇和水依次清洗样品。

2.3.2.3 器件加工

为了在石墨烯上制备出纳米条带，首先在石墨烯/ SiO_2 表面旋涂 200 nm PMMA (分子量: 950K) 作为掩膜。然后用 100 keV 电子束曝光 (Electron beam lithography,

EBL) (Vistec, EBPG5000+) 在 PMMA 上面图案化纳米条带。曝光过的 PMMA 在异丙醇 (Isopropyl alcohol, IPA): 四甲基戊酮 (Methyl isobutyl ketone, MIBK) 体积比为 3:1 的溶液中, 轻轻晃动溶液显影 1 min。暴露出来的石墨烯用氧等离子体刻蚀 (SENTECH, SI 500) 10 s。接着再进行一次电子束曝光过程来确定电极的图案。电子束蒸镀(Ohmiker-50B) 5 nm Cr 和 60 nm 的 Au 作为电极, 之后进行标准的 lift-off 过程。清洗吹干的样品放置待测。

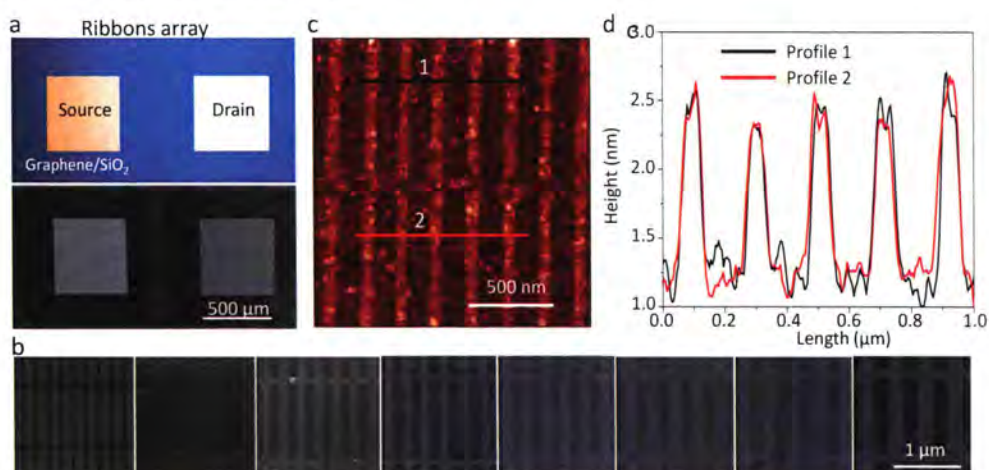


图 2.4 石墨烯等离激元器件的形貌表征。(a) 器件的光学照片 (上) 和 SEM 照片 (下), 图中三个亮色的区域是纳米条带, 金电极是源极和漏极; (b) 不同宽度的石墨烯纳米条带的 SEM 照片; (c) 60 nm 条带的 AFM 照片; (d) 为图(c)中黑线和红线从左向右扫面时对应的高度起伏。

Figure 2.4 morphology characterization of graphene plasmon device. (a) Optical image (top) and SEM image (bottom) of the device. (c) AFM image of a graphene nanoribbon array with ribbon width of ~65 nm. (d) Line-scan profile of the image shown in (c) corresponding to the black and red line, respectively.

2.3.2.4 离子凝胶合成和成膜

离子凝胶的合成须在无水环境下合成, 因为水或者水蒸气对其性能影响很大。离子液体的制备方法为按 1:0.12:40 的比例将聚氧化乙烯 (PEO) 与 LiClO_4 溶解到甲醇中。实验中取 0.1g 聚乙二醇 (PEO), 0.012 g 高氯酸锂 (LiClO_4) 和 40 mL 甲醇于反应瓶中。使用 40℃ 水浴加热并且充分搅拌 5 小时左右至溶液呈透明状。最后过滤和离心进一步除去未溶解完全的固体物质, 得到样品备用。

使用时, 将离子液体用 6000 转每分钟旋涂至等离激元器件, 并且在 45 °C 小心烘烤半小时, 待溶剂完全挥发。

2.3.2.5 器件表征

使用微区拉曼光谱仪（Micro-Raman microscope）（Horiba JobinYvon, LabRAM HR800）在 514 nm 波长的激光下获得样品石墨烯在不同基底上的拉曼光谱。SEM (FEI, NOVA NANO SEM 430)表征石墨烯纳米条带的形貌。AFM (s-SNOM, Neaspec)进一步获取条带剖面的厚度, 以及作为待检测物的 PEO 薄膜的厚度和表面形貌。蒸镀的 CaF_2 的厚度用椭偏仪（SENTECH, SE850）拟合测量。电学输运是用半导体分析仪（Semiconductor parameter analyzer）（Agilent, B1500A）在大气下测量的。

2.3.2.6 红外光谱测量

使用具有显微功能的傅里叶红外光谱仪（ThermoFisher, Nicolet iN10）完成红外测量。石墨烯处于电荷掺杂中点（狄拉克点对应的电压）的时候采集消光谱线作为背景 T_{CNP} ，然后在同一区域，调节不同的电压采集等离子激元的消光谱线 T_{E_F} 。等离子激元的消光谱线为 $1 - T_{E_F} / T_{\text{CNP}}$ 。然后器件表面旋涂 PEO 薄膜，使用钨探针穿透薄膜连接金电极重复上述测量步骤。谱线采集重复三次确认测得信号真实有效。所有的测量过程都是在大气下完成。



图 2.5 石墨烯等离子激元器件制备工艺流程图。

Figure 2.5 Technological process of the preparation of graphene plasmon device.

2.4 实验结果与讨论

2.4.1 石墨烯等离激元器件

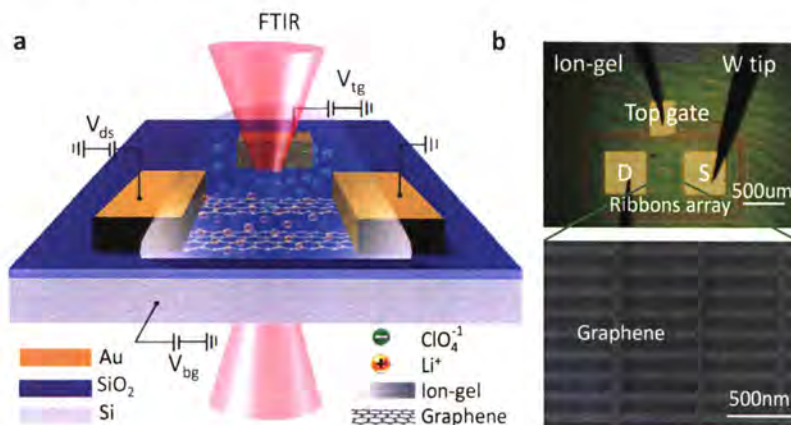


图 2.6 石墨烯等离激元器件。(a) 通过显微红外光谱仪测量离子凝胶顶栅调控的石墨烯纳米带阵列的消光光谱（即等离激元消光谱）实验示意图。高掺杂的硅和二氧化硅在同一器件中用作背栅和电介质用于比较。(b) 顶部：旋涂有离子凝胶膜（黄绿色波纹状）的光学显微照片，顶部的一支探针用于施加栅极电压，底部的两支用于施加偏压。底部：石墨烯纳米条带扫描电子显微镜（SEM）图像，其具有约 65 nm 的带宽度和 1:1 的占空比例。

Figure 2.6 (a) Schematic of the experiment for measuring the extinction spectra of the ion-gel top-gated graphene nanoribbon array by FTIR microscopy. Highly doped Si and SiO₂ were used as a back gate in the same device for comparison. (b) Top: Optical micrograph of a fabricated device coated with ion-gel film (green waves). Bottom: Scanning electron microscopy (SEM) image of a graphene nanoribbon array with a ribbon width of ~65 nm and a gap-to-ribbon ratio of 1:1.

石墨烯纳米条带阵列被用来激发局域化的石墨烯等离激元。图 2.6(a)显示了测量装置的示意图。首先，将单层石墨烯薄膜转移到 SiO₂/Si 衬底上，然后图案化占空比为 1:1 的连续纳米条带阵列（图 2.6(b)）。两个 Cr/Au 电极沉积在石墨烯上进行电学性质分析，第三个电极沉积在外侧作为平面内的顶栅电极（图 2.5(b)）。当通过蒸发制造顶部电极时可能出现金属原子，这种设计用于避免金属原子渗入离子凝胶膜，并且防止外部杂质污染电极^[41]。将离子凝胶膜旋涂到器件上作为顶栅的介质层，而 SiO₂ 背栅电介质层作为对比。

2.4.2 石墨烯等离子器件的电学性质表征

为了能够精确测量离子凝胶的电容，我们在二氧化硅作为对比下，采用双栅调制测量。对于 300 nm 厚度的 SiO_2 薄膜，使用 3.9 的相对介电常数，电容计算为 $0.0121 \mu\text{Fcm}^{-2}$ 。当石墨烯沟道同时由顶栅和背栅调控时，CNP ($V_{\text{bg-CNP}}$) 处背栅电压的偏移应该取决于施加的顶栅电压 (V_{tg}) 的变化。

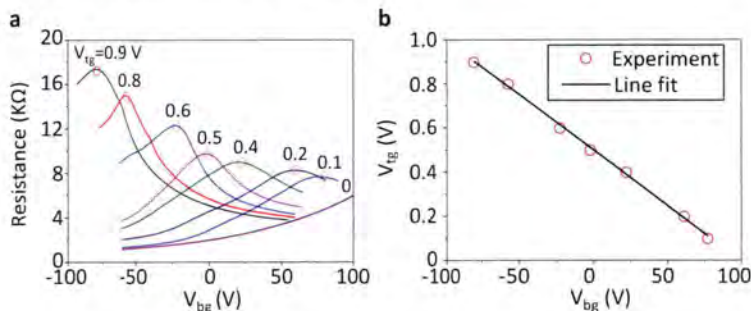


图 2.7 离子凝胶顶栅和 SiO_2 底栅对石墨烯调制的对比。(a) 在不同的固定 V_{tg} 下，电阻与 V_{bg} 的函数关系。(b) 石墨烯电荷中性点 CNPs 时， V_{tg} 和 V_{bg} 之间的线性关系。

Figure 2.7 (a) Resistance as a function of V_{bg} at different fixed V_{tg} . (b) The linear relation between V_{tg} and V_{bg} that results at graphene CNPs. Red circles are experimental data and they can be fitted with the black line.

图 2.7(a)表示出了在不同的固定 V_{tg} 下，石墨烯的电阻与背栅电压 (V_{bg}) 的函数的。我们提取 $V_{\text{bg-CNP}}$ 的值，并将它们绘制为与 V_{tg} 相关的函数，其呈现出线性关系，如图 2-7(b)所示。 $V_{\text{bg-CNP}}-V_{\text{tg}}$ 线的斜率为-0.005。斜率的大小取决于离子凝胶电介质顶栅与 SiO_2 介质背栅的电容（单位面积）之比，

$$\frac{C_{\text{tg}}}{C_{\text{bg}}} = - \frac{\Delta V_{\text{bg,CNP}}}{\Delta V_{\text{tg}}} \quad (2-1)$$

将 SiO_2 电容 ($0.0121 \mu\text{Fcm}^{-2}$) 和斜率代入公式 (2-1)，我们可以得出离子凝胶的顶栅电容为 $2.42 \mu\text{Fcm}^{-2}$ 。根据典型的平行板电容器模型，我们可以得到电容方程为：

$$C = \frac{\epsilon}{4\pi\kappa t} \quad (2-2)$$

其中 κ 是静态介电常数， t 是电容的有效厚度。假设 Debye 长度为 $2 \text{ nm}^{[34]}$ （详见下文讨论），我们获得了由 LiClO_4 和 PEO 组成的离子凝胶的介电常数为 5.5，这与之前报道的 PEO (~ 5) 的值比较一致^[42]。

对于顶栅和背栅结构的石墨烯 FET, 载流子浓度对栅极电压的依赖性满足以下等式^[29, 31, 43]:

$$V_g - V_{CNP} = \frac{\hbar |v_F| \sqrt{\pi n}}{e} + \frac{ne}{C_g} \quad (2-3)$$

其中是 V_g 栅极电压, V_{CNP} 是电荷中性点电压, $v_F = 1.1 \times 10^6$ m/s 是费米速度^[44], n 是载流子密度, C_g 是栅介质的电容。石墨烯中载流子的浓度和费米能级的关系为:

$$E_F = \hbar |v_F| \sqrt{\pi n} \quad (2-4)$$

基于计算的二氧化硅背栅和离子凝胶顶栅的电容以及 (2-3) 和 (2-4), 我们计算了石墨烯的载流子浓度和费米能级与栅极电压的关系:

$$V_{tg} - V_{CNP} = 1.283 \times 10^{-7} \sqrt{n} + 7.146 \times 10^{-14} n \quad (2-5a)$$

$$V_{bg} - V_{CNP} = 1.283 \times 10^{-7} \sqrt{n} + 1.324 \times 10^{-11} n \quad (2-5b)$$

$$V_{tg} - V_{CNP} = E_F + 4.05^2 \quad (2-5c)$$

$$V_{bg} - V_{CNP} = E_F + 810 E_F^2 \quad (2-5d)$$

其中 n 以 10^{13} cm^{-2} 为单位, E_F 以 eV 为单位。ε 是介电环境的平均值, 石墨烯夹在两个介质板之间, 两个介质板的介电常数分比为 ϵ_1 和 ϵ_2 , 则石墨烯周围有效的介电常数为 $\epsilon = 1/2 \times (\epsilon_1 + \epsilon_2)$ 。

如图 2.8(a)所示, 比较了顶部栅极和背面栅极调控同一器件的转移特性曲线。通过扫描背栅电压从 -100 V 至 100 V (蓝色曲线), CNP 出现在 98 V。同时, 离子凝胶顶栅测量相同的器件 (红色曲线), CNP 出现在 0.53 V。实验曲线证实石墨烯等离激元器件是典型的双极型 FET, 其栅极电压对电阻函数依赖性呈现‘V’形状。零栅极电压下的石墨烯是高度 p 型 (空穴) 掺杂的。这可以归因于杂质 (例如水分子^[45]) 的吸收以及 SiO_2 衬底的表面悬挂键对石墨烯的掺杂作用^[46, 47]。另外, 在离子凝胶旋涂后发现石墨烯的最大电阻率有所增加, 这种现象可能来源于离子凝胶引入了额外的杂质。

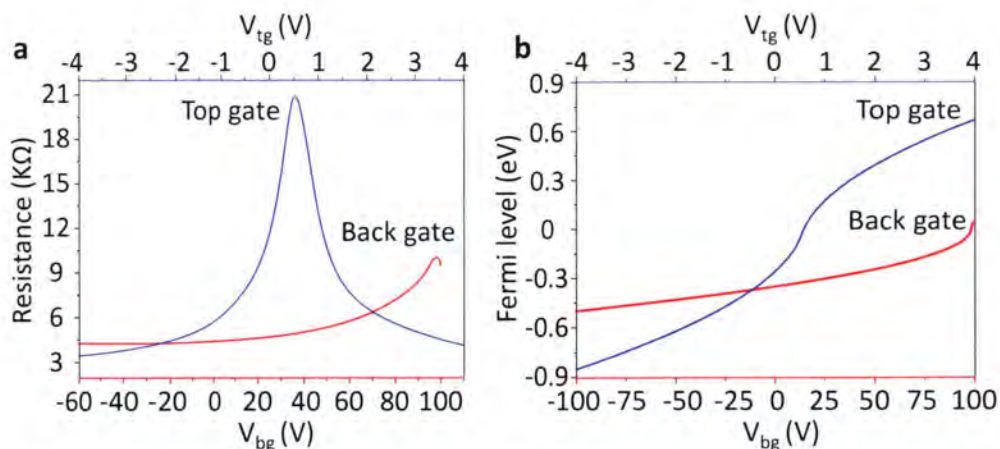


图 2.8 (a) 分别由顶部栅极电压 V_{tg} (蓝色曲线) 和背栅极电压 V_{bg} (红色曲线) 调控的石墨烯转移特性曲线。(b) 石墨烯费米能级分别对 V_{tg} 和 V_{bg} 的函数依赖关系。

Figure 2.8 (a) Representative transfer characteristics of the device that were controlled by the top gate voltage V_{tg} (blue curve) and the back gate voltage V_{bg} (red curve), respectively. (b) The dependence of the graphene Fermi levels on V_{tg} and V_{bg} , respectively.

如图 2.8(b)所示为石墨烯的费米能级与栅极电压的调控关系。当 V_{tg} 从 -4 到 4 V 调谐时, E_F 的值从约 -0.94 变化到 0.81 eV。顶栅调制的 E_F 的移动远大于背栅所达到的调制范围, 当 V_{bg} 从 -100 移到 100 V, 其费米能级从大约 -0.5 到 0.05 eV。由于离子凝胶具有高电容, 使用离子凝胶顶部栅极可以在较小的栅极电压下将石墨烯的费米能级在很宽的范围内移动。这种高电容是由离子凝胶/石墨烯界面处形成的纳米 Debye 层 (1~5 nm) 造成的^[48-51]。如图 2.6(a)所示, 在正栅极偏压情况下, 离子中的负离子 (ClO_4^-) 受到静电力的吸引, 向靠近顶栅电极的方向移动并聚集, 而正离子 (Li^+) 在石墨烯沟道的表面上聚集。积累的 Li^+ 离子产生正电场, 其将电子吸入石墨烯通道中。反之, 当施加负电压时, 空穴则被注入到石墨烯中。因此, 通过使用离子凝胶顶栅, 我们能够通过小的栅极电压获得具有高效可调载流子浓度石墨烯纳米条带。值得说明的是, 所施加的栅极电压应限制在 -10 至 10 V 的范围内, 以防止过高的电压引起离子凝胶的电化学反应^[52]。

2.4.3 等离激元共振频率红外光谱表征

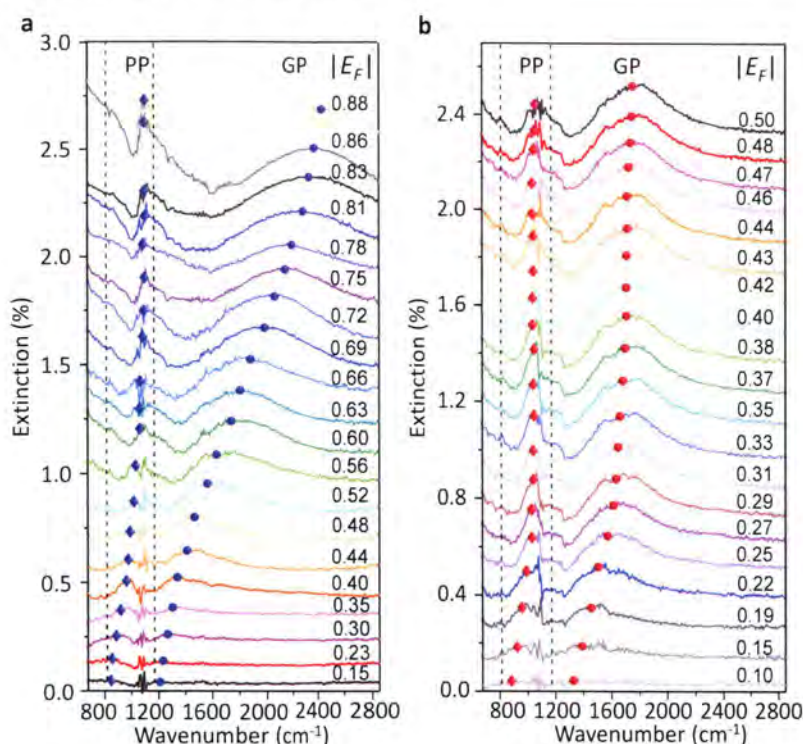


图 2.9 栅压调控的石墨烯等离激元共振频率红外光谱表征。(a) 在由离子凝胶顶栅调控的不同 E_F 值下石墨烯纳米条带阵列的消光谱。(b) 由背栅调控的各种 E_F 值的同一器件的消光谱。谱线中来自空气中 CO_2 的吸收峰 ($2244\text{--}2395\text{ cm}^{-1}$ 范围内) 用直线取代。

Figure 2.9 (a) Extinction spectra of the graphene nanoribbon array at various values of E_F controlled by the ion-gel top gate. (b) Extinction spectra of the same device at various E_F values controlled by the back gate. These spectra were characterized before the ion-gel film was coated on the device. The absorption peaks of CO_2 (ranging from 2244 to 2395 cm^{-1}) in the ambient air were replaced by straight lines.

通过微区傅里叶红外光谱仪 (FTIR) 表征了不同费米能级 E_F 下, 离子凝胶可调控的中红外石墨烯等离激元的带宽范围。由于石墨烯的电学可调性相对于 CNP 是对称的, 为了简单起见, 我们只考虑空穴掺杂下的等离激元。

图 2.9(a) 显示离子凝胶顶栅调控的不同 E_F 下石墨烯纳米条带阵列的消光谱。由 SiO_2 背栅调控的不同 E_F 的相同石墨烯纳米条带阵列的消光谱作为对比 (图 2.9(b))。在两种栅极电压调制中, 在消光光谱中都有两个不同的共振峰, 如图 2.9(a) 和 2.9(b) 中的菱

形和球体所示。这些吸收峰归因于石墨烯等离激元分别与 806 cm^{-1} (ω_{sp1}) 和 1168 cm^{-1} (ω_{sp2}) 处 SiO_2 的两个表面光学 (SO) 声子的耦合的结果^[36, 53]。为了更量化比较离子凝胶和 SiO_2 调控的石墨烯等离激元激元的电学谐性效率, 我们使用更窄的石墨烯纳米条带 (大约 65 nm) 将石墨烯原始等离激元共振频率移动至比 ω_{sp2} 高很多的能量, 来减少这种等离激元-声子明显的耦合效应对石墨烯等离激元调制的影响。在这些消光光谱中 (除了低费米能级的条件外), 第一个共振峰 (菱形标记) 主要是声子极化激子激元 (PP), 第二个峰 (球形标记) 是消光光谱中的主峰, 主要是石墨烯等离极化激元 (GP)。后面将主要对比 GP 峰的移动说明电学调制效果。

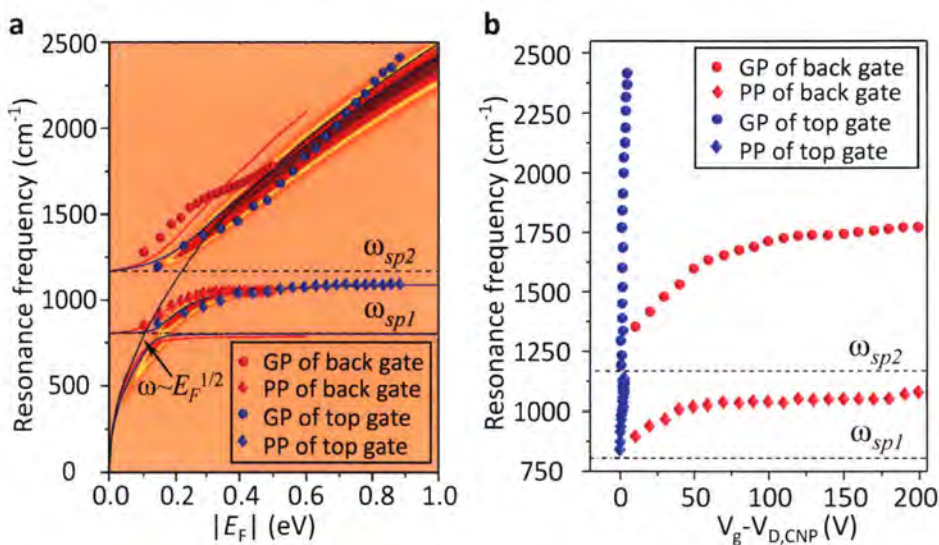


图 2.10 (a) 电压调制的 PP 和 GP 峰值的共振频率峰位与顶部栅极 (蓝色曲线) 和背栅 (红色曲线) 调控的 E_F 的关系。二维伪彩色背景使用随机相位近似方法 (Random phase approximation, RPA) 计算的离子凝胶顶门调控的石墨烯等离激元的损失函数 (Loss function)。还绘制了从图 2.9(a) 和 2.9(b) 中提取的 PP (菱形) 和 GP (球形) 峰的实验数据。(b) PP 和 GP 峰值的共振频率对 V_{tg} 和 V_{bg} 偏离 V_{CNP} 电压大小的函数关系。虚线表示两个二氧化硅 SO 声子的频率位置。

Figure 2.10 (a) The calculated resonance frequencies of PP and GP peaks as a function of E_F controlled by the top gate (blue curves) and the back gate (red curves), respectively. The two-dimensional pseudo-colour background is calculated The experimental data of PP (diamonds) and GP (spheres) peaks extracted from Figure 2a and 2b are also plotted. (b) The dependence of the resonance frequencies of PP and GP peaks on the voltage of V_{tg} and V_{bg} shifted from the corresponding CNP, respectively. Two SO phonons of SiO_2 are indicated by dashed lines.

原始石墨烯等离激元的共振频率 ω_{pl} 由 E_F 和波矢量 q 通过公式 $\omega_{pl} = \sqrt{e^2 E_F q / (2\pi \hbar^2 \epsilon_0 \epsilon_r)}$ 确定^[16, 54, 55], 其中 $q = \pi / W$ 。当 q 固定时, ω_{pl} 的相应值按 $E_F^{1/2}$ 变化。对于等离激元-声子耦合系统, 当石墨烯的 E_F 增加时, PP 和 GP 峰值增强, 并移动到更高的频率, 如图 2.8 所示。由离子凝胶顶栅调控的石墨烯等离激元共振频率低于同一器件在二氧化硅背栅调控的频率。这是由于这两种情况下石墨烯的有效介电环境不同。离子凝胶的介电常数显然大于空气, 因此其谱线红移。

我们根据 Yang 等人的方法, 使用广义随机相位近似 (RPA) 理论计算石墨烯等离激元-声子耦合条件下, 等离激元共振频率与费米能级之间的关系^[56-58]。图 2.10(a) 显示了由离子凝胶介电顶栅 (蓝线) 和 SiO_2 背栅 (红线) 调控的 E_F 下, 65 nm 宽的石墨烯纳米带的计算结果以及从图 2.9(a) 和 2.9(b) 中提取的实验数据。由离子凝胶电介质顶栅调控的石墨烯等离激元的损失函数描绘为二维彩色背景。如图所示, 仿真结果与实验结果非常吻合。实验值与理论值之间的偏差主要来源于 SiO_2 衬底的声子-光子耦合效应和离子凝胶介电常数的计算误差。在二氧化硅声子的位置, 石墨烯等离激元被劈裂。

图 2.10(b) 直接对比了顶栅结构和底栅结构调制同一器件时, 共振频率调制的范围与所施加电压的大小。对于顶栅而言, 通过调节 V_{tg} 从 CNP 移动 4 V, GP 峰从 1184 跃迁到 2455 cm^{-1} ($\Delta\omega = 1271 \text{ cm}^{-1}$), PP 峰从 842 移动到 1119 cm^{-1} ($\Delta\omega = 277 \text{ cm}^{-1}$)。对比之下, 对二氧化硅底栅而言, 当 V_{bg} 从 CNP 移动 200 V 时, GP 峰从 1374 移动到 1753 cm^{-1} ($\Delta\omega = 379 \text{ cm}^{-1}$), 并且 PP 峰从 906 移动到 1065 cm^{-1} ($\Delta\omega = 157 \text{ cm}^{-1}$)。通过离子凝胶顶部栅极获得的 GP 峰的移位近似是通过 SiO_2 背栅获得的值的 3.5 倍, 而施加的电压仅为后者的 1/50。即, 离子凝胶的调制效率大约是二氧化硅的 200 倍。

2.4.4 石墨烯等离激元与离子凝胶分子振动的耦合

中红外光谱范围内的石墨烯等离激元可以与周围电介质的声子强烈相互作用, 例如 SiO_2 和 h-BN 的光学声子。这些等离激元声子强耦合显著阻碍了石墨烯等离激元的调谐性能, 尤其是在声子能量附近的时候, 其影响更为明显。因此, 探讨离子凝胶声子和分子振动是否影响石墨烯等离激元是非常重要的。如图 2.11(a) 所示, 离子凝胶的分子振动模式也可以与石墨烯等离激元模式相互作用。然而, 所得到的峰形与 SiO_2 声子与石墨烯等离激元耦合的情况完全不同。 SiO_2 声子将等离激元共振峰分成完全分离的子峰 (PP 峰和 GP 峰), 而离子凝胶仅在消光光谱中引入几个浅凹陷 (图 2.11 (a))。

在 $844, 1118, 1280$ 和 2885 cm^{-1} 处有十分明显的凹陷产生。在 $946, 974, 1061, 1154, 1233, 1344, 1363, 1469$ 和 1610 cm^{-1} 处存在更浅的凹陷。与离子凝胶薄膜的 IR 吸收峰比较, 这些凹陷对应于 PEO 的在指纹区 IR 活性振动模式^[59]。为了更清楚地展示这些等离子元-声子耦合信号, 图 2.11(b)是图 2.11(a)在 $1000\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 范围内(两条虚线之间)的放大谱图。PEO 分子在 $\sim 1118 \text{ cm}^{-1}$ 处的 C-O-C 强振动伸缩模式与石墨烯等离子元耦合, 并轻微分裂了 PP 峰。

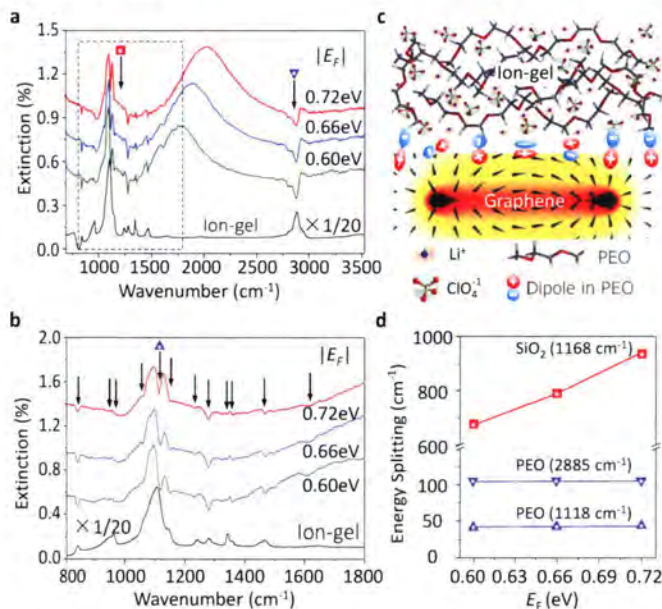


图 2.11 (a) 离子凝胶栅压调控的石墨烯等离子元共振频率红外光谱放大谱图。红色方框下方的箭头表示 1168 cm^{-1} 处的 SiO_2 的 SO 声子。蓝色三角形下的箭头表示 PEO 在 2885 cm^{-1} 处的分子振动模式。(b) 图 2.11(a)的放大谱图, 说明石墨烯等离子元与 PEO 分子的 C-O-C 伸缩振动的偶极矩之间的耦合。箭头表示 PEO 的 IR 活性分子振动。(c) 石墨烯等离子元与 PEO 分子振动耦合机理的示意图。(d) 等离子元-声子耦合引起的能量分裂随着费米能级变化的关系。图中选择 1118 (蓝色三角形, 向上) 和 2885 cm^{-1} (蓝色三角形向下) 的劈裂最深的峰位作为例子。

Figure 2.11 (a) Three selected extinction spectra of graphene nanoribbon array at different E_F controlled by ion-gel top gate with enlarged view. The infrared extinction spectrum of the ion-gel film is shown for comparison. The arrow under red square indicates the SO phonon of SiO_2 at 1168 cm^{-1} . The arrow under the blue triangle indicates the molecular resonance of PEO at 2885 cm^{-1} . (b) The zoom-in spectra of Figure 2.11(a) illustrating the coupling between graphene plasmons and the dipole moments of C-O-C stretching vibration of PEO molecules. The arrows indicate the IR active molecular resonances of PEO. (c) Schematic of coupling mechanism of graphene plasmons and PEO optical phonons. (d) Dependence of energy splitting induced by plasmon-phonon coupling on Fermi levels. for graphene/PEO case, the deepest dips at 1118 (blue triangles, up) and 2885 cm^{-1} (blue triangles, down) are selected as instances.

图 2.11(c)所示当等离子体与分子振动模式相互作用时,可以将这种相互作用近似为偶极作用模型。分子振动偶极可以被等离子体近场局域强电磁场有效增强。光谱中的凹陷归因于等离子体与声子共振形成的相消干涉。根据波的干涉理论,耦合强度主要取决于声子共振的强度和等离子体的局域电磁场强度。对石墨烯等离子体,耦合越强,谱线的凹陷越深,能量劈裂的宽度越大^[60]。

图 2.11(d)显示了石墨烯/ PEO 和石墨烯/ SiO₂ 系统的能量分裂大小对费米能级的变化关系。对于这两种情况,耦合强度都随着费米能级的移动而增加,即石墨烯等离子体的电磁场强度增加后耦合强度增加。对于石墨烯/PEO 体系,其耦合强度远低于石墨烯/SiO₂。后者属于强耦合状态,因为分裂能量远大于石墨烯等离子体激元和 SiO₂ 声子的峰宽之和。前者是弱耦合系统,因为分裂能量的线宽相比于等离子体的峰宽很小。这是因为离子凝胶中分子振动模式的强度远远小于 SiO₂ 薄膜中的声子模式。这归因于长 PEO 分子链的无序排列(图 2.11(c)),这与等离子体与其他分子振动之间的耦合效果一致^[61]。因此,与传统的氧化物电介质材料相比,离子凝胶电介质对石墨烯等离子体的共振吸收具有非常有限的干扰。

2.4.5 离子凝胶对等离子体寿命的影响

除了等离子体与分子振动耦合的影响以外,还需要考虑离子凝胶对等离子体寿命的影响。因为,石墨烯等离子体的诸多潜在应用都基于其可以获得长寿命的前提。对于远场消光光谱,等离子体的寿命 T 可以通过 $T = 2\hbar/\Gamma$ 获得^[37, 62],其中 Γ 是通过使用 Fano 曲线拟合提取的共振峰的线宽(2.12(a))。我们通过绘制 GP 模式的寿命作为共振频率的函数(2.10(b)),比较了石墨烯/SiO₂ 器件旋涂离子凝胶顶栅之前和之后的石墨烯等离子体寿命。在这两种系统中,随着谐振频率的增加,寿命显著下降。但是,加入离子凝胶膜后,在相同的共振频率下,使用寿命有微小的降低。这是因为离子凝胶涂层向石墨烯等离子体引入少量额外的杂质散射(如带电杂质)。降低程度很小,只有 6%左右。

离子凝胶对石墨烯等离子体具有宽带调控性能,并且对其共振频率,吸收强度和寿命的影响很小。离子凝胶顶栅结构可以方便地选择石墨烯等离子体的基底,可以有效地实现等离子体介电环境的调控以及其它诸多应用。因此离子凝胶是一种可用于调控石墨烯等离子体的优良介电材料。

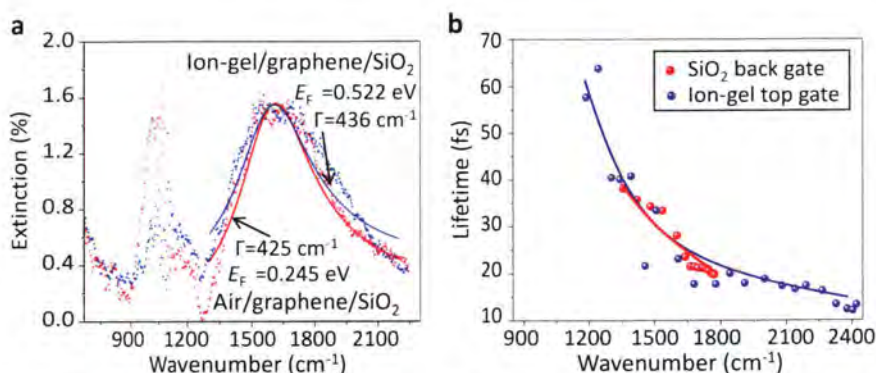


图 2.12 (a) 使用 Fano 模型来提取共振峰的线宽 (曲线)。散点曲线是实验数据, 其中蓝色和红色曲线分别代表旋涂和未旋涂离子凝胶的消光谱。(b) 对比两种结构中不同峰位处寿命的大小。散点是实验数据, 曲线用于描述实验数据的趋势。

Figure 2.12 (a) Comparison between extinction spectra with the same resonance frequencies taken from the same graphene/SiO₂ device before (red dots) and after (blue dots) coating with an ion-gel thin film. The solid lines are the fitting curves in Fano model to extract the linewidth of resonance peaks. (b) The lifetime of the GP peaks extracted from a same graphene device with and without coating ion-gel dielectric as a function of resonance frequencies.

2.5 本章小结

在这项工作中, 我们将离子凝胶简单旋涂至石墨烯等离器件表面, 通过低电压调制 (从狄拉克点移动 4 V, 对应于 E_F 位移 ~ 0.88 eV) 实现了石墨烯等离激元共振频率移动 ~ 1242 cm⁻¹。相比之下, SiO₂ 背栅只能移动 379 cm⁻¹, 却需要接近 200 V 栅极电压。也就是说, 离子凝胶仅仅使用 SiO₂ 背栅 1/50 的电压就实现了其 4 倍左右的调制带宽, 其调制效率为后者的 ~ 200 倍。我们进一步发现了石墨烯/离子凝胶系统中等离激元-分子振动弱耦合现象。研究发现, 离子凝胶对石墨烯等离激元寿命和介电环境的影响十分有限。这些结果表明, 离子凝胶薄膜可以对石墨烯等离激元进行十分有效的调制, 同时对其性质产生的影响较小, 是一种较为理想的电介质材料。

我们发现了等离激元与 PEO 分子振动耦合的现象。这种耦合不同于之前发现的石墨烯等离激元与 SiO₂ 和 BN 声子耦合的情况, 这中耦合不会劈裂等离激元共振的吸收峰, 仅仅是在分子振动的峰位产生一些凹槽。由于我们实验中是使用电学原位的方法扣除背景, 那么这些凹槽的产生均有耦合效应得来, 没有离子凝胶本身的吸收。这个发现提醒我们石墨烯等离激元也许可以实现在近场局域电磁场的作用下, 探测红外光谱中的分子振动。

参考文献

- [1] Farmer D B, Avouris P, Li Y, et al. Ultrasensitive Plasmonic Detection of Molecules with Graphene [J]. *Acs Photonics*, 2016, 3(4): 553-557.
- [2] Hu H, Yang X, Zhai F, et al. Far-Field Nanoscale Infrared Spectroscopy of Vibrational Fingerprints of Molecules with Graphene Plasmons [J]. *Nature Communications*, 2016, 7, 12334.
- [3] Rodrigo D, Limaj O, Janner D, et al. Mid-Infrared Plasmonic Biosensing with Graphene [J]. *Science*, 2015, 349(6244): 165-168.
- [4] Christensen J, Manjavacas A, Thongrattanasiri S, et al. Graphene Plasmon Waveguiding and Hybridization in Individual and Paired Nanoribbons [J]. *Acs Nano*, 2011, 6(1): 431-440.
- [5] Chen J N, Badioli M, Alonso-Gonzalez P, et al. Optical Nano-Imaging of Gate-Tunable Graphene Plasmons [J]. *Nature*, 2012, 487(7405): 77-781.
- [6] Fei Z, Rodin A S, andreev G O, et al. Gate-Tuning of Graphene Plasmons Revealed by Infrared Nano-Imaging [J]. *Nature*, 2012, 487(7405): 82-85.
- [7] Ohno S, Kadono T, Kurosawa K, et al. Production of Sulphate-Rich Vapour During the Chicxulub Impact and Implications for Ocean Acidification [J]. *Nature Geoscience*, 2014, 7(4): 279.
- [8] Hwang E, Adam S, Sarma S D. Carrier Transport in Two-Dimensional Graphene Layers [J]. *Phys Rev Lett*, 2007, 98(18): 186806.
- [9] Xia F, Perebeinos V, Lin Y-M, et al. The Origins and Limits of Metal-Graphene Junction Resistance [J]. *Nature Nanotech*, 2011, 6(3): 179.
- [10] Lee J, Wong D, Velasco Jr J, et al. Imaging Electrostatically Confined Dirac Fermions in Graphene Quantum Dots [J]. *Nat Phys*, 2016, Advance Online Publication.
- [11] Lemme M C, Echtermeyer T J, Baus M, et al. A Graphene Field-Effect Device [J]. *IEEE Electron Device Lett*, 2007, 28(4): 282-284.
- [12] Brar V W, Jang M S, Sherrott M, et al. Highly Confined Tunable Mid-Infrared Plasmonics in Graphene Nanoresonators [J]. *Nano Lett*, 2013, 13(6): 2541-2547.
- [13] Ju L, Geng B S, Horng J, et al. Graphene Plasmonics for Tunable Terahertz Metamaterials [J]. *Nature Nanotech*, 2011, 6(10): 630-634.
- [14] Principi A, Vignale G, Carrega M, et al. Intrinsic Lifetime of Dirac Plasmons in Graphene [J]. *Phys Rev B*, 2013, 88(19): 195405.
- [15] Huang S, Song C, Zhang G, et al. Graphene Plasmonics: Physics and Potential Applications [J]. 2016, 1607, 1478-1483.
- [16] Grigorenko A N, Polini M, Novoselov K S. Graphene Plasmonics [J]. *Nature Photon*, 2012, 6(11): 749-758.
- [17] Qiu B, Zhang M, Wu L, et al. Gas-Solid Interfacial Modification of Oxygen Activity in Layered Oxide Cathodes for Lithium-Ion Batteries [J]. *Nature Communications*, 2016, 7, 12108.
- [18] Liu X, Cheng S, Liu H, et al. A Survey on Gas Sensing Technology [J]. *Sensors*, 2012, 12(7): 9635-65.
- [19] Yan H G, Li X S, Chandra B, et al. Tunable Infrared Plasmonic Devices Using Graphene/Insulator Stacks [J]. *Nature Nanotech*, 2012, 7(5): 330-334.

- [20] Kr L I W, Tobera R, Willms I, et al. Early Forest Fire Detection and Verification Using Optical Smoke, Gas and Microwave Sensors [J]. *Procedia Engineering*, 2012, 45, 584-594.
- [21] Stuart B. *Infrared Spectroscopy* [M]. Wiley Online Library, 2005.
- [22] Geim A K, Novoselov K S. The Rise of Graphene [J]. *Nature Materials*, 2007, 6(3): 183-191.
- [23] Girishkumar G, Mccloskey B, Luntz A, et al. Lithium-Air Battery: Promise and Challenges [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(14): 2193-2203.
- [24] Xin S, Chang Z, Zhang X, et al. Progress of Rechargeable Lithium Metal Batteries Based on Conversion Reactions [J]. *National Science Review*, 2016, 4(1): 54-70.
- [25] Aurbach D, Mccloskey B D, Nazar L F, et al. Advances in Understanding Mechanisms Underpinning Lithium-Air Batteries [J]. *Nature Energy*, 2016, 1(9): 16128.
- [26] Kehe K, Szinicz L. Medical Aspects of Sulphur Mustard Poisoning [J]. *Toxicology*, 2005, 214(3): 198-209.
- [27] Blumenthal I. Carbon Monoxide Poisoning [J]. *J R Soc Med*, 2001, 94(6): 270-272.
- [28] S. Kim, J. Nah, I. Jo, D. Shahrjerdi, L. Colombo, Z. Yao, E. Tutuc and S. K. Banerjee, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94, 062107.
- [29] Della Gaspera E, Guglielmi M, Agnoli S, et al. Au Nanoparticles in Nanocrystalline TiO₂-NiO Films for Spr-Based, Selective H₂S Gas Sensing [J]. *Chem Mater*, 2010, 22(11): 3407-3417.
- [30] Xu H, Zhang Z, Xu H, et al. Top-Gated Graphene Field-Effect Transistors with High Normalized Transconductance and Designable Dirac Point Voltage [J]. *Acs Nano*, 2011, 5(6): 5031-5037.
- [31] Liu J, Li Q, Zou Y, et al. The Dependence of Graphene Raman D-Band on Carrier Density [J]. *Nano Lett*, 2013, 13(12): 6170-6175.
- [32] Susan M A B H, Kaneko T, Noda A, et al. Ion Gels Prepared by in Situ Radical Polymerization of Vinyl Monomers in an Ionic Liquid and Their Characterization as Polymer Electrolytes [J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(13): 497649-83.
- [33] Lee S-K, Kabir S H, Sharma B K, et al. Photo-Patternable Ion Gel-Gated Graphene Transistors and Inverters on Plastic [J]. *Nanotechnology*, 2013, 25(1): 14002.
- [34] Cho J H, Lee J, Xia Y, et al. Printable Ion-Gel Gate Dielectrics for Low-Voltage Polymer Thin-Film Transistors on Plastic [J]. *Nature Materials*, 2008, 7(11): 900.
- [35] Brar V W, Jang M S, Sherrott M, et al. Hybrid Surface-Phonon-Plasmon Polariton Modes in Graphene/Monolayer H-Bn Heterostructures [J]. *Nano Lett*, 2014, 14(7): 3876-3880.
- [36] Yan H G, Low T, Zhu W J, et al. Damping Pathways of Mid-Infrared Plasmons in Graphene Nanostructures [J]. *Nature Photon*, 2013, 7(5): 394-399.
- [37] Yang X, Zhai F, Hu H, et al. Far-Field Spectroscopy and Near-Field Optical Imaging of Coupled Plasmon-Phonon Polaritons in 2d Van Der Waals Heterostructures [J]. *Adv Mater*, 2016, 28(15): 2931-2938.
- [38] Hwang E H, Sensarma R, Das Sarma S. Plasmon-Phonon Coupling in Graphene [J]. *Phys Rev B*, 2010, 82(19): 1589-1593.
- [39] Barcelos I D, Cadore A R, Campos L C, et al. Graphene/H-Bn Plasmon-Phonon Coupling and Plasmon Delocalization Observed by Infrared Nano-Spectroscopy [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(27): 11620-11625.
- [40] Zhu X, Wang W, Yan W, et al. Plasmon-Phonon Coupling in Large-Area Graphene Dot and Antidot Arrays Fabricated by Nanosphere Lithography [J]. *Nano Lett*, 2014, 1375-1380.

- [41] Pachoud A, Jaiswal M, Ang P K, et al. Graphene Transport At High Carrier Densities Using A Polymer Electrolyte Gate [J]. *Epl (Europhysics Letters)*, 2010, 92(2): 27001.
- [42] Boyd R H. The Dielectric Constant of Lamellar Semicrystalline Polymers [J]. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1983, 21(4): 505-514.
- [43] Das A, Pisana S, Chakraborty B, et al. Monitoring Dopants by Raman Scattering in an Electrochemically Top-Gated Graphene Transistor [J]. *Nature Nanotech*, 2008, 3(4): 210-215.
- [44] Hwang C, Siegel D A, Mo S-K, et al. Fermi Velocity Engineering in Graphene by Substrate Modification [J]. *Sci Rep*, 2012, 2, 590-598.
- [45] Kong J, Franklin N R, Zhou C, et al. Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors [J]. *Science*, 2000, 287(5453): 622-625.
- [46] Shi Y, Dong X, Chen P, et al. Effective Doping of Single-Layer Graphene from Underlying SiO₂ Substrates [J]. *Physical Review B*, 2009, 79(11): 115402.
- [47] Wehling T O, Lichtenstein A I, Katsnelson M I. First-Principles Studies of Water Adsorption on Graphene: the Role of The Substrate [J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 93(20): 202110.
- [48] Das A, Pisana S, Chakraborty B, et al. Monitoring Dopants by Raman Scattering in an Electrochemically Top-Gated Graphene Transistor [J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(4): Nnano. 2008.67.
- [49] Kim B J, Jang H, Lee S-K, et al. High-Performance Flexible Graphene Field Effect Transistors with Ion Gel Gate Dielectrics [J]. *Nano Lett*, 2010, 10(9): 3464-3466.
- [50] Ye J, Craciun M F, Koshino M, et al. Accessing The Transport Properties of Graphene and Its Multilayers At High Carrier Density [J]. *Proceedings of The National Academy of Sciences*, 2011, 108(32): 13002-13006.
- [51] He X, Tang N, Gao L, et al. Formation of Pnp Junction with Ionic Liquid Gate in Graphene [J]. *Appl Phys Lett*, 2014, 104(14): 143102.
- [52] Lee J, Panzer M J, He Y, et al. Ion Gel Gated Polymer Thin-Film Transistors [J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(15): 4532-4538.
- [53] Yang X, Kong X T, Bai B, et al. Substrate Phonon-Mediated Plasmon Hybridization in Coplanar Graphene Nanostructures for Broadband Plasmonic Circuits [J]. *Small*, 2015, 11(5): 591-596.
- [54] Badhwar S, Sibik J, Kidambi P R, et al. Intrinsic Terahertz Plasmon Signatures in Chemical Vapour Deposited Graphene [J]. *Appl Phys Lett*, 2013, 103(12): 121110.
- [55] Abedinpour S H, Vignale G, Principi A, et al. Drude Weight, Plasmon Dispersion, and AC Conductivity in Doped Graphene Sheets [J]. *Physical Review B*, 2011, 84(4): 045429.
- [56] Yasaei P, Kumar B, Hantehzadeh R, et al. Chemical Sensing with Switchable Transport Channels in Graphene Grain Boundaries [J]. *Nature Communications*, 2014, 5, 4911-4918.
- [57] Jablan M, Soljačić M, Buljan H. Unconventional Plasmon-Phonon Coupling in Graphene [J]. *Phys Rev B*, 2011, 83(16): 161409.
- [58] Hwang E, Sarma S D. Dielectric Function, Screening, and Plasmons in Two-Dimensional Graphene [J]. *Phys Rev B*, 2007, 75(20): 205418.

- [59] Yoshihara T, Tadokoro H, Murahashi S. Normal Vibrations of the Polymer Molecules of Helical Conformation. Iv. Polyethylene Oxide and Polyethylene-D 4 Oxide [J]. The Journal of Chemical Physics, 1964, 41(9): 2902-2911.
- [60] Jia Y, Zhao H, Guo Q, et al. Tunable Plasmon-Phonon Polaritons in Layered Graphene-Hexagonal Boron Nitride Heterostructures [J]. Acs Photonics, 2015, 2(7): 907-912.
- [61] Neubrech F, Pucci A, Cornelius T W, et al. Resonant Plasmonic and Vibrational Coupling in a Tailored Nanoantenna for Infrared Detection [J]. Phys Rev Lett, 2008, 101(15): 157403.
- [62] S Nnichsen C, Franzl T, Wilk T, et al. Drastic Reduction of Plasmon Damping in Gold Nanorods [J]. Phys Rev Lett, 2002, 88(7): 077402.

第三章 石墨烯等离激元分子指纹探测

3.1 引言

光与物质的相互作用是物理科学长久以来探索的重要课题。科学技术的不断发展，人们已经知道不同波段的光与材料结构的不同作用效应。例如， γ -rays 可以穿透至原子核内部作用^[1]，x-rays 激发深层近核电子跃迁^[2]，UV 激发外层电子的跃迁^[3]，中红外对应分子振动和转动能级^[4]，太赫兹和微波主要对应分子的转动能级^[5]。

其中，中红外（MIR）光谱学通过直接探测各种分子物质和化合物的振动特性，在众多应用中发挥着越来越重要的作用（例如，化学检测，食品安全和生物传感）。特别是在 $600\sim1500\text{ cm}^{-1}$ （对应大约 $6\text{-}16\text{ }\mu\text{m}$ 的波长范围）的分子指纹区域，分子的振动类型复杂而且不同振动模式发生重叠，使得特征性较差。但此范围的振动响应对分子结构的变化高度敏感，但凡分子结构有细微的变化，都能够使得这部分光谱发生明显的改变，因而可用于区别不同待测物结构上的微小差异^[6, 7]。

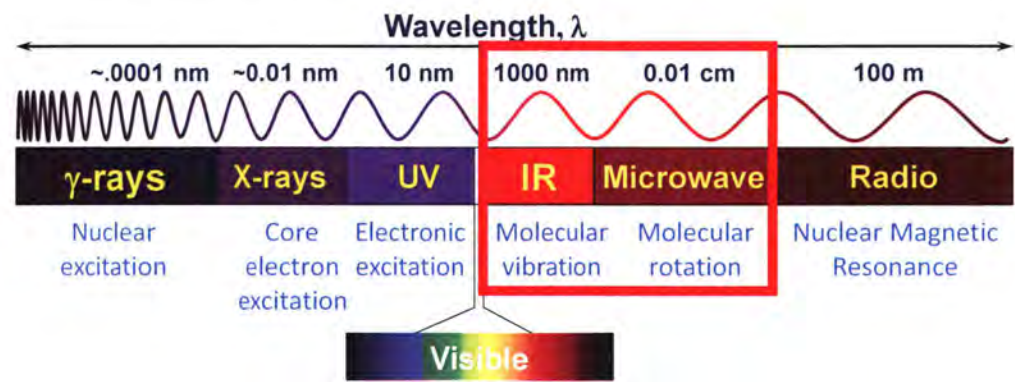


图 3.1 不同波段的光与物质相互作用。

Figure 3.1 Interaction of matter and light with different frequency.

传统红外光谱等表征手段也需要向着微量探测的方向发展。当光射入固体材料，光强进入固体材料的深度随着材料厚度 d 呈现指数衰减。

$$J(x)=J_0(1-R)e^{-\alpha d} \tag{3-1}$$

其中， J_0 为入射光强， R 表示反射率， α 为吸收系数， d 为材料的厚度。由于，中外光的光具有微米量级，

$$\lambda (\mu\text{m}) \gg d (\text{nm}) \quad (3-2)$$

即，中红外光谱范围内的波长（大约 10 μm ）接近比典型分子（小于 10 nm）大三个数量级的长度，所以红外光遇分子相互作用横截面非常小，其相互作用很弱。此外，每种不同分子组分产生的独特但复杂的振动指纹模式，使得选择性识别变得困难。

因此，使用传统红外光谱实现极低灵敏度和选择性分子振动指纹探测，难以满足日益精细化材料分析的需求。发展新的红外光谱技术，进一步增强红外光谱与物质的相互作用，以提高检测精度和探测极限对将来材料、物理、化学和生物技术的发展具有十分重要的意义。在本章，我们将研究石墨烯等离子激元增强分子红外吸收并对比其与金属等离子激元的增强效果。

3.2 研究背景介绍

3.2.1 增强红外吸收的不同方法简介

目前多种方法已经提出用于增强表面红外吸收，包括衰减全反射，红外光谱，掠角反射红外光谱，纳米红外光谱和等离子激元增强红外光谱等。

衰减全反射 (Attenuated Total Refraction, ATR) 是利用光的内反射机理而设计的。红外光以大于全反射的临界角度入射至反射镜，在反射镜与待测样品接触的界面发生全反射。在全反射时，红外光能够穿透样品的一定深度后反射回去，因此样品可以吸收部分红外光。探测器通过检测样品对入射光的吸收，获得样品表层对应的光谱信息。为了能够发生全反射，反射镜需采用相对待测物而言的光密介质（折射率较大），常用的如锗或金刚石^[8, 9]。这种方法在难以制备粉末样品及表面信息的获取等方面具有独特的优势。但是，一般的 ATR 需要将原件压到样品一定深度，难以进行无损检测。要求待测物的折射率比较低，某些情况得到的谱图与透射谱图产生差异，并且操作复杂，对于吸收增强的提升也很有限，因此应用也有很大局限性。

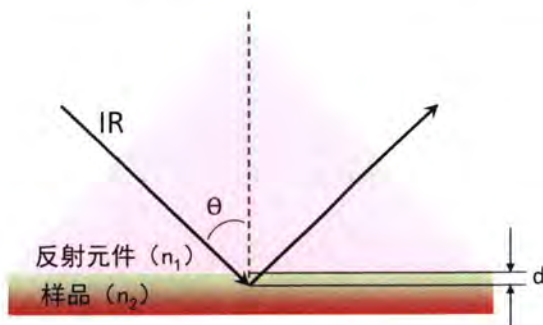


图 3.2 红外光在界面处发生全反射，增加物质的红外光吸收。

Figure 3.2 Infrared light totally reflects at the interface, increasing the infrared absorption of the analyte.

掠角反射红外光谱（Grazing-Angle FTIR-Reflection Spectroscopy）是指入射光与样品之间很小的角度入射，从而测量红外光谱的方法^[4]。由于入射角很小，相比于垂直入射，掠射红外光与材料相互作用的长度增加，可以增强红外光对表层信息检测的灵敏性，特别适合测量薄膜样品的红外吸收；但是，这种方法要求测试物的成膜性较高，对于反射元件的反射效率和洁净度要求也高。

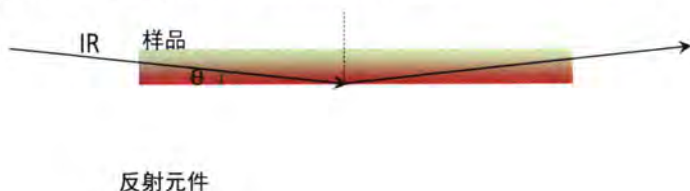


图 3.3 小角度掠射红外光增加吸收长度。

Figure 3.3 Grazing infrared light at a small angle increases the absorption length.

纳米红外光谱（nano-FTIR）是一种结合了最新红外激光技术和近场技术的方法。nano-FTIR 工作原理是将一束宽带中红外激光耦合进入近场显微镜（NeaSNOM），对 AFM 针尖进行照明，通过一套包含分束器、参考镜和探测器在内的傅里叶变换光谱仪对反向散射光分析，获得 nano-FTIR 光谱。在不使用任何模型矫正的条件下，nano-FTIR 获得的近场吸收光谱所体现的分子指纹特征与使用传统 FTIR 光谱仪获得的分子指纹特征吻合度极高，这在基础研究和实际应用方面都具有重要意义，因为研究者可以将 nano-FTIR 光谱与已经广泛建立的传统 FTIR 光谱数据库中的数据进行对比，从而实现快速准确的进行纳米尺度下的材料化学分析。对化学成分的高敏感度与超高的空间分辨率（10~20 nm）的结合，使得 nano-FTIR 成为纳米分析的独特工具^[10, 11]。

但是，近场技术发展还不成熟，nano-FTIR 测试过程和解谱方法都及其复杂，是一种专家级的测量手段。此外，这种方法测量十分缓慢，对参比基底要求也很高，难以快速有效地获得高质量谱图，因而难以广泛应用。

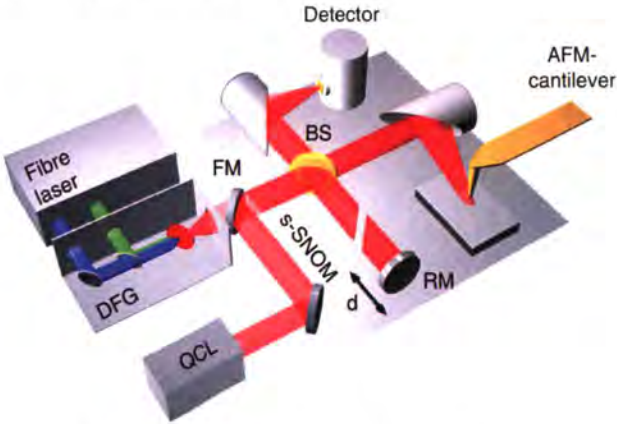


图 3.4 nano-FTIR 原理示意图。图片摘自文献^[10]。

Figure 3.4 Schematic diagram of nano-FTIR.

等离激元增强表面红外吸收（Surface Enhanced IR Absorption Spectroscopy，SEIRAS）的方法及基于表面拉曼技术发展而来的。这种方法是将待测物放置于能够被红外光激发等离激元共振的金属结构之上，受到等离激元的增强效应而提高样品的红外吸收^[12-14]。目前研究认为，这种增强主要来自局域电磁场增强，在金属薄膜体系中则认为化学增强机制也有很大贡献。

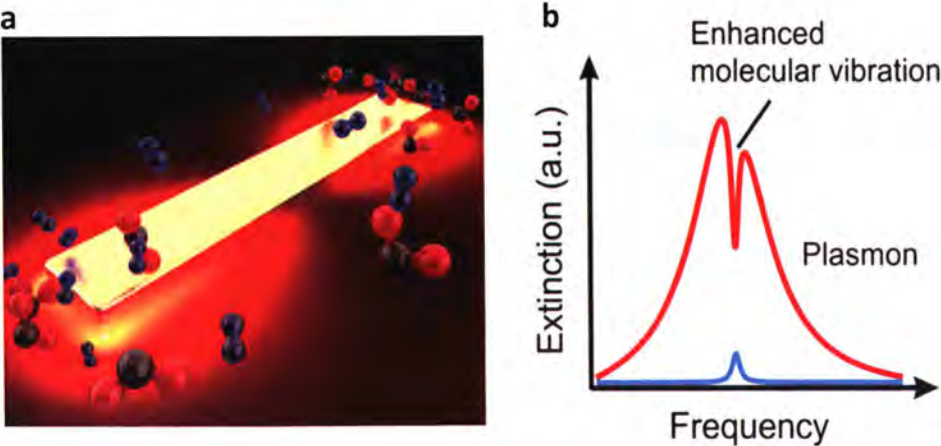


图 3.5 (a) 等离激元增强红外吸收示意图。(b) 等离激元增强红外吸收光谱。摘自文献^[14]。

Figure 3.5 (a) Schematic diagram of plasmon enhanced infrared absorption. (b) Schematic diagram of plasmon enhanced infrared absorption spectra.

3.2.2 金属等离激元增强红外吸收的研究进展

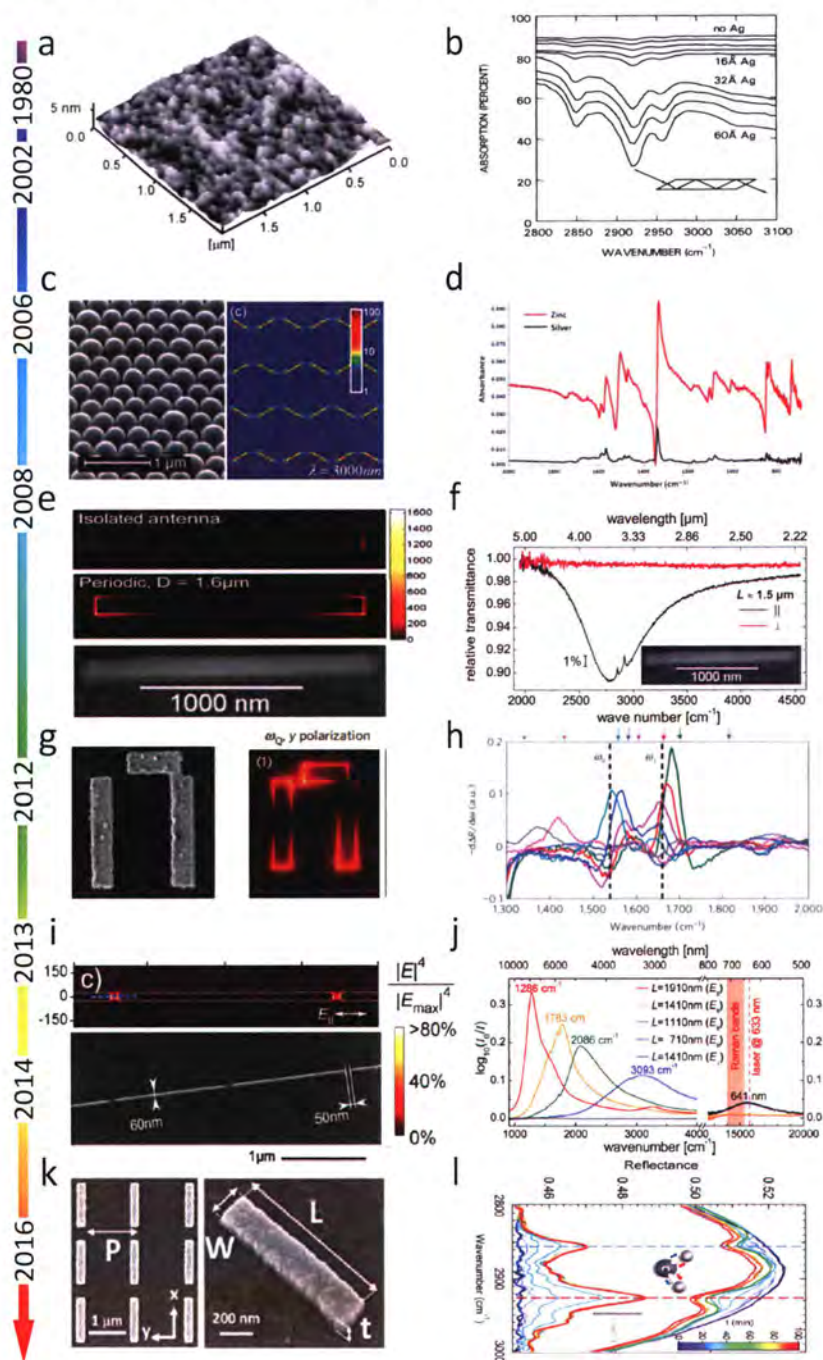


图 3.6 金属等离激元增强红外吸收发展历程。图(a)摘自文献[23]。图(b)摘自文献[15]。图(c)摘自文献[24]。图(d)摘自文献[25]。图(e, f)摘自文献[16]。图(g, h)摘自文献[26]。图(i, j)摘自文献[27]。图(k, l)摘自文献[28]。

Figure 3.6 The development history of metal plasmon enhanced infrared absorption.

金属纳米结构由于其独特的性质在增强光谱学方面有着广泛研究。最著名的例子是表面增强拉曼散射 (SERS)。单分子和单纳米颗粒的光学检测和光谱已经在室温下使用表面增强拉曼散射实现。高度相似的效果也可以扩展到红外波段,从而使红外(IR)光谱中的信号显著增强。早在 1980 年, Hartstein 等人将这一概念应用于红外光谱学,后来将其命名为表面增强红外吸收^[15]。利用随机排列的银纳米颗粒薄膜(图 3.6(a, b)),其等离激元共振位于可见光谱范围内(未调谐至红外共振),如果特别尖锐的 LSPR 或粒子等离激元,共振被调谐到相应的红外振动(有时称为 IR 和 THz 区域中的天线共振)可以获得大约 5 个数量级的显著更强的增强(图 3.6(c, d))。与随机金属纳米结构集合体的非常宽的激发光谱(例如金属岛层)相反,尖锐的等离激元共振需要某些先决条件,这种基于尖锐等离激元共振的 SEIRA 方法引入了“共振”SEIRA 这个术语,这一方法首次由 Neubrech 等人证明(图 3.6 (e, f))。并且能够检测出位于单纳米天线表面等离激元热点的大约 50 attograms 的分析物^[16]。在接下来的几年中,许多研究致力于共振 SEIRA 的基本过程以及信号优化的优化包括使用不同的金属材料 and 半导体材料,以及这些材料的不同结构诸如天线(图 3.6 (g, h)), 纳米颗粒, 纳米球壳, 纳米空隙(图 3.6 (i, j)) 和纳米尖端等^[14, 17-20]。此外,还开发了先进的金属纳米结构制备技术,可以在常规应用中以低成本制造大面积的均匀 SEIRA 基底^[21]。除了增加灵敏度检测和表征分子物质外,还展示了众多共振 SEIRA 应用,例如高光谱红外化学成像^[18], 生物分子构象识别和监测动力学(图 3.6 (k, l)) 过程等^[22]。

3.2.3 石墨烯等离激元增强红外吸收的研究进展

最近,由于其独特的电子能带结构,石墨烯已被证明能够在高局域场束缚下操控深亚波长尺度的电磁信号。特别地,石墨烯等离激元共振可以通过太赫兹和红外区域中的结构尺寸和静电掺杂调谐其共振频率。这些非凡的性质使得石墨烯等离激元能够在中红外区域红外增强更加广泛的应用,并且已经在最近的实验结果中获得证实^[6, 29-31]。

石墨烯等离激元应用于红外增强的实验工作最初是由 2014 年 IBM 托马斯研究中心 Phaedon Avouris 课题组提出的。他们使用石墨烯纳米条带激发的等离激元,将 8 nm 厚度的 PMMA 薄膜的红外吸收由 0.25% 提高至 0.63%, 计算的检测灵敏度增加约 5 倍。此外,他们证实由于等离激元场衰变长度被测量为约 10 nm, 所以该等离激元增强被限制在表面附近^[31]。之后,在 2015 年西班牙课 Hatice altug 课题组

使用石墨烯等离激元实现了 2 个分子层厚度的蛋白质的探测。更为重要的是，他们使用电压调制的石墨烯等离激元可以对增强耦合过程进行调制，这项特殊的功能是之前金属和半导体等离激元难以获得的^[30]。

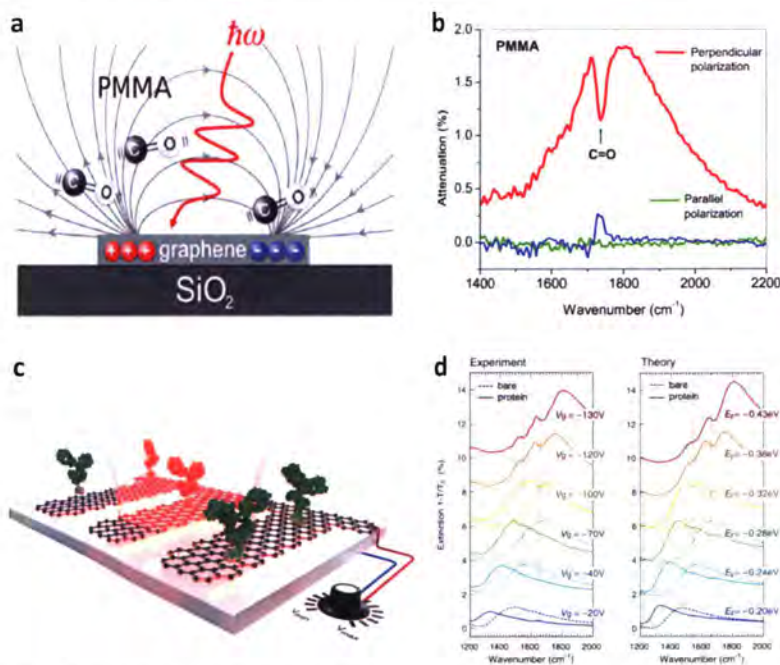


图 3.7 石墨烯等离激元增强红外吸收研究进展。(a, b)石墨烯等离激元探测 8 nm PMMA 薄膜。(c, d)电学可调的石墨烯等离激元探测生物蛋白质。图(a, b)摘自文献^[31]。图(c, d)摘自文献^[30]。
Figure 3.7 The development history of graphene plasmon enhanced infrared absorption. (a, b) graphene plasmon for detection of 8 nm PMMA Thin Films. (c, d) Mid-infrared plasmonic biosensing with graphene

但是，这两项工作使用的基底都是 SiO_2 ，由前面的论述我们已经知道，这种基底具有强烈的表面光学声子模式，能够与等离激元产生强烈的耦合，劈裂共振吸收峰，因而对于待测物的检测带来巨大的影响。特别是在 $600\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 的指纹波段，这种声子耦合使得这有波段的红外振动峰难以被检测。而这一波段涵盖了分子结构细微变化的信息^[32]。以蛋白质分子为例，蛋白质分子主要由酰胺键骨架和侧链组成。各种蛋白质的都是由于氨基酸结合而来，都具有酰胺键，只是其峰位随着侧链分子不一样有微小移动^[7]。但是，蛋白质的功能其实是由侧链决定的，想要通过甄别其侧链进而识别蛋白质的功能，测量酰胺骨架的基团振动显然是不能做到的。这时候就需要通过测

量指纹信息来获得。如何排除声子的干扰,并且同时保持石墨烯等离激元电学可调的优势,进而对指纹区的探测就是本章研究所要解决的问题。

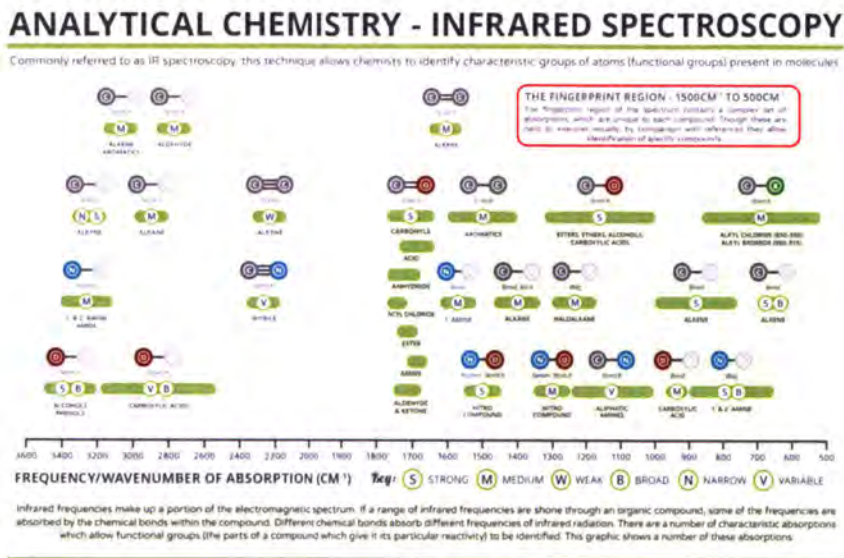


图 3.8 各种分子基团振动对应红外响应频率。来自网络: <http://www.compoundchem.com/>

Figure 3.8 Various molecular group vibrations correspond to infrared response frequencies.

3.3 实验设计与样品制备及表征

3.3.1 实验设计

实验目标首先是去掉指纹谱基底声子的干扰,因此所选用的基底材料应该是红外透明材料,可以考虑的范围首选是传统红外窗片材料诸如, NaCl, KBr, CsI, CsBr, CaF₂, MgF₂, BaF₂, LiF, AgBr, AgCl, ZnS, ZnSe, KRS-5, AMTIR1-6, Diamond 等等。其次要考虑石墨烯的电学调制性能,这就要求基底是绝缘材质并且能够制备成薄膜样品。再次,要考虑等离激元加工制备过程中会使用有机溶剂和水,也会使用一定温度烘烤,因此需要基底材料十分稳定,能够经受整套的加工流程。考虑上述各方面因素,结合文献调研的结果,我们使用 CaF₂ 作为介质层,采用本征硅作为基底。

为了保护介质基底,实验过程中先在二氧化硅基底上做好纳米条带,然后将器件整体转移至氟化钙基底。为了将石墨烯上电子束残留的 PMMA 去除更加干净,在器件转移完成以后采取还原气氛退火。另外,在退火过程中可以使得蒸镀的基底更加致密。

为了获得更好的石墨烯等离激元调制效果,并且获得氟化钙介质基底调控电压与石墨烯费米能的关系,在红外测试之前对器件的电学性质充分测量和分析。

选择 PEO 分子作为待测物质,因为在前一章的工作已经证实 PEO 薄膜具有很好的成膜性能,它在指纹区有很多红外活性的振动模式,这些模式也已经得到充分的证实和研究。

3.3.2 样品制备及表征

- (1) 石墨烯生长 (见章节 2.3.2.1);
- (2) 石墨烯转移 (见章节 2.3.2.2);

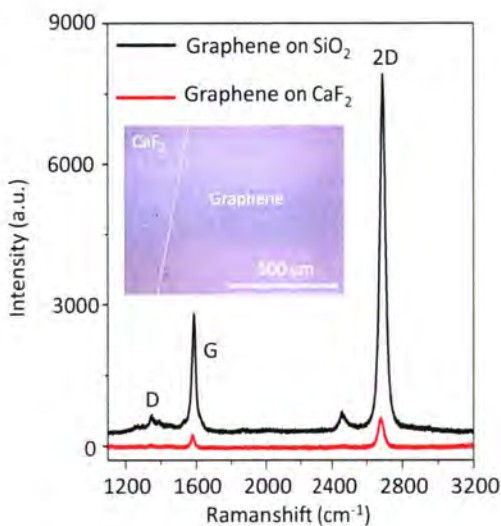


图 3.9 湿法转移石墨烯至氟化钙基底的光学照片和拉曼光谱。二氧化硅的拉曼光谱作为对比。

Figure 3.9 Raman spectra of monolayer graphene transferred on SiO_2 (black curve) and CaF_2 (red curve) substrates. Inset: Optical micrographs of the graphene sheet on CaF_2 .

(3) 器件制备

为了更好的保护 CaF_2 基底,不受器件制备过程中需要用到的有机物质(PMMA, 丙酮、乙醇等)的污染,我们首先在 SiO_2/Si 基底上制备出器件,实验方法参考见章节 2.3.2.3。然后将器件整体转移至 CaF_2 基底(见下文)。

(4) 氟化钙基底蒸镀

氟化钙介质基底采用电子束蒸镀的方法制备,为了保证蒸镀的基底致密,无裂纹。在蒸镀前,原料在惰性气体中 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 5 h。蒸镀的真空为 $\sim 10^{-6}$ Torr,蒸镀的速率

为 $0.2 \text{ \AA/s}$ 。样品在真空中隔夜冷却后取出。将基底在真空下快速退火以提高氟化钙的结晶性能。实验中，我们蒸镀了不同厚度的薄膜，经过电学，SEM 和 AFM 测试表明， $300 \sim 500 \text{ nm}$ 是优化的厚度。这个范围的厚度可以保证蒸镀的基底平整，无裂纹，且介电性良好。

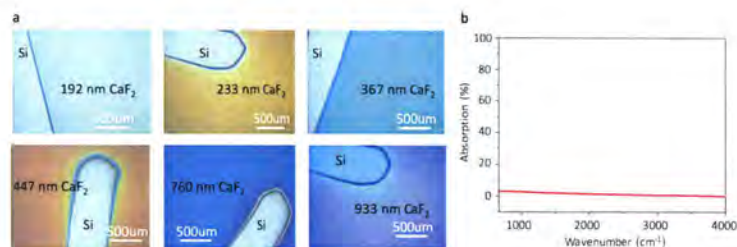


图 3.10 (a) 不同厚度的氟化钙基底的光学照片。(b) 300 nm 厚度 CaF_2 薄膜红外吸收光谱。

Figure 3.10 (a) Optical images of CaF_2 nano-film with different thickness prepared by electron beam vapour deposition. (b) Absorption spectrum of a 300 nm CaF_2 film on silicon.

(4) 器件转移

将之前制备在 SiO_2/Si 表面的器件旋涂 500 nm PMMA，四周贴上胶带固定，然后在浓度为 1 mol/L 的 NaOH 溶液中刻蚀 SiO_2 ，将 PMMA 保护的器件水中清洗干净后转移至乙醇溶液，然后转移至制备的 CaF_2/Si 基底，丙酮除去 PMMA，乙醇清洗后将器件在还原的 H_2 保护下 400 摄氏度退火 2.5 个小时，进一步除去石墨烯表面的杂质。



图 3.11 (a) 刻蚀 SiO_2 以后 PMMA 薄膜支持的器件。(b) 将(a)中的器件转移至氟化钙基底以后的光学照片。(c) 转移至氟化钙基底上石墨烯纳米条带的 SEM。

Figure 3.11 (a) PMMA film-supported devices after etching SiO_2 . (b) Optical photographs after transferring the device in (a) to CaF_2 substrate. (c) SEM of graphene nanoribbons on CaF_2 substrate.

(5) 器件表征（见章节 2.3.2.5）;

(6) 旋涂待测物 PEO

待测的 PEO 薄膜是用 1 g PEO 粉末（分子量 100000 ）溶解于 60 mL 甲醇溶液，超声 5 min ， 45°C 加热磁搅拌 6 h ， 8000 rpm 离心 30 min 。然后以 2000 rpm 旋涂于器件表面， 45°C 烘烤 20 min 除去多余的溶剂。

(7) 红外光谱测量 (见章节 2.3.2.6)。

3.4 实验结果与讨论

3.4.1 石墨烯等离激元分子指纹器件

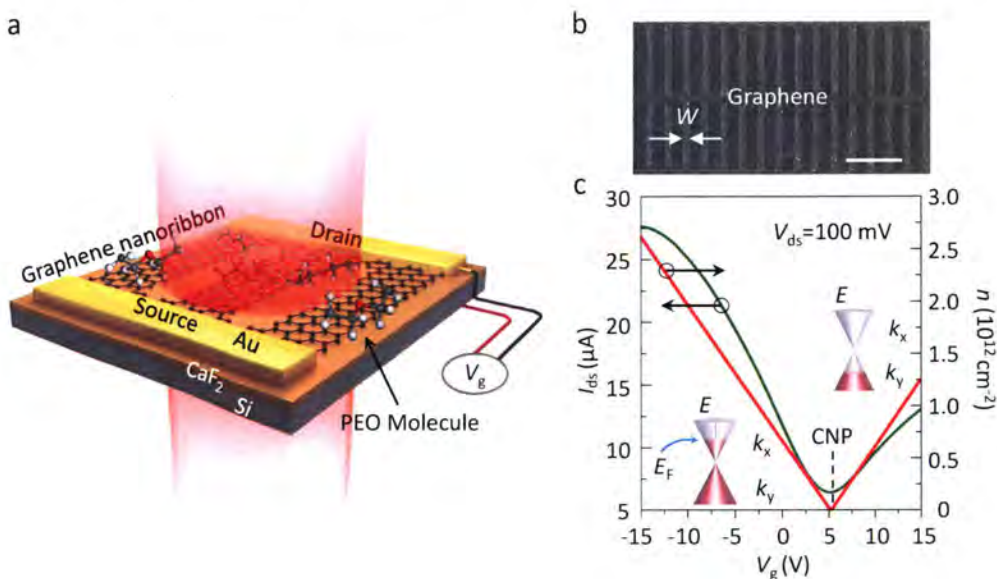


图 3.12 石墨烯等离激元的分子指纹红外吸收增强器件。(a) 器件的概念图。石墨烯纳米带结构制备在 300 nm 厚 CaF_2 介质基底上。入射 IR 光束 (柱状红色阴影) 激发的石墨烯等离激元共振。可以通过栅极电压 (V_g) 静电掺杂原位调谐离激元共振频率。(b) 石墨烯纳米条的扫描电子显微镜 (SEM) 图像。条带宽度 (W) 为 80 nm; 间隙与条带与的比例为 1: 3。图中比例尺为 1 微米。(c) 氟化钙电学调控石墨烯的转移特性曲线。虚线对应于电荷中性点标的栅极电压为 $V_{\text{CNP}}=5$ V。

Figure 3.12 Graphene plasmon enhanced molecular fingerprint sensor. (a) A schematic of the sensor. The graphene nanoribbon structure was designed on a CaF_2 dielectric substrate (300 nm thick). The graphene plasmon resonance excited by the incident IR beam (the red shaded pillar) can be tuned in situ by electrostatic doping through the gate voltage (V_g). (b) A scanning electron microscope (SEM) image of the graphene nanoribbon pattern. Ribbon width (W): 80 nm; width-to-pitch ratio: 1:3. Scale bar, 1 μm . (c) The transfer curve (green line) of our graphene/ CaF_2 fingerprint sensor. The gate voltage that corresponds to the charge neutral point (CNP, V_{CNP} , marked as dash line) is approximately 5 V.

基于石墨烯等离激元的分子指纹红外吸收增强器件的设计如图 (3.12 (a)) 所示。我们引入了可用于石墨烯等离激元电学调控的 300-nm CaF_2 电介质薄膜衬底^[33]。如图 (3.13 (a)) 所示, CaF_2 在中红外光谱范围中不显示任何活性声子模式, 并且在 675-

1500 cm^{-1} 的指纹区域中提供恒定背景信号。相比之下,传统的二氧化硅和六方氮化硼(h-BN)衬底在该光谱区域产生强声子相关的共振峰(图 3.13 (a))。这些声子可以与石墨烯等离激元强烈耦合,并大大减弱石墨烯等离激元场增强和静电调谐性能^[34-38]。此外,与块状 CaF_2 衬底和类金刚石碳衬底相比,我们的 CaF_2 纳米薄膜是高效石墨烯电掺杂的优异介电材料。为了有效激发等离激元,我们在 CaF_2/Si 衬底上制作了连续石墨烯纳米带阵列,并且配置用于电学调控的金电极。氟化钙纳米薄膜对石墨烯的电学调谐性能如图 3.13(c)所示,石墨烯载流子密度可以用相对较低的栅极电压($V_g = -15\text{ V}$)调整到 $2.6 \times 10^{12}\text{ cm}^{-2}$ 。这是因为一方面是由于氟化钙自身的静介电常数较高,另一方面也说明蒸镀的氟化钙基底比较致密。

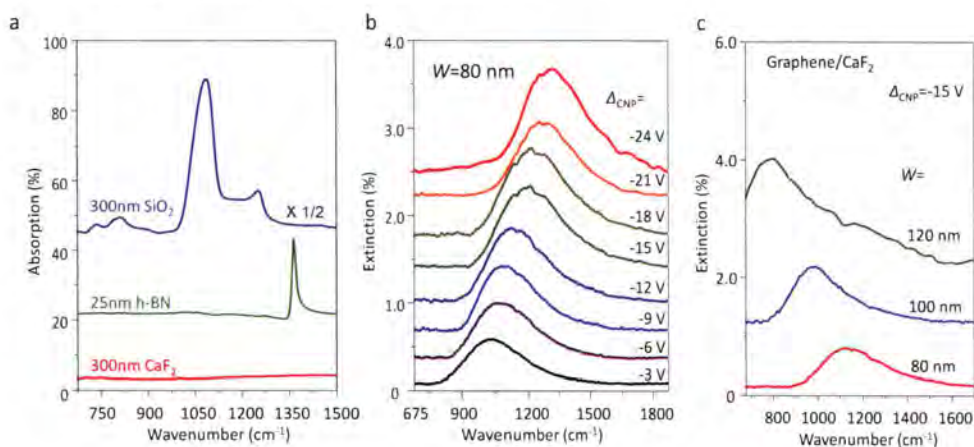


图 3.13 CaF_2 纳米薄膜基底的光学性质。(a) 比较各种石墨烯等离激元器件常用的介质基底(SiO_2 , h-BN 和 CaF_2) 的红外吸收光谱。(b) 通过 CaF_2 有效介质层栅极电压($\Delta_{\text{CNP}} = V_g - V_{\text{CNP}}$)调控指纹区的等离激元共振频率。图中红色阴影区域表示分子指纹区域。(c) 不同条带宽度的石墨烯的纳米条带在 CaF_2 基底上的等离激共振调制效果。

Figure 3.13 Optical properties of CaF_2 nanofilm substrate. (a) A comparison of the IR absorption spectra of various dielectric substrates (SiO_2 , h-BN, and CaF_2). (b) The broadband tunable intrinsic graphene plasmon in the graphene/ CaF_2 fingerprint sensor via the effective gate voltage ($\Delta_{\text{CNP}} = V_g - V_{\text{CNP}}$). The red shaded region indicates the molecular fingerprint region. (c) The broadband tunable intrinsic graphene plasmon in the graphene/ CaF_2 fingerprint sensor via different ribbon width.

使用远场傅里叶变换红外显微红外该光谱仪 (FTIR) 来表征石墨烯纳米条带的等离激元响应。图 3.13(b)显示了在不同费米能级下, 80 nm 条带宽度的石墨烯纳米带阵列的消光谱。如图所示, 我们的石墨烯/ CaF_2 器件的消光光谱中只有单一的主峰, 而石墨烯/ SiO_2 或者 BN/ SiO_2 器件由于等离激元和声子的耦合而被劈裂为多峰^[34-37]。这

表明石墨烯等离激元固有的优异共振性质在我们的石墨烯/ CaF_2 器件中得以保留, 不受基底声子的干扰。通过 $\sim 21\text{ V}$ 的栅极电压变化, 可以在 $900\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ 区域内有效调节等离激元共振峰频率。我们还可以使用不同条带宽度的石墨烯纳米条带使得器件的等离激元的响应频率覆盖更短和更长的波长区域 (图 3.13(c))。

3.4.2 高灵敏度分子指纹探测

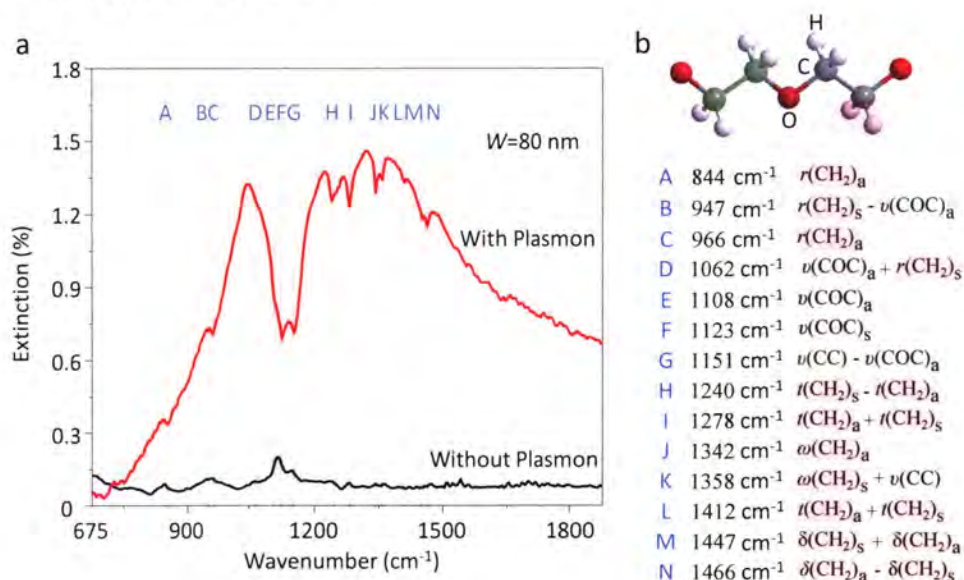


图 3.14 高灵敏度的分子振动指纹检测。(a) 8 nm 的 PEO 膜在等离激元增强作用下 (红色曲线) 和没有增强作用下 (黑色曲线) 的红外吸收强度对比。石墨烯的相应的费米能级约为 0.2 eV。红色垂直线代表各种 PEO 分子振动模式的峰位。(b) PEO 分子在指纹区中振动模式列表及其在图(a) 中对应的峰位标定。分子结构图中的绿色, 蓝色和红色阴影分别代表 C-C, C-O-C 和亚甲基。前缀 r, ν , ω 和 t 分别表示摇摆, 拉伸, 摇摆和扭曲模式。后缀 s 和 a 分别表示相对于垂直于螺旋轴并穿过氧原子或 C-C 键中心的二重轴的对称和反对称模式。符号+和-分布表示耦合坐标中势能分布的相位关系。

Figure 3.14 Highly sensitive detection of molecular vibrational fingerprints. (a) A comparison of the sensing results for an 8-nm-thick PEO film with (red curve) and without (black curve) graphene plasmon enhancement. The corresponding Fermi level is approximately 0.2 eV. The red vertical lines indicate various PEO molecular vibrational modes. (b) The list of PEO vibrational modes in the molecular fingerprint region and their positions in (a). The green, blue and red backgrounds represent the C-C, C-O-C, and methylene groups, respectively. The prefixes r, ν , ω and t indicate rocking, stretching, wagging and twisting modes, respectively. The suffixes s and a imply symmetric and anti-symmetric modes, respectively, with respect to the two-fold axis perpendicular to the helix axis and passing through the

oxygen atom or center of the C-C bond. The + and - signs denote the phase relationship for the potential energy distribution of the coupled coordinates.

为了证明我们的分子指纹传感器的优异性能，我们使用了超薄（厚度 8 nm）聚环氧乙烷（PEO）薄膜作为检测物质。因为 PEO 薄膜的红外光谱已被充分研究，能够在指纹谱中清晰指明其有十四种红外活性的分子振动式^[39]。PEO 薄膜的原始吸收光谱（没有石墨烯等离子体激元增强）如图 3.14(a)中的黑色曲线所示，分子振动吸收很弱，小于 0.02%。因而大多数吸收峰不能与背景噪音信号区分开来。这是由于在指纹光谱区间，红外光与纳米薄膜相互作用很弱造成的。与没有等离激元增强的原始结果形成鲜明对比，覆盖在石墨烯纳米带阵列上的相同 PEO 膜的消光谱（图 3.14(a)中的红色曲线）表现出明显增强效果。图中 PEO 薄膜的红外吸收峰依次对应等离激元共振吸收光谱的凹陷位置。这些凹陷可以归属于 PEO 分子的十四个分子指纹^[39]，对应于各种摇摆，拉伸，摆动和扭曲的分子振动模式（图 3.14(b)）。当石墨烯等离激元共振和分子振动模式的以相反的相位关系相互作用时，表现为相消干涉，因此我们在消光谱线上获得凹陷的峰形，这种现象通常也被称为电磁诱导透明。这些模式与之前文献报道的较厚的 PEO 膜上测量的红外吸收结果一致，也与我们实验中测量的 PEO 薄膜的吸收光谱一致（图 3.15）。

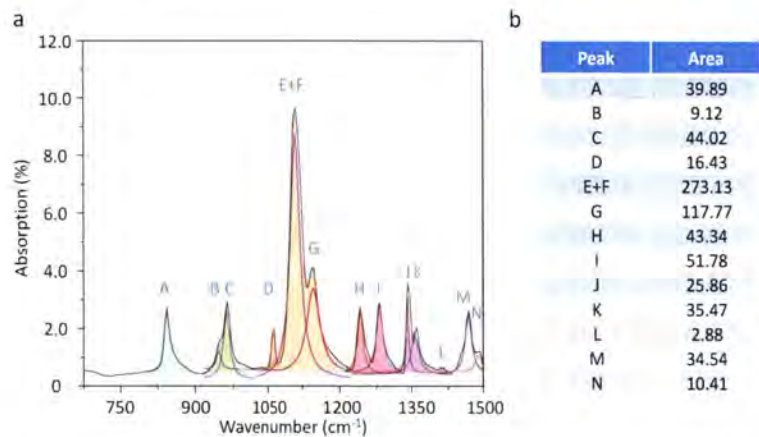


图 3.15 (a)~430 nm 厚的 PEO 膜的吸收光谱。洛伦兹线形用于拟合 PEO 分子的红外吸收峰。不同颜色的阴影区域表示拟合峰面积的叠加。(b)图(a)中的每种振动模式吸收峰的积分面积。

Figure 3.15 (a) Absorption spectrum of a ~430 nm thick PEO film. The Lorentz line shapes (the thin solid curves) are used to fit the IR absorption peaks of PEO molecules. The shaded areas with different colors indicate the superposition of the fitted peak areas. (b) Peak area of each vibrational modes indicated in (a).

图 3.15 所示, 靠近石墨烯等离激元共振频率的振动模式的红外吸收增强信号要大于分布在远离等离激元共振峰位的振动模式。例如, 位于 1123 cm^{-1} 的 F 模式 (原始聚合物光谱中最强的峰值, 对应于 PEO 分子的 C-O-C 基团的反对称伸缩模式) 的强度 (由峰面积定义) 已增加 10 倍以上, 这仅是 PEO 膜在所有检测区域 ($0.2 \times 0.1\text{ mm}^2$) 上的平均增强。考虑到石墨烯纳米结构的填充比为 1: 3, 并且等离激元激元场增强几乎完全集中在条带带边缘处^[36, 40-42], 因此石墨烯纳米条带有效增强结果应该更大。

3.4.3 频率选择性分子指纹增强

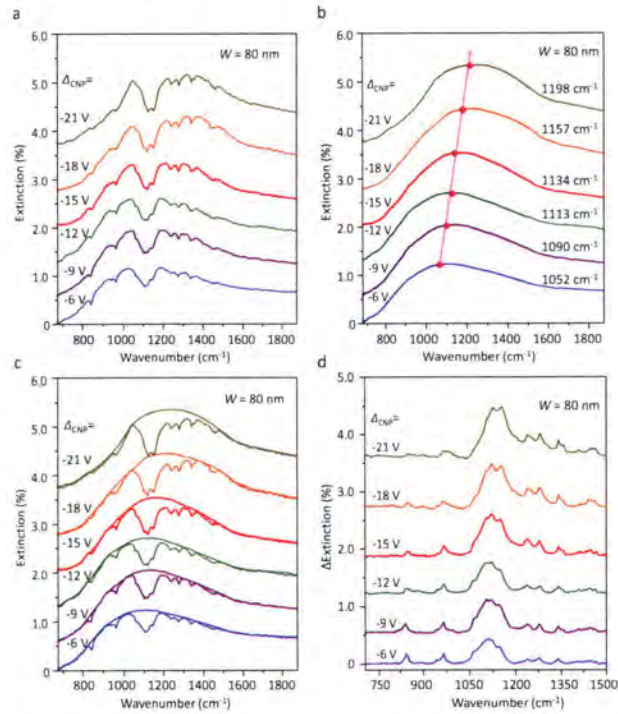


图 3.16 (a) 不同 ΔC_{NP} 下旋涂 8 nm PEO 膜的相同石墨烯纳米带阵列的消光谱。(b) 拟合不同 ΔC_{NP} 下, 石墨烯纳米带阵列本征的消光谱。红色斑点代表等离子体共振峰。(c) 对比等离激元本征消光谱线和与分子耦合以后的消光谱线。(d) 由图(b)中消光谱线减去图(a)中消光谱线以后, 提取的 PEO 振动模式的吸收特征谱线。

Figure 3.16 (a) Extinction spectra of the same graphene nanoribbon array coated with an 8-nm PEO film at varied ΔC_{NP} ; (b) Fitted features of graphene plasmon without coupling with phonons using the lineshapes derived from the pristine plasmonic resonance peaks. The red spots represent the plasmon resonance peaks; (c) Comparison between (a) and (b); (d) Extracted absorption feature of PEO vibrational modes after plasmonic enhancement.

石墨烯等离激元宽带电学可调性使得我们的分子指纹传感器提供了独特的频率选择性增强。简单而言,可以调控石墨烯等离激元的共振频率靠近需要检测的目标频率处的分子振动模式。此时,目标模式的增强倍数会高于其他振动模式,从而与他们相区别开来,进行选择性的探测。可以预见,这种方式对于毒品和爆炸物的筛选会十分有利。

如图 3.16(a, b)所示,将 Δ_{CNP} 从 -6 V 改变到 -21 V,可以将石墨烯等离子体共振频率从 1052 连续调谐到 1198 cm^{-1} 。此时,振动模式 A 和 B 的信号强度逐渐降低,这是因为石墨烯等离子体共振频率慢慢远离他们的振动峰位。与之相反,由于石墨烯等离子体共振频率调控至 H, I, J 和 K 模式的振动频率,这些模式的信号强度随着 Δ_{CNP} 的降低而迅速增加。为了进一步定量研究这种频率选择的调控关系,我们拟合了 PEO 分子的十四种振动模式,并提取其峰面积作为强度指标。我们的实验的消光谱来源于石墨烯等离子体激元与 PEO 分子振动模式耦合的结果(Ex^{PM} , 图 3.16(a))。因此,我们可以通过拟合出原始等离激元的谱线(Ex^{P} , 图 3.16(b)),然后减去实验测得耦合消光谱线(图 3.16(c)),从而得到耦合增强以后分子吸收光谱($\text{Ex}^{\text{M}} = \text{Ex}^{\text{P}} - \text{Ex}^{\text{PM}}$, 图 3.16(d))^[43, 44]。然后,我们将计算的分子增强光谱中对应的分子振动模式的吸收峰使用洛伦兹拟合求得其强度。

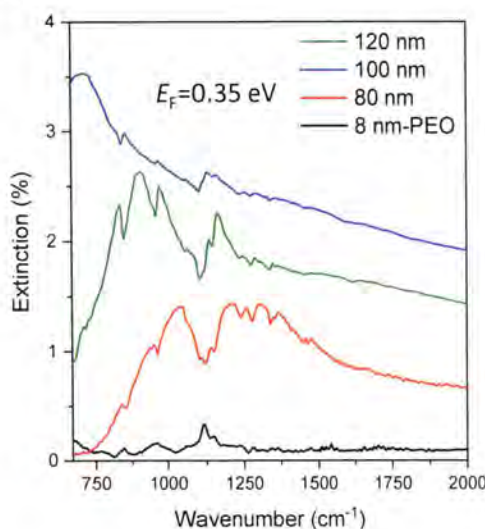


图 3.17 旋涂 8 nm PEO 膜的不同石墨烯纳米带宽度 (80, 100, 120 nm) 但相同费米能级 ($E_{\text{F}}=0.35$ eV) 的消光谱。

Figure 3.17 Extinction spectra of graphene nanoribbon arrays of different width after coating with 8 nm PEO film on CaF_2 substrate.

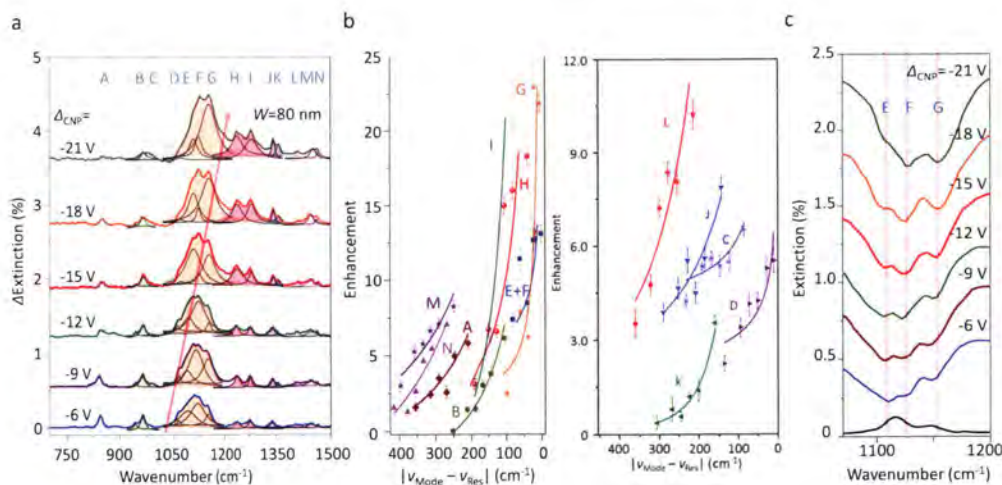


图 3.18 高度选择性的分子振动指纹探测。(a) 在不同栅极电压调制下，从石墨烯等离子体共振峰的消光谱中提取的 PEO 分子的特征谱线。红色箭头指示等离子体激元峰频率的变化范围。洛伦兹线用于拟合由 PEO 分子的不同振动模式。不同颜色的阴影区域表示曲线拟合峰的面积叠加。(b) 分子振动模式的峰位 (ν_{Mode}) 与石墨烯等离激元的峰位 (ν_{Res}) 之差与增强因子的变化关系。图中的误差线是大量测量结果的标准偏差。(c) 在 1045-1200 cm^{-1} 范围内具有和不具有等离激元增强的 PEO 超薄膜的消光谱的放大图。没有等离子体增强的 8 nm PEO 膜的原始红外吸收光谱在底部显示为黑线。垂直线表示模式 E、F 和 G 的频率位置。

Figure 3.18 Highly selective detection of molecular vibrational fingerprints. (a) The plasmon-induced vibrational mode response of the PEO molecules extracted from the extinction spectra of the graphene plasmonic resonance peak at different effective gate voltages. The change of the center frequency of each plasmon peaks is indicated by the red arrow. The Lorentz line shapes (the thin solid curves) are used to fit the peaks induced by different vibrational modes of PEO molecules. The shaded areas with different colors indicate the superposition of the fitted peak areas. (b) The enhancement factor of typical vibrational modes as a function of the distance between the mode (ν_{Mode}) and graphene plasmon resonance peak (ν_{Res}). The error bars in the plots are standard deviation from large numbers of measurements. (c) Enlarged extinction spectra for the PEO ultra-thin films with and without plasmon enhancement in the range 1045-1200 cm^{-1} . The pristine IR absorption spectrum of the 8-nm PEO film without plasmon enhancement is shown as the black line at the bottom. The vertical lines indicate the positions of modes E, F and G.

除了使用电压调制以外，改变不同的条带宽度也可以获得优异的调制效果。如图 3.17 所示，随着条带宽度的减小，等离激元的共振频率蓝移逐渐靠近 PEO 分子的指纹吸收峰位。与等离激元越接近的峰位，耦合效应明显增强，与上面讨论改变费米能级有类似的频率选择探测效果。当费米能级改变的时候，等离激元除了频率移动以外，其强度也会随着费米能级的增加而增加。因为，更多的载流子参与等离激元的谐振效

应。消光强度的增加直接对应电场增强,因此在相同的频率差的情况下,费米能级越高增强效应越明显。对于不同的条带宽度,在相同的费米能级下,随着条带宽度的减小,等离子体实验测量的消光强度降低。这是因为更窄的条带宽度中由于微加工在其边缘引入的缺陷增加,从而对等离子体的散射增强,降低其强度^[36]。因此,为了获得更好的探测效果,应该尽可能使用更宽的条带,更高的费米能级和调控等离子体共振频率与分子指纹振动频率保持一致。

图 3.18(a)中,不同振动模式随着等离子体的调制的变化效果更加明显。提取出的分子特征吸收峰的强度与实验测量的 PEO 的红外吸收的大小作对比,从而求得实验测量的增强因子(图 3.18(b))。在计算中,假定 PEO 分子薄膜的变化不会改变其不同吸收峰的强度之比。图 3.18(b)中显示了 PEO 分子 14 个特征吸收峰的增强因子随着等离子体共振频率与对应的分子振动峰位的频率(Δf)差的变化关系。其中,散点代表实验数据,曲线是拟合数据。所有的振动模式都符合分子信号增强(ΔI)与频率差(Δf)呈现倒数关系, $\Delta I \sim 1/\Delta f$ ^[31]。该结果表明,电可调石墨烯等离子体激元可以通过将等离子体共振频率与分子振动频率不断接近,选择性地增强该振动模式。例如,通过调谐石墨烯等离子体频率,将模式 G(在 1151 cm^{-1} 处,归属于 C-C 的对称伸缩和 PEO 分子中的 C-O-C 基团的反对称伸缩之间的共同作用)的整体增强因子可以从 2.5 调整到 23。

此外,实验中还发现一个特殊的现象:原始光谱中 PEO 在 1120 cm^{-1} 附近只有两个振动模式,但是在等离子体谱线中我们却测量到了三个峰(图 3.18(c))。在之前的报道中,使用偏振光测量的 PEO 晶体的红外光谱发现,E 峰和 F 峰属于同一振动模式的不同振动方向的响应^[45]。通过电调节石墨烯等离子体共振频率可以很好地控制模式 E 和 F 的峰强相对关系。与只能通过改变尺寸来调控的贵金属表面等离子体激元相比,具有电学调谐性的石墨烯等离子体激元具有频率选择性增强的功能,这有助于促进复杂分子化合物结构的识别。

3.4.4 探测不同方向的振动模式

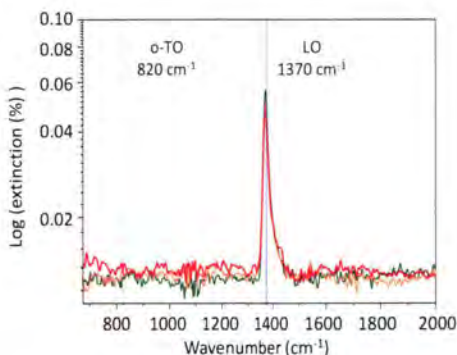


图 3.19 典型单层 h-BN 样品的红外吸收光谱（三条谱线来自测量的三个样品）。图中 $\sim 820\text{ cm}^{-1}$ 处的横向光学声子模式难以被传统红外光谱仪所检测到。

Figure 3.19 Absorption spectra of three typical monolayer h-BN samples. The transverse optical phonon mode at $\sim 820\text{ cm}^{-1}$ (o-TO) can not be detected.

为了进一步验证 E 峰和 F 峰是否来源于不同振动方向的模式的响应。我们选择了既有面内又有面外的单原子层 h-BN 作为探测物，用以验证我们的分子指纹传感器可以同时感知平面内和平面外的振动模式。对于 h-BN 中的面外模式（也称为 ZO 模式），传统的傅里叶红外光谱仪是难以测量的（图 3.19），因为激发光垂直入射至 BN 面内，平行于面外模式因而难以获得激发^[46]。

图 3.20(a)显示了 h-BN 单层的原始红外光谱和等离子体增强后的红外光谱。h-BN 单层原始谱线仅在约 1370 cm^{-1} 处具有面内结构振动模式的响应，而在约 820 cm^{-1} 处的面外结构振动模式没有响应。然而，在石墨烯等离子体激元与面外模式耦合以后，h-BN 中的平面外和平面内振动模式都可以清楚地检测到（图中垂直线标注的凹陷）。随着电压的调控，面内模式的增强效果更加明显。图 3.19(b)中模拟的结果与实验结果十分符合，进一步验证了等离子体激元可以增强不同方向的振动模式。如图 3.19(c)所示，展示了石墨烯等离子体增强平面内和平面外振动模式的电磁耦合机理。如图所示，石墨烯等离子体激元的电场可以沿着 x 和 z 两个方向，并且其场增强在各个方向比较一致。因此，我们可以在等离子体传感器中检测到平面内和平面外的分子振动模式。关于平面外模式和石墨烯等离子体之间的耦合机制的理论解释也可以使用经典电磁耦合理论给出（详见已经发表文献^[6, 37]）。这种同时探测多方向的振动模式的独特性质

为探测分子构型的复杂变化（例如蛋白质折叠或界面处的分子结晶）提供一种可能的新方法。

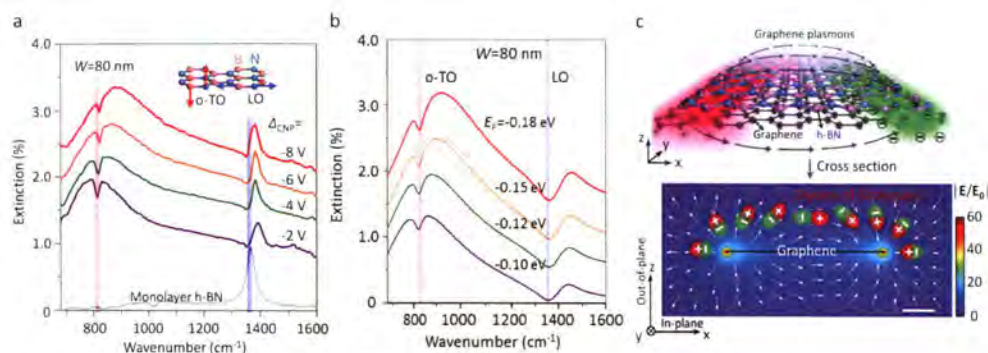


图 3.20 同时探测面内和面外的振动指纹。(a) 将单层 h-BN 覆盖在石墨烯等离激元传感器表面后的消光谱（彩色线）。灰线代表使用传统方法测量的 h-BN 消光谱。垂直线表示单层 h-BN 的光学声子模式的频率位置。插图：h-BN 中的平面外（在大约 820 cm^{-1} 横向光学声子模式，o-TO）和平面内（在大约 1370 cm^{-1} 纵向光学声子模式，LO）模式。(b) 对应实验设计的模拟结果。(c) 石墨烯等离激元的电场与单层 h-BN 晶格振动（声子）之间相互作用的示意图。上图中的红色和绿色表示某一瞬间，石墨烯等离激元正负电荷分布。黑色箭头代表石墨烯等离激元的电场谐振。下图中显示了从有限元电磁模拟获得石墨烯纳米带（ $E_F = 0.3\text{ eV}$ ，条带宽度 100 nm ）的电场强度分布侧视图。白色箭头表示石墨烯等离激元电场分布的方向，分子振动对等离激元电场的响应用偶极子模型来表示。右下角测色柱状对应空间中石墨烯等离激元的电场增强，其中 E_0 表示入射光的电场强度。图中比例尺 20 nm 。

Figure 3.20 Simultaneous detection of in-plane and out-of-plane vibrational fingerprints. (a) The extinction spectra (colored lines) of the graphene plasmon sensor covered with an h-BN monolayer. The IR extinction spectrum (grey line) of monolayer BN is obtained with incident light normal to the h-BN basal plane. The vertical lines indicate the positions of the optical phonon modes of h-BN monolayer. Inset: the out-of-plane (the transverse optical phonon mode at approximately 820 cm^{-1} , o-TO) and in-plane (the longitudinal optical phonon mode at approximately 1370 cm^{-1} , LO) modes in h-BN. (b) Simulation results correspond to the experimental design. (c) A schematic diagram of the interaction between the electric field of the graphene plasmon and monolayer h-BN structure vibrations. The red and green colors in the upper figure indicate the snapshot of positive and negative charge distribution of graphene plasmon. The black arrows represent graphene plasmon. The lower part shows the side view of the electric field intensity distribution calculated from 100 nm wide graphene nanoribbons with $E_F = 0.3\text{ eV}$, obtained from a finite element electromagnetic simulation. White arrows indicate the relative direction of the distribution of electric field of graphene plasmon and the response of molecular vibrations to the plasmonic electric field is illustrated by dipoles. The color bar indicates the field confinement of graphene plasmon, while E_0 is the electric field intensity of incident light. Scale bar, 20 nm .

3.4.5 亚单层聚合物分子的检测

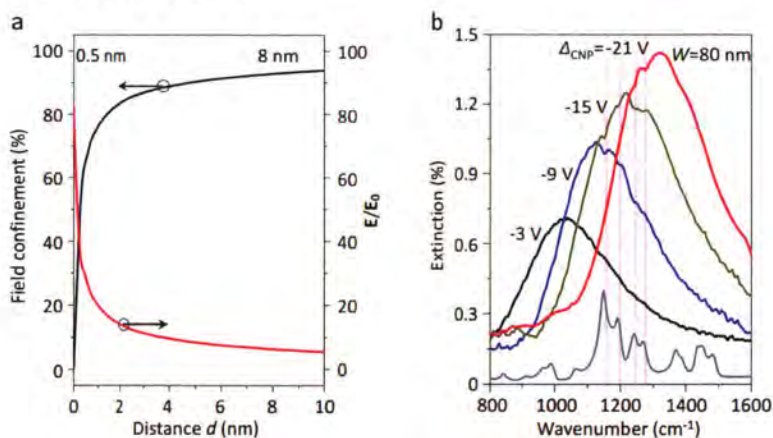


图 3.21 亚单层聚合物分子检测。(a) 等离激元场束缚和电场强度与原理石墨烯纳米条带边缘距离 d 的变化关系。阴影区域分别对应于 d 小于 0.5 nm 和 8 nm 的范围。 E_0 是入射光的电场强度。(b) 不同有效栅极电压下, 识别的亚单层残留 PMMA 聚合物分子振动指纹消光光谱。图中灰色曲线是 300 nm PMMA 膜的吸收光谱用以辨认 PMMA 的四个强振动指纹。

Figure 3.21 Sub-monolayer polymer molecules detection. (a) Near-field intensity confinement and near-field enhancement as a function of the distance d from the graphene nanoribbons. The shaded regions correspond to d less than 0.5 nm and 8 nm, respectively. E_0 is the electric field intensity of incident light. (b) The sub-monolayer residual PMMA polymer extinction spectra for molecular vibrational fingerprinting at different effective gate voltages. An absorption spectrum of a 300-nm PMMA film is provided to indicate the PMMA vibrational fingerprint modes. Vertical lines indicate four strong vibrational fingerprints of PMMA.

从理论上而言, 石墨烯等离激元相比金属等离激元具有更高的局域场束缚, 这种高局域场直接对应更强的分子相互作用。为了探究石墨烯等离激元探测极限分子数目, 我们首先根据理论计算了随着空间距离 d 的变化石墨烯等离激元的场强衰减情况。计算结果显示, 随着远离条带的方向, 石墨烯等离激元的场强剧烈衰减 (图 3.20(a) 中红色曲线)。~65% 的等离子体激元电场强度都束缚在离石墨烯表面 0.5 nm 的间隙内 (图 3.20(a) 中黑色曲线), 这表明其有可能用于厚度小至 0.5 nm 的痕量物质分析。接下来我们使用器件制备过程中石墨烯上残留的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 聚合物作为探测物, 进一步从实验上验证探测极限。通常, PMMA 单层厚度约为 4 nm。但从 SEM (3.11(c) 和图 3.12(b)) 的表征结果来看, 这些杂质的残留很少, 是不连续的亚单层膜, 最大厚度小于 1.5 nm。由于其含量极低, 传统的红外光谱仪已经不能检测到其分子振动的信号。在不同栅极电压下, 我们的分子指纹传感器上探测的残余 PMMA 与等离

激元耦合的消光谱如图 3.20(b)所示。图中 1151, 1192, 1244 和 1269 cm^{-1} 处的 PMMA 振动指纹模式可以在信号更强的谱线中识别。当分子的指纹峰与等离激元的共振频率差别较大时（例如，当 $\Delta\text{CNP}=-3\text{ V}$ 时），在耦合的消光谱中也难以识别。但是，基于石墨烯等离激元优异的调控性能，我们可以在改变电压逐渐将共振频率靠近分子指纹谱并且增加其谐振强度，以此使得这些亚单分子厚度的残留 PMMA 指纹峰得以现形，对应图中 ΔCNP 为 -9 V 和 -15 V 的那些谱线。这些结果清楚地表明，我们的分子指纹传感器即使对于亚单层分子检测也具有高度敏感性。

3.4.6 对比 SiO_2 基底的红外指纹增强探测

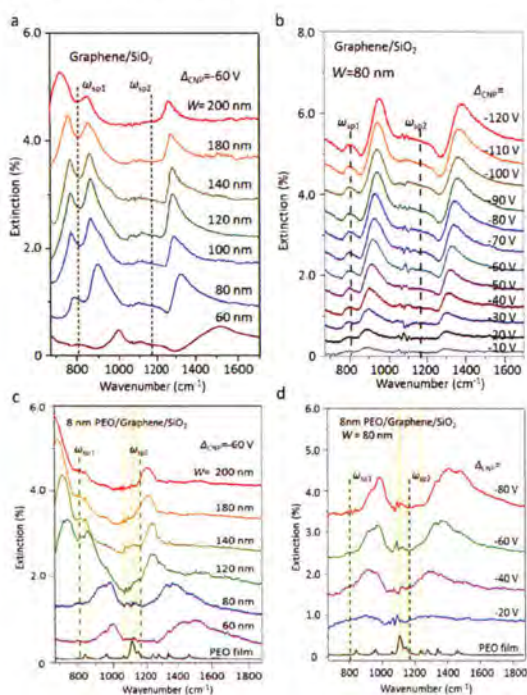


图 3.22 在 SiO_2 衬底上，石墨烯纳米带阵列在旋涂 8 nm 厚度 PEO 薄膜之前(a, b)和之后(c, d)的消光谱。 SiO_2 衬底上的石墨烯等离激元的杂化峰与分子振动耦合的电磁诱导透明耦合效应很弱(c, d)。这是因为石墨烯等离激元和衬底声子之间的强耦合束缚了石墨烯等离激元和衬底之间的电磁能量，并且导致石墨烯表面上只有较低的近场增强。

Figure 3.22 Extinction spectra of graphene nanoribbon arrays before (a, b) and after (c, d) coating with 8 nm PEO film on SiO_2 substrate. The phonon-induced transparency in the hybrid peaks of graphene plasmon on the SiO_2 substrate (c, d) are very weak. It is because that the strong coupling between the graphene plasmons and substrate phonons confines the electromagnetic energy between the graphene and substrate and results in very low near-field enhancement on the top graphene surface for sensor applications.

如图所示, 强等离激元-声子耦合感应电磁场在等离激元与声子重叠的波段相互抵消, 并将宽等离元共振峰划分成三个分开的尖峰。这些被劈裂以后的峰甚至不能覆盖指纹区域的一半 (红色阴影)。无论改变条带带宽度还是费米能级, 石墨烯等离激元始终不能跨越声子吸收的频率 (图 3.21(a)和(b))。在旋涂相同的 8 nm PEO 薄膜作为检测物后, 可以看出 SiO₂ 衬底上石墨烯等离子体的杂化峰的能够增强 PEO 分子的振动模式强度十分有限, 表现在谱线上的凹陷非常弱。

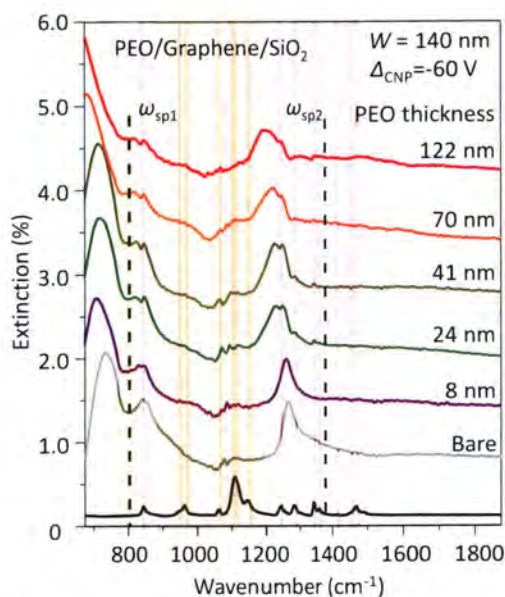


图 3.23 宽度为 140 nm 的石墨烯纳米带阵列在 SiO₂ 衬底上涂覆不同厚度的 PEO 膜后的消光光谱。SiO₂ 衬底上石墨烯等离激元的杂化峰与 PEO 的分子振动的耦合效应非常弱。特别是在黄色阴影区域 (受 SiO₂ 声子能量覆盖), 分析物几乎没有增强信号的迹象。即使 PEO 膜的厚度增加, 增强信号 (即杂化峰中电磁诱导透明效应的深度) 也没有变得更强。

Figure 3.23 Extinction spectra of the graphene nanoribbon arrays after coating with different thickness of PEO film on SiO₂ substrate. As shown, the phonon-induced transparency of PEO in the hybrid peaks of graphene plasmon on SiO₂ substrate are very weak. Especially in the yellow shadow regions, there are barely signs of enhancement signal for analyte. Even the thickness of PEO film increased, the enhancement signal, that is the depth of the phonon-induced transparency in the hybrid peaks, did not become stronger. The vibrational modes of PEO in the fingerprint region are indicated by red vertical lines. The two SO phonons of SiO₂ are indicated by vertical dashed lines. Yellow shadow regions marks the anticrossing regions of the hybrid peaks resulting from plasmon-phonon coupling.

值得一提的是, 即使我们不断增加 PEO 分子的厚度至 100 nm 以上, 等离激-声子耦合杂化模式与分子振动的耦合效果也十分有限 (图 3.22)。这是因为石墨烯等离

激元和衬底声子之间的强耦合限制了石墨烯和衬底之间的电磁能量,并且导致石墨烯表面上用于探测分子的近场增强局域电场非常低。特别是在等离激元-声子耦合产生的杂交峰的交叉区域(图中黄色阴影区域),甚至没有用于分析物的增强信号。对比结果进一步充分证明我们的 CaF_2 基底上的等离激元因未受到基底声子干扰,可以调节石墨烯等离子体共振频率以覆盖整个指纹区域,并且可以增强和检测指纹区域中分析物 8 nm PEO 膜的所有振动模式。

3.4.7 器件的重复使用性

我们还测试了我们的等离子体传感器的可重用性,这表明我们的石墨烯器件可重复使用并且坚固耐用。

我们将测试以后的器件使用丙酮清洗掉 PEO 检测物质以后,再使用还原气氛退货,进一步出去残留杂质。重新测试器件发现,等离激元的共振消光谱线与为参与测试之几乎一致,比昂没有收到影响。再次旋涂 PEO 进行检测,发现依然体现优异的增强效果,与之前的探测结果保持一致。以上步骤重复 4 次以上,器件功能保持完好。在 4 个星期以后测试,器件的性能也几乎没有下降,这表明我们的设备确实具有良好的重复使用性能。

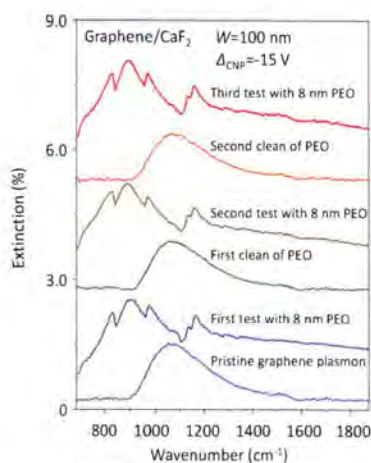


图 3.24 石墨烯/ CaF_2 红外指纹探测器件的重复使用性能 当 8 nm PEO 被去掉后,石墨烯/ CaF_2 等离子体激元传感器保持其性质并具有相同检测分析物的能力。几个周期后,传感器几乎没有性能下降。这表明我们的器件确实可以重复使用。

Figure 3.24 The recycling of our graphene/ CaF_2 sensors. When the 8 nm PEO was washed away, the graphene/ CaF_2 plasmonic sensor maintained its property and had the same ability to detect the analyte. After several cycles, there is nearly no performance degradation for the sensors. It shows that our device indeed can be used repeatedly.

3.5 本章小结

我们展示了基于 CaF_2 纳米薄膜的石墨烯等离激元器件不会受到基底声子的干扰同时能够保持其电学可调的优势。我们使用电学原位扣除背景的测量方法在器件上实现了首次实现了指纹区电学可调的红外增强, 可以将 8 nm 的 PEO 薄膜振动红外信号强到 20 倍以上。这种红外增强分子探测器件进一步被证实可以检测分子中的结构振动模式(平面内和平面外结构振动), 这是传统中红外吸收光谱仪无法实现的。由于石墨烯等离激元具有优异的电学可调性质, 因此在探测分子过程中可以实现频率选择增强不同的模式。我们还进一步证实, 石墨烯等离激元的探测极限可以达到不足一个单分子层的分子含量。基于这些优异的性质, 石墨烯等离激元将来可以在毒品检测, 化合物分析以及生物、气体探测等领域发挥作用。

参考文献

- [1] Eichler D, Livio M, Piran T, et al. Nucleosynthesis, Neutrino Bursts and Γ -Rays from Coalescing Neutron Stars [J]. *Nature*, 1989, 340(6229): 126.
- [2] Eisenberger P, Platzman P. Compton Scattering of X Rays from Bound Electrons [J]. *Phys Rev A*, 1970, 2(2): 415.
- [3] Hubin-Franskin M-J, Delwiche J, Giuliani A, et al. Electronic Excitation and Optical Cross Sections of Methylamine and Ethylamine in The UV Spectral Region [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2002, 116(21): 9261-9268.
- [4] Stuart B. *Infrared Spectroscopy* [M]. Wiley Online Library, 2005.
- [5] Liu K, Brown M, Saykally R. Terahertz Laser Vibration-Rotation Tunneling Spectroscopy and Dipole Moment of A Cage Form of The Water Hexamer [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1997, 101(48): 8995-9010.
- [6] Hu H, Yang X, Zhai F, et al. Far-Field Nanoscale Infrared Spectroscopy of Vibrational Fingerprints of Molecules with Graphene Plasmons [J]. *Nat Commun*, 2016, 7, 123345.
- [7] Polfer N C, Paizs B, Snoek L C, et al. Infrared Fingerprint Spectroscopy and Theoretical Studies of Potassium Ion Tagged Amino Acids and Peptides in The Gas Phase [J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(23): 8571-8579.
- [8] Sommer A J, Tisinger L G, Marcott C, et al. Attenuated Total Internal Reflection Infrared Mapping Microspectroscopy Using An Imaging Microscope [J]. *Appl Spectrosc*, 2001, 55(3): 252-256.
- [9] Fahrenfort J, Visser W. on The Determination of Optical Constants in The Infrared by Attenuated Total Reflection [J]. *Spectrochim Acta*, 1962, 18(9): 1103-1116.
- [10] Amenabar I, Poly S, Nuansing W, et al. Structural Analysis and Mapping of Individual Protein Complexes by Infrared Nanospectroscopy [J]. *Nature Communications*, 2013, 4, 2890.
- [11] Huth F, Schnell M, Wittborn J, et al. Infrared-Spectroscopic Nanoimaging with A Thermal Source [J]. *Nature Materials*, 2011, 10(5): 352-356.
- [12] Aroca R F, Ross D J, Domingo C. Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy [J]. *Appl Spectrosc*, 2004, 58(11): 324-328.
- [13] Huck C, Neubrech F, Vogt J, et al. Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy Using Nanometer-Sized Gaps [J]. *Acs Nano*, 2014, 8(5): 4908-4914.
- [14] Neubrech F, Huck C, Weber K, et al. Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy Using Resonant Nanoantennas [J]. *Chem Rev*, 2017, 117(7): 5110-5118.
- [15] Hartstein A, Kirtley J, Tsang J. Enhancement of The Infrared Absorption from Molecular Monolayers with Thin Metal Overlayers [J]. *Phys Rev Lett*, 1980, 45(3): 201.
- [16] Neubrech F, Pucci A, Cornelius T W, et al. Resonant Plasmonic and Vibrational Coupling in A Tailored Nanoantenna for Infrared Detection [J]. *Phys Rev Lett*, 2008, 101(15): 157403.
- [17] Law S, Yu L, Rosenberg A, et al. all-Semiconductor Plasmonic Nanoantennas for Infrared Sensing [J]. *Nano Lett*, 2013, 13(9): 4569-4574.

- [18] Kühner L, Hentschel M, Zschieschang U, et al. Nanoantenna-Enhanced Infrared Spectroscopic Chemical Imaging [J]. *Acs Sensors*, 2017, 2(5): 655-662.
- [19] Huck C, Neubrech F, Vogt J, et al. Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy Using Nanometer-Sized Gaps [J]. *Acs Nano*, 2014, 8(5): 4908-4914.
- [20] Quirk A, Lardner M J, Tun Z, et al. Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy and Neutron Reflectivity Studies of Ubiquinone in Hybrid Bilayer Membranes Under Potential Control [J]. *Langmuir*, 2016, 32(9): 2225-2228.
- [21] Samarelli A, Frigerio J, Sakat E, et al. Fabrication of Mid-Infrared Plasmonic Antennas Based on Heavily Doped Germanium Thin Films [J]. *Thin Solid Films*, 2016, 602, 52-55.
- [22] Adato R, Altug H. in-situ Ultra-Sensitive Infrared Absorption Spectroscopy of Biomolecule Interactions in Real Time with Plasmonic Nanoantennas [J]. *Nature Communications*, 2013, 4, 2154.
- [23] Miyake H, Ye S, Osawa M. Electroless Deposition of Gold Thin Films on Silicon for Surface-Enhanced Infrared Spectroelectrochemistry [J]. *Electrochem Commun*, 2002, 4(12): 973-977.
- [24] Le F, Brandl D W, Urzhumov Y A, et al. Metallic Nanoparticle Arrays: A Common Substrate for Both Surface-Enhanced Raman Scattering and Surface-Enhanced Infrared Absorption [J]. *Acs Nano*, 2008, 2(4): 707-18.
- [25] Heaps D A, Griffiths P R. Band Shapes in The Infrared Spectra of Thin Organic Films on Metal Nanoparticles [J]. *Vib Spectrosc*, 2006, 42(1): 45-50.
- [26] Wu C, Khanikaev A B, Adato R, et al. Fano-Resonant Asymmetric Metamaterials for Ultrasensitive Spectroscopy and Identification of Molecular Monolayers [J]. *Nature Materials*, 2012, 11(1): 69-75.
- [27] D'andrea C, Bochterle J, Toma A, et al. Optical Nanoantennas for Multiband Surface-Enhanced Infrared and Raman Spectroscopy [J]. *Acs Nano*, 2013, 7(4): 3522-31.
- [28] Limaj O, etezadi D, Wittenberg N J, et al. Infrared Plasmonic Biosensor for Real-Time and Label-Free Monitoring of Lipid Membranes [J]. *Nano Lett*, 2016, 16(2): 1502-1508.
- [29] Farmer D B, Avouris P, Li Y, et al. Ultrasensitive Plasmonic Detection of Molecules with Graphene [J]. *Acs Photonics*, 2016, 3(4): 553-557.
- [30] Rodrigo D, Limaj O, Janner D, et al. Mid-Infrared Plasmonic Biosensing with Graphene [J]. *Science*, 2015, 349(6244): 165-168.
- [31] Li Y, Yan H, Farmer D B, et al. Graphene Plasmon Enhanced Vibrational Sensing of Surface-Adsorbed Layers [J]. *Nano Lett*, 2014, 14(3): 1573-1577.
- [32] Pandey K. A Study of Chemical Structure of Soft and Hardwood and Wood Polymers by Ftir Spectroscopy [J]. *J Appl Polym Sci*, 1999, 71(12): 1969-1975.
- [33] Umezawa H, Taniuchi H, Arima T, et al. Cu/Caf₂/Diamond Metal-Insulator-Semiconductor Field-Effect Transistor Utilizing Self-aligned Gate Fabrication Process [J]. *Jpn J Appl Phys*, 2000, 39(921): 908-910.
- [34] Brar V W, Jang M S, Sherrott M, et al. Highly Confined Tunable Mid-Infrared Plasmonics in Graphene Nanoresonators [J]. *Nano Lett*, 2013, 13(6): 2541-2547.

- [35] Brar V W, Jang M S, Sherrott M, et al. Hybrid Surface-Phonon-Plasmon Polariton Modes in Graphene/Monolayer H-Bn Heterostructures [J]. *Nano Lett*, 2014, 14(7): 3876–3880.
- [36] Yan H G, Low T, Zhu W J, et al. Damping Pathways of Mid-Infrared Plasmons in Graphene Nanostructures [J]. *Nature Photon*, 2013, 7(5): 394-399.
- [37] Yang X, Zhai F, Hu H, et al. Far-Field Spectroscopy and Near-Field Optical Imaging of Coupled Plasmon-Phonon Polaritons in 2d Van Der Waals Heterostructures [J]. *Adv Mater*, 2016, 28(15): 2931–2938.
- [38] Xia F N, Yan H G, Avouris P. The Interaction of Light and Graphene: Basics, Devices, and Applications [J]. *Proc Ieee*, 2013, 101(7): 1717-1731.
- [39] Yoshihara T, Tadokoro H, Murahashi S. Normal Vibrations of The Polymer Molecules of Helical Conformation. Iv. Polyethylene Oxide and Polyethylene-D₄ Oxide [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1964, 41(9): 2902-2911.
- [40] Jia Y, Zhao H, Guo Q, et al. Tunable Plasmon–Phonon Polaritons in Layered Graphene–Hexagonal Boron Nitride Heterostructures [J]. *Acs Photonics*, 2015, 2(7): 907-912.
- [41] Freedman K J, Otto L M, Ivanov A P, et al. Nanopore Sensing At Ultra-Low Concentrations Using Single-Molecule Dielectrophoretic Trapping [J]. *Nature Communications*, 2016, 7, 10217.
- [42] Yan H G, Li Z Q, Li X S, et al. Infrared Spectroscopy of Tunable Dirac Terahertz Magneto-Plasmons in Graphene [J]. *Nano Lett*, 2012, 12(7): 3766-3771.
- [43] Liu F, Cubukcu E. Tunable Omnidirectional Strong Light-Matter Interactions Mediated by Graphene Surface Plasmons [J]. *Phys Rev B*, 2013, 88(11): 115439.
- [44] Shi Z, Jin C, Yang W, et al. Gate-Dependent Pseudospin Mixing in Graphene/Boron Nitride Moire Superlattices [J]. *Nat Phys*, 2014, 10(10): 743-747.
- [45] Su Y, Wang J, Liu H. FTIR spectroscopic investigation of effects of temperature and concentration on PEO-PPO-PEO block copolymer properties in aqueous solutions [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(16): 6426-6431.
- [46] Geick R, Perry C H, Rupprecht G. Normal Modes in Hexagonal Boron Nitride [J]. *Phys Rev*, 1966, 146(2): 543.

第四章 石墨烯等离激元识别气体分子

4.1 引言

气体探测在工业生产、环境保护、生命健康等领域都有着重大意义。例如，现代半导体工业生产芯片，须排除有害的污染气体，保证工艺精度和芯片的合格率^[1, 2]；工业生产和汽车尾气排出大量有毒气体，包括氮氧化物(NO_x)，碳氧化物(CO_x)，硫氧化物(SO_x)，碳氢化物(HC)，微粒(PM)，醛类，和铅化物等等，对环境和人体健康都产生了极大的危害^[3, 4]。由气体产生的中毒和无环境污染需要提前测量引发问题的气体种类以采取不同的解决办法^[6-8]。气体识别还有助于研究相关气相化学反应，如森林火灾起火早期的探测和验证⁹以及锂电池性能的改进^[9, 10]。因此准确、快速地气体检测对社会生产和生活都具有重要意义^[5]。

新材料的出现，如金属氧化物^[11]、碳纳米管^[12]、石墨烯^[13]等已经对固态气体探测的精度具有显著提升。然而，这些先进的气体检测依赖于吸附分子以后，气体分子与气敏材料之间电荷转移导致电导率变化从而探测气体分子^[14]。但是，不同种类的气体分子吸附在材料上以后，可以产生同一种类型的变化。例如， SO_2 ， NO_2 都可以吸收电子； CO 和 NH_3 都能给出电子。这些同类型的气体可以引起探测器相同的电学测试信号，因而难以被有效区分。

基于无标记的等离激元结构是另一种有效的气体探测方式。当有气体靠近等离激元结构时，会改变等离激元的介电环境，从而改变其共振频率。但是，不同气体之间的介电常数差别很小，测量的精度较低；另外，与电学探测类似，测量波长变化也不能区分气体的种类^[15]。石墨烯等离激元表面增强红外吸收(SEIRA)已经证实可以识别分子官能团^[16]和分子振动指纹^[17]，也许可以提供一种有效识别气体的方法。在本章中我们将继续探索石墨烯等离激元的分子指纹识别功能在气体探测中的应用。

4.2 研究背景介绍

4.2.1 传统气体检测传感器简介

传统气体检测方法包括：催化燃烧式传感器，热导式传感器，半导体式传感器，电化学式传感器，气相色谱分析和光学气体检测。

催化燃烧传感器^[18]是利用可燃气体在催化剂的作用下,在气敏元件上发生氧化反应生热,进而引起铂丝电阻发生变化,通过探测电阻变化(惠斯登电桥法)来检验不同浓度的气体。这种方法中气敏元件容易老化,催化剂的作用温度范围有限,氧化反应需要氧气,因此使用过程中有诸多限制。

热导式传感器^[19]是通过探测气体热导率与空气热导率的差异实现区分空气以外的气体。这种方法受到大气中 CO₂, 水蒸气等的干扰较大,灵敏度很低。

半导体气体传感器^[20, 21]是利用气体吸附到半导体气敏材料上(SiO₂ 或 ZnO 等金属氧化物),引起其电导率发生变化来进行气体检测。这种方法反应迟纯、选择性和线性均较差。

电化学方法^[22]是在电极材料的催化下,气体与传感电极发生化学反应,通过探测电极之间电流的变化反映气体浓度大小。这种方法受温度影响大,容易受到其它气体的干扰。

气相色谱分析法是使用色谱柱区分不同的气体,然后通过氨焰离子化检测器探测。气相色谱仪器昂贵,分析周期长且技术含量高,难以实现现场直接分析。

光学气体传感方法^[23]是使用气体在与不同频率光相互作用,引起光的性质如吸收、透射和散射等从而对其进行探测的方法。常见的光学气体探测方法包括:红外吸收、可见光吸收光度、拉曼光谱散射光谱和化学发光式和试纸光电光度、光干涉和光离子化等。

4.2.2 新型气体检测传感器简介

除了上述传统气体探测器以外,使用碳纳米管、石墨烯和黑磷等新材料发展的气体探测器件具有快速、精确、灵敏度高的特点,成为人们关注的热点。当气体分子吸附到这些材料的表面,气体分子与材料之间发生气体的转移。分为两种情形,一种是气体吸收电子,如 NO₂, SO₂, O₂ 等,对材料产生 P 型掺杂。另一种是气体分子向材料提供电子,如 NH₃ 或 CO,对材料产生 N 型掺杂。这两种掺杂效果都会显著改变材料的电导,这是其作为高度敏感的纳米管分子传感器的基本原理。他们的精度一般可达到 ppm 至 ppb 的量级。石墨烯上测量的最高精度甚至可以观测到单个气体分子引起的电阻变化,达到量子测量的水平^[24]。基于新型纳米材料的气体传感器,虽然可以在室温下实现超高的灵敏度。但是,这些探测方法难以区分不同种类的气体,测量的响应时间也在分钟量级。

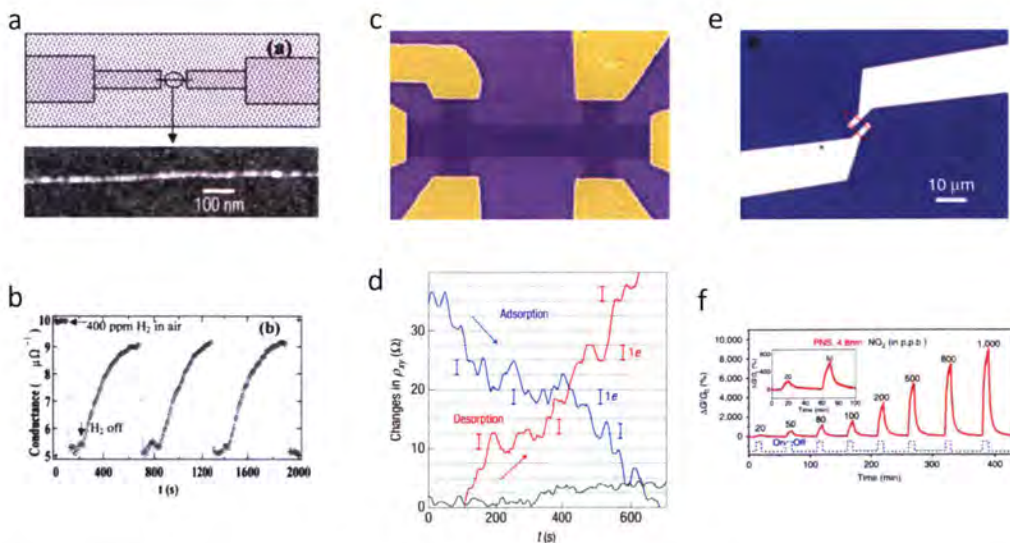


图 4.1 (a) 碳纳米管气体探测器的器件结构以及碳管的 SEM 照片。(b) 使用碳纳米管探测空气中混入 400 ppm 的 H_2 。当氢气通入以后, 碳纳米管的电阻增大, 停止通气后, 电阻回复到原始状态。(c) 石墨烯气体探测器的 SEM, 黄色对应金电极, 深紫色是石墨烯。(d) 石墨烯探测不同气体。这些气体分为两类, 电子的供体和受体。器件原始状态是 p 型掺杂, 电子供体的气体吸附以后会使石墨烯的电阻增加。反之, 则减小。(e) 少层黑磷气体探测器的光学照片。(f) 黑磷探测 ppb 浓度的 NO_2 气体。图(a, b)摘自文献[^[25]]。图(c, d)摘自文献[^[24]]。图(e, f)摘自文献[^[26]]。

Figure 4.1 (a) Upper panel: the schematic structure of an individual SWNT electrical device with Pd coating. Lower panel: AFM image of an individual SWNT coated with Pd particles. The apparent heights measured along the Pd decorated SWNT range from 2.0 to 3.5 nm. (b) Electrical conductance of the sample vs. time in an air flow with 400 ppm H_2 on and off. (c) SEM image of graphene gas sensor. (d) Graphene detects different gases. These gases fall into two categories, electron donors and acceptors. The original state of the device is p-type doping, and gas adsorption of the electron donor will increase the resistance of the graphene. On the contrary, it decreases. (e) Optical microscopy image of the PNS sensor device showing that the PNS electrically bridges the gold electrodes. (f) Raman spectrum of PNS.

基于等离激元的气体探测技术也一直是人们关注的焦点。当气体分子在等离激元材料附近时, 会改变其原来空气的介电环境, 进而使得等离激元的共振频率发生移动, 通过测量这种频率变化, 可以检测出气体的浓度。Na Liu 等研究表明只需要单个等离激元共振结构, 就可以检测出 8 torr 氢气的含量^[27]。但是, 这种方法同样不能区分不同的气体。改进的方法是使用特殊的标记或者对某种气体有选择吸附的材料加以修饰。上述实验中, Na Liu 等为了有效探测氢气, 特地选用了吸氢高的 Pd 金属作为等

离激元载体^[27]; $\text{TiO}_2\text{-NiO}$ 薄膜包覆的金纳米颗粒有利于选择性探测 H_2S 气体^[28]; SiO_2 溶胶凝胶包覆的 NiO 和金纳米颗粒可以选择性探测氢气和 CO ^[29]; 但是, 这些修饰的方法只能对一种或两种产生优良的选择性, 其它气体也容易在探测过程中造成偏差, 并且包覆金属颗粒的方法容易引入化学污染。

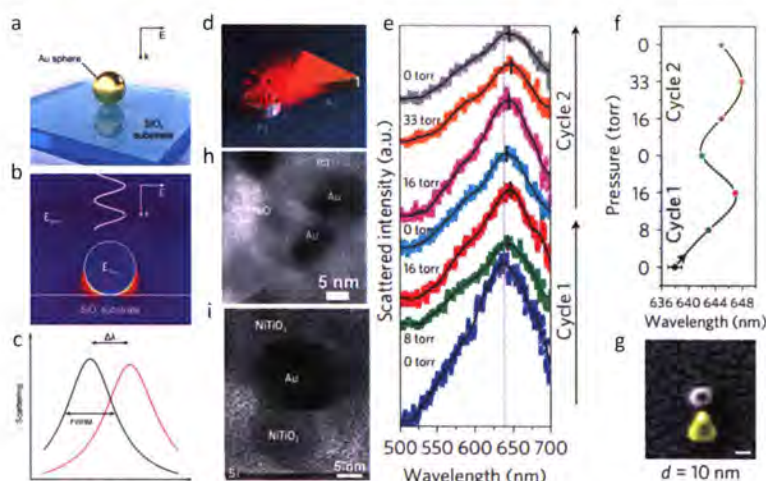


图 4.2 (a) 金属纳米颗粒等离激元气体探测的概念设计图。(b) 金属纳米颗粒局域等离激元的电场分布。在等离激元的周围空间是气体的介质环境。(c) 当需要探测的气体进入等离激元的电场空间, 能够改变原始气体氛围的介电环境。测量出等离激元共振频率的移动, 探测气体及其浓度。(d) 单个纳米结构激发等离激元的示意图。其中为了探测氢气, 特意选用了吸氢能力更好的 Pd 材料。(e) 单个纳米结构等离激元测量不同浓度氢气时候的等离激元散射谱线。(f) 提取(e)图中不同浓度时等离激元的共振频率, 当其浓度增大时频率介电常数增加, 谱线红移。反之则蓝移。测量的结果与实际通入的氢气含量有很好的对应关系。(g) 间距只有 10 nm 的单个金属等离激元气体探测结构。(h) SiO_2 溶胶凝胶薄膜包覆的金属纳米颗粒 SEM, 这种结构的等离激元气体探测器对于 H_2 和 CO 有很好的选择性。(i) $\text{TiO}_2\text{-NiO}$ 薄膜包覆的金属纳米颗粒 SEM, 对于 H_2S 气体有很好的选择性。图(a, b, c)摘自文献^[14]。图(d, e)摘自文献^[27]。图(d, e, f, g)摘自文献^[27]。图(h)摘自文献^[29]。图(i)摘自文献^[28]。

Figure 4.2 (a) A simple plasmonic sensing geometry, consisting of a gold nanosphere on a glass substrate. The system is excited by a linearly polarized electromagnetic wave with electric field vector E and wave vector k . (b) Calculated energy density of the electric field for the described sensing geometry. The dielectric functions of the sphere and the environment are given by ϵ_{Au} and $\epsilon_{\text{env}}=(n_{\text{env}})^2$, respectively. (c) Exemplary scattering spectra for the plasmonic system. (d) Hydrogen sensing using a resonant antenna-enhanced scheme. The same palladium nanoparticle is placed at the nanofocus of a gold antenna, which scatters much more strongly. (e) Optical-scattering measurements of a single palladium-gold triangle antenna on hydrogen exposure in dependence on separation d between the gold antenna and the

palladium particle. (f) The resonant frequency of the plasmon at different concentrations in the (e) diagram is extracted. As the concentration increases, the frequency permittivity increases and the spectral line shifts to a redshift. On the contrary, the blue shift. The measured results have a good correlation with the actual hydrogen content. (g) A single metal plasmon gas detection structure with a spacing of only 10 nm. (h) Images of SiO₂ matrix containing Au and NiO nanoparticles. (i) Bright field HR-TEM images of a Au-70TiO₂-30NiO nanocomposite film annealed at 600 c highlighting the formation of TiO₂, NiTiO₃, and Au nanocrystalline phases.

等离激元进行气体探测的主要挑战来自于气体弥散分布在空间中,而不像固体和液体分子排列紧密。这导致在探测过程中的两个问题,一是气体分子的介电响应和等效偶极振动强度相比于固体薄膜低多个数量级。例如,8 nm 的 PMMA 层可以达到 0.25% 的红外吸收,而达到相同的吸收强度需要 1000 ppm NO₂ 的气体厚度高达 5 mm 厚度。其次,等离激元的倏逝场有效电场局域范围仅在空间几十纳米范围,而通常气体分布的空间范围在毫米量级,因此等离激元与气体分子相互作用的空间失配进一步增加了气体探测的难度。我们利用石墨烯的巨大比表面积以及纳米条带边缘的缺陷和悬挂键对气体分子的吸附,可以有效增强石墨烯等离激元指纹传感对气体探测的灵敏性。

4.3 实验设计与样品制备及表征

4.3.1 实验设计

实验中探测的气体须有红外活性振动模式,探测的气体是有毒和有害气体。气体的红外振动模式大多在指纹区,因此我们依然要采用指纹探测的基底去掉指纹谱基底声子的干扰。

不同于之前检测的有机或者蛋白质薄膜,气体分子弥散在空间中。因此,我们还需要设计精密的气体腔满足测量。

在实验测量过程中首先测量气体的本征红外吸收,确定其强度和峰位,按照测量结果设计石墨烯纳米条带的宽度和施加的电压。

4.3.2 样品制备及表征

- (1) 石墨烯生长(见章节 2.3.2.1);
- (2) 石墨烯转移(见章节 2.3.2.2);
- (3) 器件制备(见章节 3.3.2);

- (4) 器件转移(见章节 3.3.2);
- (5) 气体腔室加工;

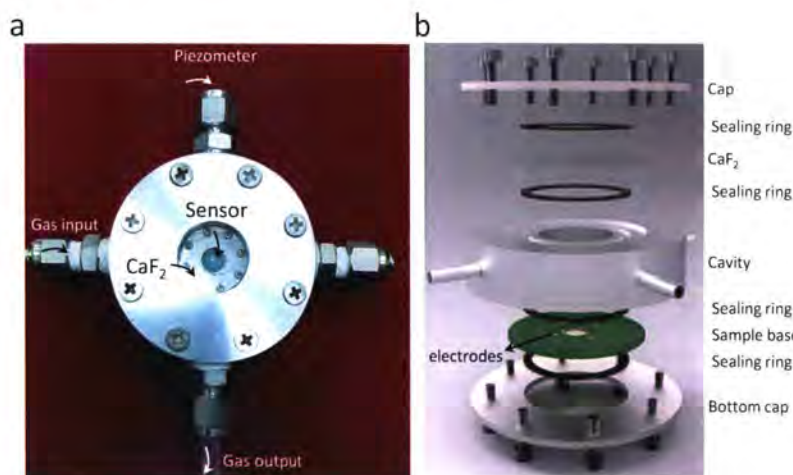


图 4.3 (a) 气体测量腔室的加工的照片。(b) 测量腔室的各个部件。

Figure 4.3 (a) A photograph of the home-made experimental setup for gas identification with graphene plasmons. (b) Schematic of each components of the chamber for gas sensing.

根据实验需求和匹配电学测量及红外光谱测量，气体腔室需要满足以下的要求：

1) 密封良好，能够多通道循环测量气体，监控气体的压强；2) 能够透射红外光，并且大小与红光谱仪器的样品室大小匹配；3) 能够放置等离激元器件，满足电学测量要求。图 4.3(a)所示为我们加工的气体测量的样品室的光学照片，图 4.3(b)是组成腔室的各个部件。其中氟化钙密封盖用于透射红外光，镂空电路板处放置器件并外接电源。

- (6) 红外光谱测量(见章节 2.3.2.6)

4.4 实验结果与讨论

4.4.1 用于气体识别的石墨烯等离激元器件

图 4.4(a)展示了我们用于气体识别的石墨烯等离激元的实验装置和工作原理。硅衬底上 400 nm 厚的 CaF_2 膜用作中红外透明背栅衬底。使用电子束曝光和氧等离子体蚀刻图案化石墨烯纳米条带阵列。然后沉积 Au 电极。石墨烯纳米条带阵列宽度设计为从 $W = 25$ 至 100 nm，间隙为 $\delta W = 5$ nm 至 25 nm 范围的宽度。这种高的占空比能够增加空间中等离激元强度，有利于进一步增加器件的红外增强特性。图 4.4(b)显示

了四种条带宽度的石墨烯等离子体激元器件(分别为 $W = 25, 40, 60, 80 \text{ nm}$)的扫描电子显微镜(SEM)图像。随着纳米带宽度的变化,电学可调石墨烯等离子体激元可以覆盖整个中红外指纹区域。图 4.4(c)显示了石墨烯纳米带阵列的 SEM 图像,窄条带间隙(10 nm)带来 85% 超高填充因子。然后将石墨烯等离子体传感器安装在装配有流量计和压力计组合的金属室中(如图 4.4(a)),以精确控制气体参数。腔室上下两个 CaF_2 平板窗口可用于傅里叶变换红外光谱(FTIR)透射测量。

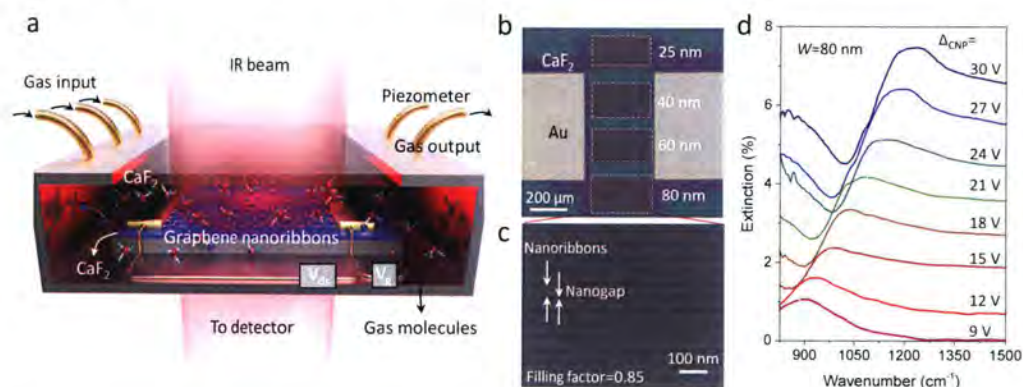


图 4.4 用于气体识别的石墨烯等离子体激元器件。(a) 实验示意图。金属气体室与压力计结合用于精确控制气体参数。入射红外光束(红色阴影柱)激发的石墨烯等离子体激元共振可以通过栅极电压(V_g)静电掺杂原位调谐。等离子共振可以与分子振动耦合,并探测不同频率下气体分子的指纹振动。(b) 探测器的 SEM 图像。虚线矩形表示纳米条带阵列区域。(c) 石墨烯纳米带阵列区域的 SEM 放大图。(d) 栅压可调谐的石墨烯等离子体激元消光谱线。灰色虚线表示共振频率的变化范围。

Figure 4.4 (a) Experimental schematic. A metal chamber combined with piezometer is used for precise control of gas parameter. The graphene plasmon resonance excited by the incident infrared beam(the red shaded pillar) can be tuned in situ by electrostatic doping through the gate voltage (V_g). Plasmon resonance can couple with molecular mode and probes the fingerprinting mode of gas molecules at different frequencies. (b) SEM image of the device. The graphene nanoribbon arrays are indicated by dashed rectangles. (c) Enlarged SEM image of typical graphene nanoribbon array indicated by the red rectangle in (b). (d) The broadband tunable intrinsic graphene plasmon via the effective gate voltage. The grey dashed line indicates the change of the resonance frequency.

我们首先分析石墨烯器件的原始等离子体响应。图 4.4(d)显示了在不同费米能级下 80 nm 带宽的石墨烯纳米带阵列的消光光谱。消光光谱被定义为 $1 - T_{\text{EF}}/T_{\text{CNP}}$, 其中 T_{EF} 和 T_{CNP} 分别是在 E_F 和电荷中性点(CNP)的费米能级处测量的透射光谱。如图所

示, 石墨烯/CaF₂ 器件的消光光谱具有显著的等离激元共振峰。使用 400 nm CaF₂ 薄膜消除了 SiO₂ 衬底上的声子强烈耦合效应。同时, 400 nm CaF₂ 薄膜也可以作为栅控的有效电介质。通过 $\Delta_{\text{CNP}} = 30 \text{ V}$ 改变石墨烯费米能级, 等离激元共振峰可以在 900-1400 cm⁻¹ 之间调控。如图 4.5 所示, 我们可以通过改变条带的宽度覆盖更短和更长的波长区域(900-2000 cm⁻¹)。

4.4.2 不同气体的指纹识别

接下来, 为了展示我们的石墨烯器件气体探测的性能, 我们采用在工业, 环境和军事监控应用中需要被广泛监控的有毒有害气体分子作为分析物, 包括 SO₂, N₂O, NO₂, NO 和 CO。图 4.5(a)显示了等离激元探测这些气体分子时测量的消光光谱。不同的带宽(即 100 nm, 80 nm, 60 nm, 40 nm 和 25 nm)分别用于各种气体物质, 以调谐石墨烯等离激元的共振频率与需要探测的分子红外活性振动模式相匹配。每个器件的石墨烯费米能级(掺杂浓度)保持不变(大约 0.2~0.25 eV)。如图 4.5(a)中箭头所示, 气体特征峰位可以在等离激元共振峰中检测为小的凹陷。经仔细检查, 我们可以发现到这些下陷始终呈对数出现。例如, 在二氧化硫气体的情况下, 消光谱线中的凹陷位于 1347 和 1374 cm⁻¹。与 SO₂ 气体的原始 FTIR 光谱红吸收峰相对应(显示在图 4.5(b)的插图中)。因此, 这些凹陷可以归因于气体分子的红外活性的振动模式^[30]。更确切地说是振动-转动模式, 因为其模式的吸收峰的线宽已经扩大为两个洛伦兹峰形, 通常称之为 P-支和 R-支^[31]。为了进一步对气体传感机制分析, 我们必须量化气体的介电响应。我们假设洛伦兹型振荡的 P-和 R-分支如下,

$$\epsilon_g = 1 + \sum_i \left(\frac{\Delta\epsilon_{\text{P},i}(\text{C})\Omega_{\text{P},i}^2}{\Omega_{\text{P},i}^2 - \omega^2 - i\gamma_{\text{P},i}\omega} + \frac{\Delta\epsilon_{\text{R},i}(\text{C})\Omega_{\text{R},i}^2}{\Omega_{\text{R},i}^2 - \omega^2 - i\gamma_{\text{R},i}\omega} \right) \quad (4-1)$$

式中, $\Omega_{\text{P(R)},i}$ 对应 P(R)-支的峰位; $\gamma_{\text{P(R)},i}$ P(R)-支的峰宽; $\Delta\epsilon_{\text{P(R)},i}(\text{C})$ 描述 P(R)-支的分子偶极等效震荡强度;

进一步测量不同气体浓度 C, 然后拟合出吸收强度关系,

$$A = 1 - \exp(-2\Im\{k\}d) \quad (4-2)$$

式中 $d = 7 \text{ mm}$ 是腔室的高度; $k = (2\pi/\lambda_0)\sqrt{\epsilon_g}$, λ_0 是自由空间中的波长。从实验测量的不同浓度的光谱中, 提取出 $\Delta\epsilon_{\text{P(R)},2}(\text{C})$ 呈现线性依赖的函数关系, 展示在图 4.5(b)插图和图 4.6(b)中, 这也符合朗伯比-尔定律关系。

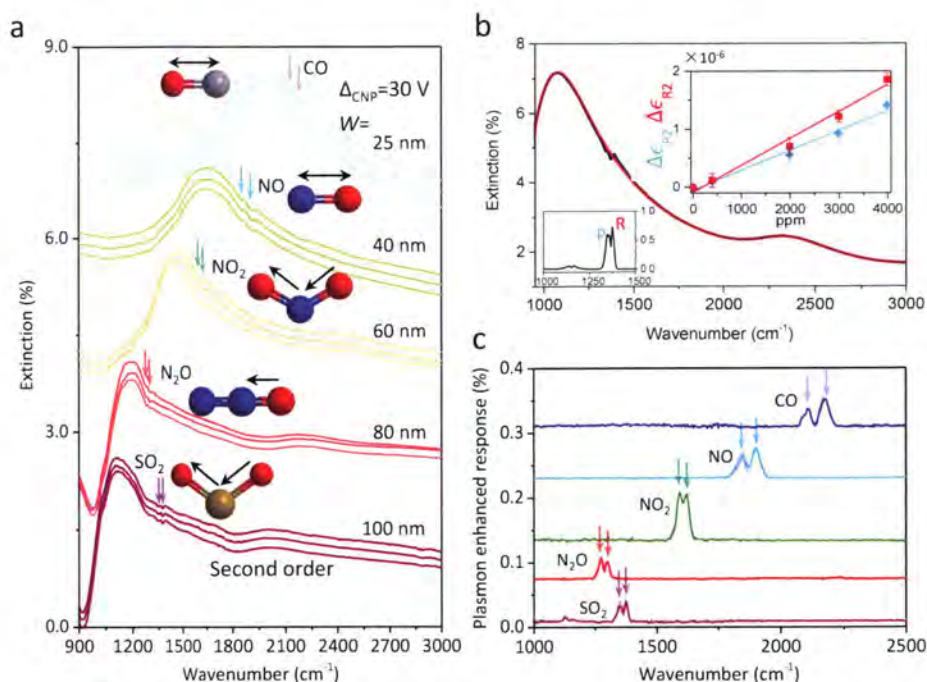


图 4.5 石墨烯等离激元识别的气体分子指纹。(a) 从上到下, 石墨烯等离激元探测 CO, NO, NO₂, N₂O, SO₂ 的消光谱。不同的条带宽度动态调谐石墨烯等离激元以匹配气体分子的振动指纹频率。为了更加准确, 图中显示每种气体的三次测量谱线消光。(b) 假设二层气体分子吸附在石墨烯上(黑色)和气体均匀分布在空间中时(红色), 石墨烯等离激元探测 SO₂ 气体的消光光谱模拟结果。左边的插图显示了靠近等离激元共振的 SO₂ 的 FTIR 吸收光谱。右侧的插图显示了 SO₂ 不同浓度下对应的模拟振荡器强度(分子偶极浓度)。曲线是实验数据的线性拟合。(c) 从图(a)的消光光谱中提取的各种气体分子的指纹特征谱线。

Figure 4.5 (a) From top to bottom, extinction spectra of graphene for probing CO, NO, NO₂, N₂O, SO₂. Different ribbon widths are used to dynamically tune graphene plasmon to match the rotational-vibrational fingerprints of gas molecules. Three extinction measurements are shown for each gas. (b) The modeling results for the extinction of SO₂ assuming 2-layer (black) and homogeneous (red) gas distribution. The inset on the left shows the FTIR spectrum of SO₂ in close vicinity of the plasmonic resonance. The inset on the right shows the oscillator strength vs concentration for the second P-R pair in SO₂. Symbols obtained from fitting to the FTIR absorption at given concentrations. The lines denote linear fitting to symbols. (c) The plasmon-enhanced mode response of various gas molecules extracted from the extinction spectra of panel (a).

根据我们提取的气体的介电常数, 可以进一步计算石墨烯等离激元共振在气体检测中的作用。考虑到我们测量的光谱范围在中红外波段且石墨烯的载流子浓度在 10^{13} 量级, 石墨烯等离激元的响应可以通过 Drude 模型进行模拟^[32, 33]。我们利用转换矩阵

方法和商业求解器 COMSOL Multiphysics 的组合来计算出结果。由于石墨烯等离激元的局域场束缚极强,其逝场衰减巨大,在空间的趋肤深度只能有几十纳米的宽度,这个距离与气体腔室高度之间的空间失配有 5 个数量级,使得等离激元的电磁场难以与腔室中弥散分布的气体充分地相互作用。另外,气体的浓度只有几千 ppm,对应的气体极化振动强度很小。这两个因素导致石墨烯等离激元难以有效探测弥散分布在空间中的气体分子。我们的模拟结果也说明了这样的结果。图 4.5(c)是从图 4.5(a)的消光光谱中提取的等离子体增强旋转振动模式响应,可以更加清楚地指出两个特征 P-和 R-分支。图 4.5(c)中的每条曲线是图 4.5(a)所示的三个测量的平均值,灰色阴影表示误差界限。我们可以进一步通过实验证实,调控石墨烯的共振频率,可以调控石墨烯与气体分子相互作用的强度。这有利于选择性探测特定峰位的振动模式。

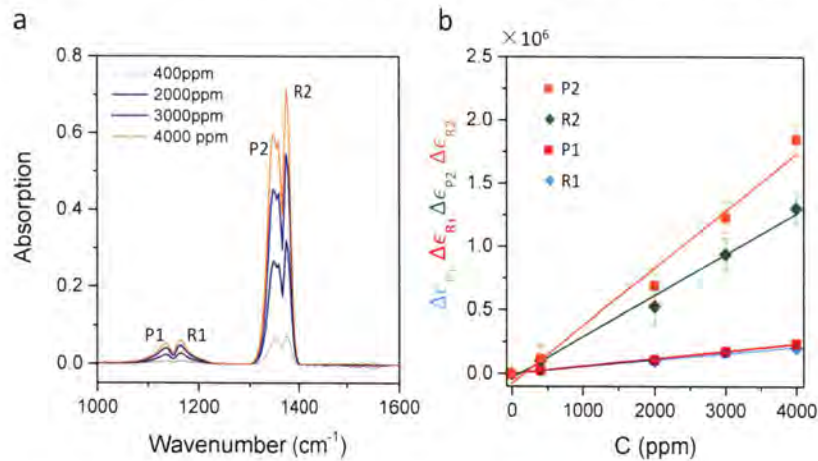


图 4.6 (a) 不同浓度 SO₂ 的 FTIR 吸收光谱。(b) 从 a 中提取的振荡器强度和线性拟合线与气体浓度的关系。

Figure 4.6 (a) FTIR spectrum of SO₂ with different concentrations. (b) The extracted oscillator strength (symbols) and the quadratic fitting (lines) vs concentration.

我们首先猜想石墨烯引入腔室后,气体在石墨烯周围的空间分布不完全均匀。众所周知,石墨烯作为电学气体传感器的根本原因便是气体可以被物理吸附或化学吸附到石墨烯表面上发生电荷转移^[13, 34]。如果我们假设吸附的分子层厚度是 $d_1 = 1$ nm,并且有效气体浓度由 C_1 给出。我们发现如果 C_1/C 比值只要大于 50,则可以明显观察到等离激元消光光谱中的气体分子诱发的凹陷。当气体浓度是 8000 ppm 时,我们使用比值为 100,可以很好地拟合实验数据。也就是说,只需要吸附大约 2 个分子层厚度的气体分子,便可以得到和实验结果一样的凹陷深度。

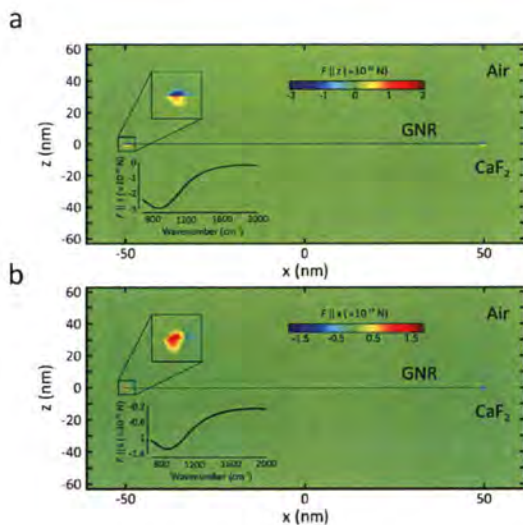


图 4.7 随着空间距离的变化, 等离激元对分子光力的大小变化。平行于 z (a)和 x (b)轴的光学力分量的空间分布。两个图中还显示了在条带边缘上方 1 nm 处计算的光学力与波数变化的关系。
Figure 4.7 The spatial distribution of optical force component parallel to the (a) z - and (b) x -axes. In each panel, the optical force vs wavenumber computed at a point at the right edge and 1 nm above the ribbon is also shown.

我们接下来讨论其它可能的吸附机制, 如光学力^[35,36]和静电介电泳^[37,38]。石墨烯等离激元的超强场约束能产生巨大的电场梯度和增强的梯度力^[39-42]。这种增强的光梯度力也许可以作为共振光镊将气体分子拖拽到石墨烯表面。但是, 考虑到远场红外光束功率密度较低, 我们通过计算表明光学力相对较弱(图 4.7), 其产生的作用并不能将等离激元场周围的气体浓度改变到可以诱发消光谱线中出现明显的凹陷程度。最近的研究还表明, 原子级尖锐的石墨烯边缘可以作为介电泳用于捕获分子^[42,43]。这些机制虽然不是主要的吸附贡献, 但是也会在一定程度上增加气体的吸附量, 对气体探测做出一定的贡献。另外, 考虑这些机制可以启发我们继续改进石墨烯等离激元装置, 可以进一步利用这些效应来提高气体检测的灵敏度。

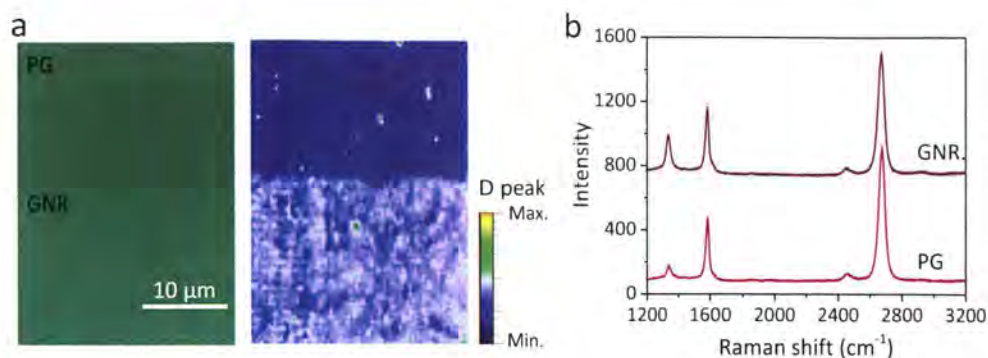


图 4.8 (a) 原始石墨烯(PG)和石墨烯纳米带(GNR)的光学图像(左)和拉曼 D 峰成像(右)。(b) 原始石墨烯和石墨烯纳米带的典型拉曼光谱。

Figure 4.8 (a) The optical image (left) and Raman D peak mapping (right) of pristine graphene (PG) and graphene nanoribbons (GNR). (b) Typical Raman spectrum of pristine graphene and graphene nanoribbons.

经过上述讨论,我们认定物理吸附过程是负责积累石墨烯上气体分子的主要机制。实验中一个重要现象是实验中可以观察到气体分子的振动-转动能级的红外活性,这也可以进一步佐证我们的物理吸附结论。因为,如果是化学吸附,这些振动模式将会因为与其它化学键结合而消失或出现新的振动模式。另外,这些石墨烯上的气体在通入 N_2 后很容易去吸附。我们估算的吸附气体浓度 C_l 虽然大于 C ,但仍远小于最大浓度 $1/V \sim 10^7$ ppm,其中 V 是单个分子的体积。估计的 C_l 大致 $18 \text{ zeptomole}/\mu\text{m}^2$,与以前报道过的通过石墨烯等离子体检测丙酮蒸汽和己烷的浓度更低。实际上,我们在使用氧等离子体制备石墨烯纳米条带的时候,会在石墨烯纳米条带的边缘附近几纳米至十几纳米的范围内产生诸多空位缺陷和悬挂化学键,具有丰富缺陷和悬挂键的纳米结构的石墨烯可以进一步帮助捕获气体分子。因为第一性原理计算研究和实验结果表明,二次缺陷的石墨烯对气体的吸附能量相比本征石墨烯高约一个数量级^[44-46]。而且,石墨烯等离激元的 hot-spot(局域场最强)正好集中在条带边缘,这些吸附在边缘的气体分子能够贡献更多的耦合效果。通过拉曼光谱(图 4.8)测量纳米条带上缺陷谱线和成像^[47],我们可以计算出其缺陷密度为 $10^5 \mu\text{m}^{-2}$,对应吸附的气体分子可达 $10 \text{ zeptomole}/\mu\text{m}^2$,这与之前理论计算所需要的浓度 C_l 大致 $18 \text{ zeptomole}/\mu\text{m}^2$ 十分接近。这进一步说明我们讨论的物理吸附和缺陷吸附机制能够有效解释石墨烯等离激元探测气体分子的高灵敏度。

4.4.3 气体的实时监控和半定量分析

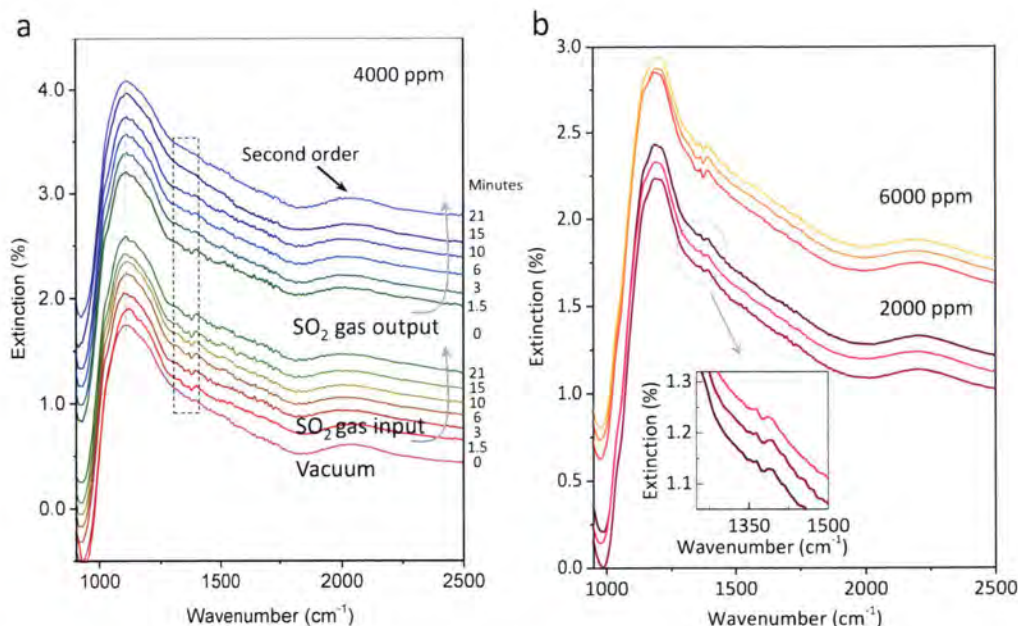


图 4.9 (a) 石墨烯等离激元实时监控 SO_2 气体鼓入和鼓出的红外消光谱。单个谱线测量时间大约 1 min。图片右侧标记气体鼓入时间。(b) 石墨烯等离激元测量不同 SO_2 浓度的消光谱响应。

Figure 4.9 (a) Extinction spectra of the plasmon sensor in response to SO_2 exposure in real time. (b) Spectrum response towards different SO_2 concentrations.

我们还以 SO_2 为例详细研究了等离激元对气体的实时监控和半定量响应。实验中，将 SO_2 持续鼓入腔室然后泵出。该循环重复五次，在一定的时间间隔测量消光谱线。在图 4.9(a) 中报告了 S-O-S 非对称振动模式与等离激元耦合以后被提取的凹陷特征响应。如图所示，在 SO_2 气体引入 1.5 min 后记录的消光光谱中可以观察到显著的等离激元增强分子信号。随着不断鼓入气体，峰值略有增加，约 15 min 后达到最大值。这表明进入腔室的 SO_2 分子在 1.5 min 时间内重新分布。最终足够量的气体分子在石墨烯顶部积聚，以达到传感器探测气体的动态平衡。然后停止 SO_2 气体输入并用氮气吹扫室。正如预期的那样， SO_2 模式响应逐渐下降。在约 5 min 内，信号强度降低到一半，并且在约 10 min 后已经不能检测到 SO_2 分子信号。如图 4.10(b) 所示，这两个过程可以在信号强度随时间动态响应的结果中更加直接地观测到(即图 4.10(a) 中提取的峰面积对时间的变化关系)。图中可见，由于气体的快速传播，信号强度随着气

体的输入急剧增加。然后信号强度增加的速率减慢，归因于腔室中的气体分子的吸附和扩散的动态平衡。由于每个光谱的测量需要大约 1 min，光谱中检测到的变化可能比实际的变化情况更慢。

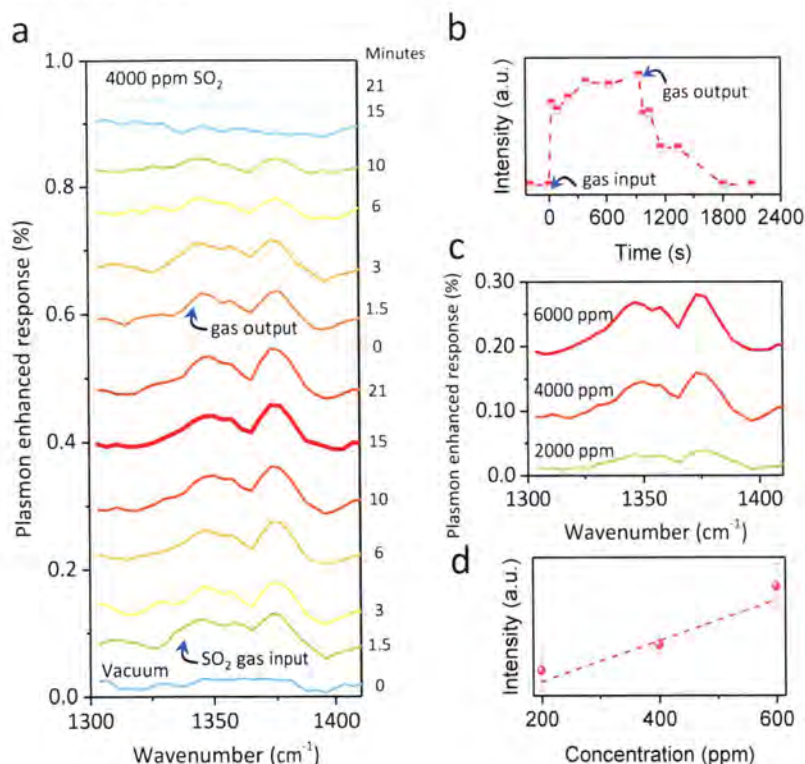


图 4.10 气体的实时监控和半定量分析。(a) 提取图 4.9(a)中的气体的特征谱；(b) 提取图 a 中气体特征指纹谱的面积随着鼓气过程的变化，反应等离激元测量 SO_2 的动力学曲线。(c) 提取图 4.9(c) 中的气体的特征谱。(d)提取图 c 中气体特征指纹谱的面积随着测量气体浓度的变化。

Figure 4.10 (a) Real-time plasmon enhanced rotational-vibrational mode response of SO_2 through a full enter-exit cycle (the data is extracted from the extinction measurements reported in Figure S6a). The spectrum recorded time are indicated at right. (b) Kinetic plot of plasmon enhanced SO_2 response (i.e. the integrated area of peaks in (a)) as the SO_2 gas was input and output. (c) Plasmon enhanced response of SO_2 molecules at different gas concentrations (data extracted from the extinction spectra in Figure 4.9c). (d) Plasmon enhanced SO_2 signal intensity (i.e. the integrated area of peaks in (c)) as a function of concentration.

4.4.4 探测混合气体的成分以及分析化学反应

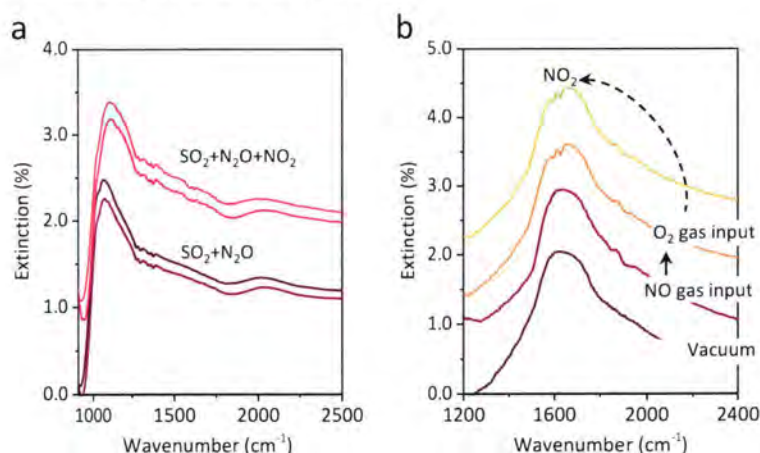


图 4.11 (a) 识别气体混合物和化学反应过程中的气体分子。(a) 石墨烯等离激元器件探测两种组分的混合气体 (2500 ppm SO_2 + 6000 ppm N_2O) 以及三种组分的混合气体 (4000 ppm SO_2 + 8000 ppm N_2O + 5000 ppm NO_2) 的红外消光谱。(b) 等离激元探测气象化学反应过程。NO (5000 ppm) 被 O_2 氧化形成 NO_2 的红外消光谱。

Figure 4.11 (a) Detection of different combinations arranging from two (2500 ppm SO_2 + 6000 ppm N_2O) to three (4000 ppm SO_2 + 8000 ppm N_2O + 5000 ppm NO_2) gas species. (b) Direct observation of gas-phase chemical reaction about NO(5000 ppm) was oxidized by O_2 to form NO_2 .

了解了器件的基本原理以后,我们接下来将充分利用等离激元对气体指纹识别的功能,来解决气体探测中更加复杂的问题,包括探测气体混合物和化学反应的实时气体分析。而这些功能是传统电学探测不能实现的。为了证明其具有探测混合气体的功能,我们测量了两种气体混合物: SO_2 + N_2O 和 SO_2 + N_2O + NO_2 , 观察它们对等离激元的响应。如图 4.11(a)和 4.12(b)所示,可以通过检查等离激元消光谱线中的凹陷位置来清楚地区分混合物中的两种和三种气体种类。我们可以利用先前在图 4.10(c, d)中建立的信号强度与气体浓度的关系来估量混合气体的浓度组合为(2500 ppm SO_2 + 6000 ppm N_2O 和 4000 ppm SO_2 + 8000 ppm N_2O + 5000 ppm NO_2)。

准确识别单种和混合气体分子的功能可进一步用于监测气相化学反应。我们使用 NO 氧化反应来证明这个想法。测量的等离激元增强响应如图 4.12(a)和 4.12(b)所示。首先将 NO 气体(5000 ppm)送入腔室,通过等离激元谱线上 1838 cm^{-1} 和 1906 cm^{-1} 处的 P-和 R-分支峰值位置(从底部往上的第二条曲线)识别出其特征峰位制定为 NO 气体。20 分钟后,将 O_2 添加到反应室中。我们观察到 NO 的信号强度下降到大约 60%,

并且在加入 O_2 (从顶部往下第二条曲线) 后, 谱图中的 1590 cm^{-1} 和 1610 cm^{-1} 处出现了一对新的峰。这些峰被指认为 NO_2 的分子振动模式, 探测过程证实了 NO 和 O_2 的化学反应结果。这种高选择性和高检测灵敏度的原位直接观察化学反应方法, 可能在生物微流体和痕量化学反应分析中具有很大的潜在应用价值。

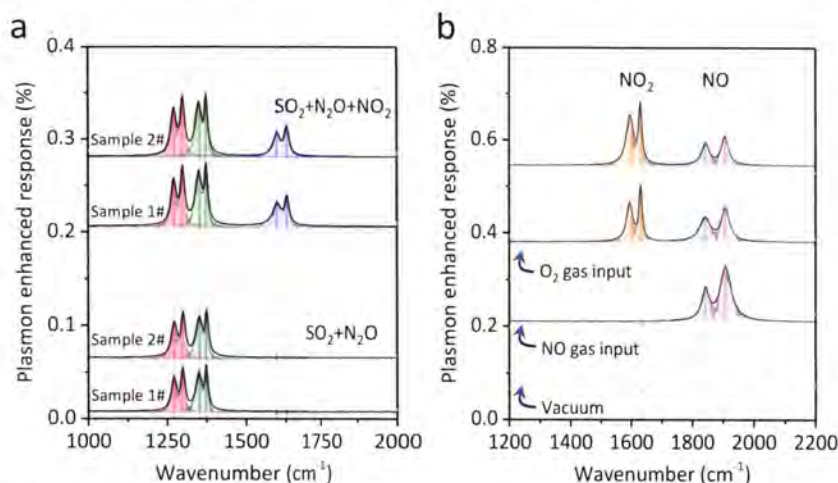


图 4.12 (a) 提取 a 中气体特征峰后的谱图; (b) 提取 b 中气体特征峰后的谱图。

Figure 4.12 (a) Detection of different combinations arranging from two (2500 ppm SO_2 + 6000 ppm N_2O) to three (4000 ppm SO_2 + 8000 ppm N_2O + 5000 ppm NO_2) gas species. (b) Direct observation of gas-phase chemical reaction. NO (5000 ppm) is oxidized by O_2 to form NO_2 .

4.5 本章小结

基于前期探索石墨烯等离激元超高灵敏的分子指纹识别功能的基础, 我们进一步将其应用于对各种气体进行原位无标记识别。实验中证实石墨烯可以识别 1000 ppm 级别浓度的各种红外活性气体, 例如 SO_2 , NO_2 , NO , N_2O , CO 等。理论研究推测, 由于石墨烯巨大的比表面积以及加工的石墨烯纳米条带边缘存在许多缺陷和悬挂键, 因此能够吸附大量气体。这些纳米条带的边缘正好是石墨等离激元局域场最强的热点区域, 因此有效地增大了等离激元与气体分子的耦合效应。通过拉曼光谱测量和计算的缺陷浓度, 与理论计算的吸附浓度基本一致。

我们进一步将这种指纹识别的气体探测器应用于实时监测气体的变化以及对气体浓度进行半定量的分析。更为重要的是, 石墨烯指纹识别的功能能够识别混合气体的单一组分, 并且可以监控气相化学反应的过程。这些功能将可以满足于环境保护和工业生产的需求。

参考文献

- [1] Geng H, Zhou L. How Semiconductor Chips Are Made [J]. Semiconductor Manufacturing Handbook, Mcgraw Hill, New York, 2005,
- [2] Doering R, Nishi Y. Handbook of Semiconductor Manufacturing Technology [M]. Crc Press, 2007.
- [3] Cui S, Pu H, Wells S A, et al. Ultrahigh Sensitivity and Layer-Dependent Sensing Performance of Phosphorene-Based Gas Sensors [J]. Nature Communications, 2015, 6, 8632.
- [4] Tittl A, Giessen H, Liu N. Plasmonic Gas and Chemical Sensing [J]. Nanophotonics, 2014, 3(3): 157-1580.
- [5] Rumyantsev S, Liu G, Shur M S, et al. Selective Gas Sensing with a Single Pristine Graphene Transistor [J]. Nano Lett, 2012, 12(5): 2294-2298.
- [6] Ohno S, Kadono T, Kurosawa K, et al. Production of Sulphate-Rich Vapour During the Chicxulub Impact and Implications for Ocean Acidification [J]. Nature Geoscience, 2014, 7(4): 279.
- [7] Kehe K, Szinicz L. Medical Aspects of Sulphur Mustard Poisoning [J]. Toxicology, 2005, 214(3): 198-209.
- [8] Ernst A, Zibrak J D. Carbon Monoxide Poisoning [J]. N Engl J Med, 1998, 339(22): 1603-1608.
- [9] Kr LI W, Tobera R, Willms I, et al. Early Forest Fire Detection and Verification Using Optical Smoke, Gas and Microwave Sensors [J]. Procedia Engineering, 2012, 45, 584-594.
- [10] Qiu B, Zhang M, Wu L, et al. Gas-Solid Interfacial Modification of Oxygen Activity in Layered Oxide Cathodes for Lithium-Ion Batteries [J]. Nature Communications, 2016, 7, 12108.
- [11] Wang C, Yin L, Zhang L, et al. Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors [J]. Sensors, 2010, 10(3): 2088-2098.
- [12] Yoon H J, Yang J H, Zhou Z, et al. Carbon Dioxide Gas Sensor Using a Graphene Sheet [J]. Sensors Actuators B: Chem, 2011, 157(1): 310-313.
- [13] Varghese S S, Lonkar S, Singh K, et al. Recent Advances in Graphene Based Gas Sensors [J]. Sensors Actuators B: Chem, 2015, 218, 160-165.
- [14] Llobet E. Gas Sensors Using Carbon Nanomaterials: A Review [J]. Sensors Actuators B: Chem, 2013, 179, 32-45.
- [15] Liu N, Tang M L, Hentschel M, et al. Nanoantenna-Enhanced Gas Sensing in a Single Tailored Nanofocus [J]. Nature Materials, 2011, 10(8): 631.
- [16] Rodrigo D, Limaj O, Janner D, et al. Mid-Infrared Plasmonic Biosensing with Graphene [J]. Science, 2015, 349(6244): 165-168.
- [17] Hu H, Yang X, Zhai F, et al. Far-Field Nanoscale Infrared Spectroscopy of Vibrational Fingerprints of Molecules with Graphene Plasmons [J]. Nature Communications, 2016, 7, 12334.
- [18] Simon I, Arndt M. Thermal and Gas-Sensing Properties of a Micromachined Thermal Conductivity Sensor for the Detection of Hydrogen in Automotive Applications [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2002, 97, 104-108.

- [19] Jain K, Pant R, Lakshmikumar S. Effect of Ni Doping on Thick Film SnO₂ Gas Sensor [J]. *Sensors Actuators B: Chem*, 2006, 113(2): 823-829.
- [20] Xu J, Pan Q, Tian Z. Grain Size Control and Gas Sensing Properties of ZnO Gas Sensor [J]. *Sensors Actuators B: Chem*, 2000, 66(1-3): 277-279.
- [21] Han C-H, Hong D-W, Han S-D, et al. Catalytic Combustion Type Hydrogen Gas Sensor Using TiO₂ and Uv-Led [J]. *Sensors Actuators B: Chem*, 2007, 125(1): 224-228.
- [22] Opekar F, Štul K K. Electrochemical Gas Sensors [J]. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 2009,
- [23] Briand D, Manzardo O, de Rooij N F, et al. Gas detection using a micromachined FTIR spectrometer [C] *Sensors*, 2007 IEEE. IEEE, 2007: 1364-1367.
- [24] Schedin F, Geim A, Morozov S, et al. Detection of Individual Gas Molecules Adsorbed on Graphene [J]. *Nature Materials*, 2007, 6(9): 652.
- [25] Kong J, Chapline M G, Dai H. Functionalized Carbon Nanotubes for Molecular Hydrogen Sensors [J]. *Adv Mater*, 2001, 13(18): 1384.
- [26] Cui S, Pu H, Wells S A, et al. Ultrahigh Sensitivity and Layer-Dependent Sensing Performance of Phosphorene-Based Gas Sensors [J]. *Nat Commun*, 2015, 6, 8632.
- [27] Liu N, Tang M L, Hentschel M, et al. Nanoantenna-Enhanced Gas Sensing in a Single Tailored Nanofocus [J]. *Nat Mater*, 2011, 10(8): 631-636.
- [28] Della Gaspera E, Guglielmi M, Agnoli S, et al. Au Nanoparticles in Nanocrystalline TiO₂-NiO Films for Spr-Based, Selective H₂S Gas Sensing [J]. *Chem Mater*, 2010, 22(11): 3407-3417.
- [29] Buso D, Busato G, Guglielmi M, et al. Selective Optical Detection of H₂ and CO with SiO₂ Sol-Gel Films Containing NiO and Au Nanoparticles [J]. *Nanotechnology*, 2007, 18(47): 475505.
- [30] Atkins P W, Friedman R S. *Molecular Quantum Mechanics* [M]. Oxford University Press, 2011.
- [31] Shelton R D, Nielsen A, Fletcher W. The Infrared Spectrum and Molecular Constants of Sulfur Dioxide [J]. *J Chem Phys*, 1953, 21(12): 2178-2183.
- [32] Grigorenko A, Polini M, Novoselov K. Graphene Plasmonics [J]. *Nature Photonics*, 2012, 6(11): 749.
- [33] Abedinpour S H, Vignale G, Principi A, et al. Drude Weight, Plasmon Dispersion, and AC Conductivity in Doped Graphene Sheets [J]. *Physical Review B*, 2011, 84(4): 045429.
- [34] Varghese S S, Varghese S H, Swaminathan S, et al. Two-Dimensional Materials for Sensing: Graphene and Beyond [J]. *Electronics*, 2015, 4(3): 651-687.
- [35] Juan M L, Righini M, Quidant R. Plasmon Nano-Optical Tweezers [J]. *Nature Photon*, 2011, 5(6): 349.
- [36] Marag O M, Jones P H, Gucciardi P G, et al. Optical Trapping and Manipulation of Nanostructures [J]. *Nature Nanotech*, 2013, 8(11): 807.
- [37] Barik A, Otto L M, Yoo D, et al. Dielectrophoresis-Enhanced Plasmonic Sensing with Gold Nanohole Arrays [J]. *Nano Lett*, 2014, 14(4): 2006-12.
- [38] Freedman K J, Otto L M, Ivanov A P, et al. Nanopore Sensing At Ultra-Low Concentrations Using Single-Molecule Dielectrophoretic Trapping [J]. *Nature Communications*, 2016, 7, 10217.

- [39] Xu H, K Li M. Surface-Plasmon-Enhanced Optical Forces in Silver Nanoaggregates [J]. *Phys Rev Lett*, 2002, 89(24): 246802.
- [40] Xu X, Shi L, Liu Y, et al. Enhanced Optical Gradient Forces Between Coupled Graphene Sheets [J]. *Sci Rep*, 2016, 6, 28568.
- [41] Zhang J, Liu W, Zhu Z, et al. Towards Nano-Optical Tweezers with Graphene Plasmons: Numerical Investigation of Trapping 10-nm Particles with Mid-Infrared Light [J]. *Sci Rep*, 2016, 6, 38086.
- [42] Kim J-D, Lee Y-G. Graphene-Based Plasmonic Tweezers [J]. *Carbon*, 2016, 103, 281-90.
- [43] Barik A, Zhang Y, Grassi R, et al. Graphene-Edge Dielectrophoretic Tweezers for Trapping of Biomolecules [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1867.
- [44] Zhang Y-H, Chen Y-B, Zhou K-G, et al. Improving Gas Sensing Properties of Graphene by Introducing Dopants and Defects: A First-Principles Study [J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(18): 185504.
- [45] Zhang Y-H, Han L-F, Xiao Y-H, et al. Understanding Dopant and Defect Effect on H₂S Sensing Performances of Graphene: A First-Principles Study [J]. *Comp Mater Sci*, 2013, 69, 222-8.
- [46] Paul R K, Badhulika S, Saucedo N M, et al. Graphene Nanomesh as Highly Sensitive Chemiresistor Gas Sensor [J]. *Anal Chem*, 2012, 84(19): 8171-8.
- [47] Ferrari A C, Basko D M. Raman Spectroscopy as a Versatile Tool for Studying the Properties of Graphene [J]. *Nature Nanotechnology*, 2013, 8(4): 235.

第五章 柔性石墨烯等离子体红外增强探测

5.1 引言

微纳技术的发展已经使得基于可弯曲、可植入、可穿戴设备的光电子器件被广泛使用。相比于传统的刚性光电子系统,这种新一代电子设备在弯曲平面上具有出色的便携性、轻量化和适形接触等前所未有的优势。对于等离子体而言,机械灵活的基底可以操纵和控制等离子体结构和入射波之间的相互作用,可以根据所需的功能修改入射波的透射、反射和吸收,还可实现调谐。特别是近年来,传统微米和纳米制造技术的扩展,例如纳米压印和分子自组装等,可以在不同柔性基底上设计制备功能性的结构。这些技术的发展为等离子体的柔性应用开辟了新的方向,包括柔性和弹性基底上的超材料,光波吸收体和探测器和生物传感等。

然而,以往对石墨烯等离子体的研究主要集中在多种无机刚性基底上。例如,常见的 SiO_2/Si 是最容易获得的栅极可调的基底^[1,2]。原子级平整的 h-BN 可以降低石墨烯等离子体受到的杂质散射^[3],上下氮化硼夹住的石墨烯上可产生高局域场束缚和低阻尼衰减的等离子体^[4]。非极性的类金刚石基底^[5]和红外透明的 CaF_2 薄膜^[6]被用于研究石墨烯等离子体激元的本征色散关系和分子指纹检测。诚然,刚性基底能够与研究石墨烯等离子体提供足够稳定的系统,但是如果解除限制、并将石墨烯等离子体激元集成到柔性衬底上,将会有更多扩展的应用。例如,柔性的石墨烯等离子体生物传感器可以与真实世界的表面保形接触,从而配置为人体可穿戴的功能部件。这项功能若是应用于生物医学、诊断学、医疗保健和疾病治疗中是非常理想的^[7]。此外,柔性基底可以增加与探测样品的接触面积,提高样品信号采集强度。这在柔性金属等离子体的表面增强拉曼光谱中得到了证明^[8]。此外,许多理论计算和模拟已经设计了诸多柔性石墨烯等离子体器件。曲面上的石墨烯等离子体由于其机械可调谐性,有望应用于各种紧凑光电子器件。

本章,我们将通过实验研究柔性石墨烯等离子体的性质,并且讨论柔性条件下石墨烯等离子体用于增强分子红外吸收的影响。为将来柔性等离子体的研究和应用作前期探索。

5.2 研究背景介绍

5.2.1 金属体系柔性条件下的等离激元

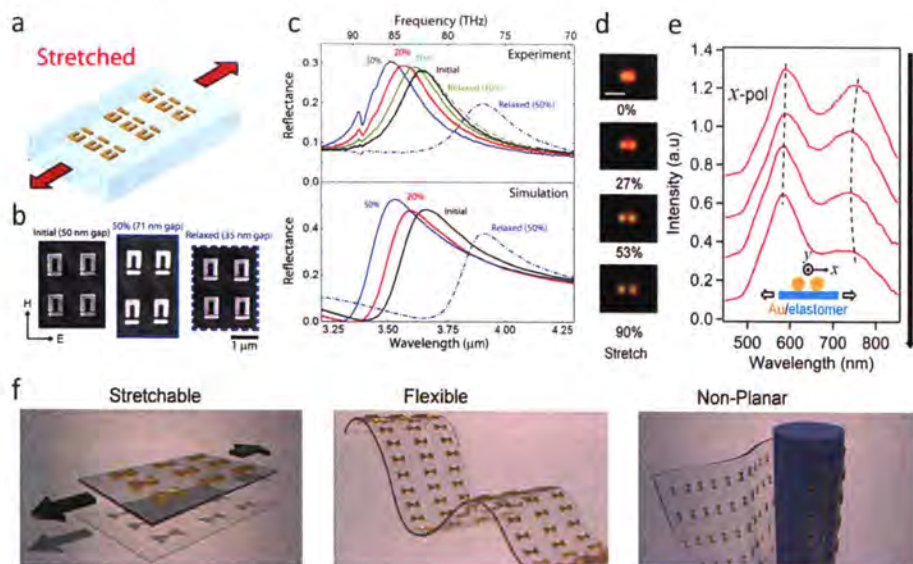


图 5.1 (a) 柔性基底上拉伸金属等离激元阵列的示意图。(b) 未拉伸、拉伸 50% 和释放拉伸时金属开口谐振环的 SEM 照片。(c) 在应用的应变高达 50% 的情况下, 金属开口谐振环结构阵列的 FTIR 反射率实验结果 (上部分) 和模拟结果 (下部分)。(d) 不同拉伸形变下纳米粒子二聚体的结构变化的暗场显微镜图像。(e) 测量单个金纳米颗粒二聚体在可拉伸的弹性体膜上的暗场散射光谱。从上到下, 该膜被拉伸 0%, 27%, 53% 和 90%。入射偏振光沿二聚体轴 x 方向。(f) 这些衬底可用于通过施加机械应变(d)来调节等离激元结构的光学性质。柔性薄膜也可以直接转移并缠绕在非平面表面上。图 (a, b, c) 摘自文献^[13]。图 (d, e) 摘自文献^[14]。图(f)摘自文献^[17]。

Figure 5.1 (a) The panel shows a schematic of a stretched array. (b) SEM images of an array of 2×2 SRR-bar unit cells initially, relaxed, and for 50% strain. The measured gap distances from ESEM images are shown in parentheses. (c) The experimental FTIR reflectance data for an array of SRR-bar structures under applied strains of up to 50% are shown in the top panel. (d) Dark-field microscope images of the dimer at different stretching distances. (e) Measured dark-field scattering spectra of a single Au nanoparticle dimer deposited on stretchable elastomeric film. From top to bottom, the film is stretched by 0%, 27%, 53%, and 90%. Incident light is polarized along the dimer axis. (f) These substrates could be used to tune the optical properties of plasmonic structures by applying mechanical strain. Flexible films can also be directly transferred and wrapped around nonplanar surfaces.

金属材料由于载流子浓度难以受到调制, 因而只能通过改变金属等离激元结构的尺寸和形貌以及改变其所在的介质环境的方法来实现调控。尽管有许多间接的方法可以实现金属等离激元的调控, 包括光学^[9]、电学^[10]、铁电体^[11]和热方法^[12]。但是, 这

些方法都是在制备等离子体结构时引入外部条件才能达到调控的目的,难以实现真正的动态调控。将金属等离子体结构制备在柔性基底之上,通过施加应力,可以在纳米尺度下精细调控金属结构,从而实现对等离子体的动态调控。如图所示,2010年 Atwater 小组^[13]和 Baumberg 小组^[14]同时报道了基于柔性衬底拉伸调控的金属结构。在不同的拉伸条件下,金属开口环谐振腔和纳米颗粒二聚之中的金属结构的间距可以在精细的纳米尺度受到调控,进而影响其散射光谱的峰位。Atwater 小组在拉伸 50% 的条件下,实现了接近 10 个太赫兹的宽带调控范围。此外,这种应力调控的方法是可逆的,释放拉伸以后,其共振频率可以得到恢复^[13]。Hatice altug 小组在 2011 年提出使用纳米孔掩膜版的方法直接在柔性基底上制备大面积、低成本的等离子体结构。他们制备的柔性基底不仅可以满足上述拉伸的功能,还可以实现弯折以及扭曲(图 3.1f)^[7]。

基于柔性结构的金属等离子体可以应用于诸多方面。Garcia-Vidal 小组在 2012 年成功制备出可适形于非平面结构的表面等离子体激元(conformal surface plasmons, CSPs)。这种表面等离子体波可以在柔性薄膜上从微波到中红外频率的宽带范围内进行长距离传播。这种柔软的纸状薄膜可以弯曲、折叠,甚至扭曲来适用不同的形状需求^[15]。Yibin Ying 小组在 2016 年开发了一种基于柔性和透明薄膜的表面增强拉曼散射(SERS)-快速拉曼成像方法。这种特定的 SERS 基底可以适形地附着到样品表面以增强分析物的拉曼信号,良好的光学透明性允许从基底背面激发和收集信号。因此,只需将其附着到感兴趣的表面,就可以实现快速拉曼成像^[8]。Dahlin 小组在 2016 年利用具有共轭聚合物的等离子体表面获得了全彩色柔性电子纸。这种新型电子纸是大面积超薄电致变色材料,具有无偏振响应、快速响应时间和长期稳定性。这项技术为超低功耗的新型电子阅读器和海报开辟了一种崭新的思路^[16]。

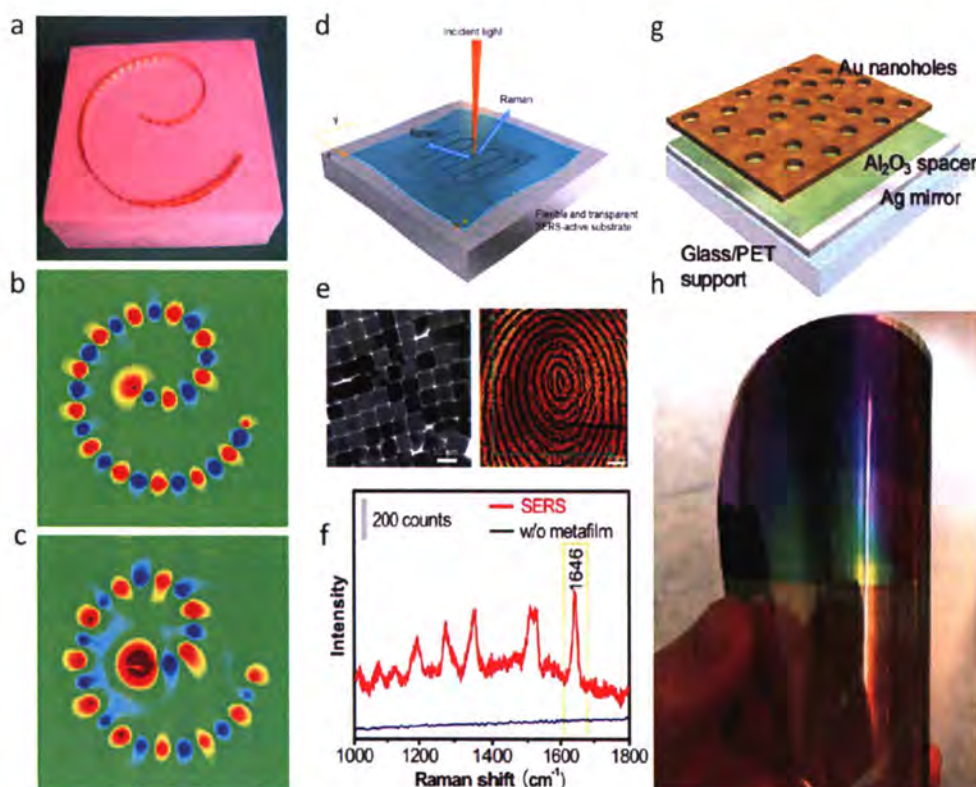


图 5.2 (a) 典型的适形表面等离子波导的一张照片。图中为泡沫基底支撑的曲率半径为 20mm，最大曲率半径为 40mm 的螺旋形超薄 CSP 样品。(b, c) CSP 波在螺旋曲面的模拟(b)和测量结果(c)。(d)柔性基底拉曼增强工作原理示意图。(e) 左侧柔性基底上的金属纳米颗粒，用以激发出等离激元。右侧为使用柔性等离激元基底对人体指纹拉曼成像。(f)柔性基底上拉曼光谱增强。(g, h) 具有共轭聚合物的等离激元超曲面的结构组成(g)和彩色柔性电子纸样品(h)。图 (a, b, c) 摘自文献^[15]。图 (d, e, f) 摘自文献^[18]。图 (g, h) 摘自文献^[16]。

Figure 5.2 (a) Fabricated sample of the spiralshaped ultrathin CSP film with an initial curvature radius of 20 mm and a maximum curvature radius of 40 mm, in which $a = 2$ mm, $d = 5$ mm, $h = 4$ mm, $w = 5$ mm, and $t = 0.018$ mm. The CSP film is supported by a foam substrate with nearly unity dielectric constant. (b and c) Full-wave simulation (b) and experimental (c) results of electric field distributions (E_y) at 11 GHz on the plane lying 1.5 mm above the spiral sample. (d) Raman enhancement working principle of flexible substrate. (e) The metal nanoparticles on the flexible substrate on the left are used to stimulate plasmons. On the right, a human fingerprint Raman imaging is performed using a flexible plasmon substrate. (f) Raman spectroscopy enhancement on a flexible substrate. (g) Schematic of the metasurface. (h) A photo of a sample on polyethylene terephthalate (PET) support with a color palette generated by a gradient in the alumina thickness.

5.2.2 石墨烯柔性等离激元

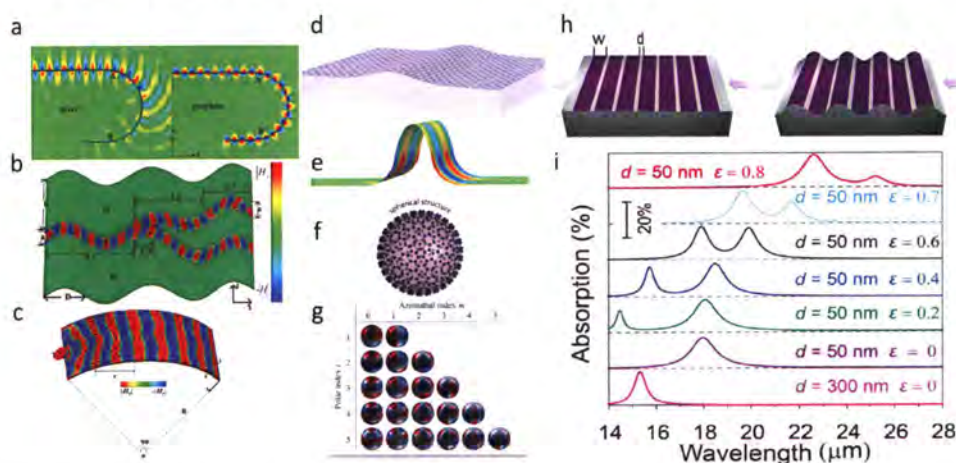


图 5.3 (a) 对比石墨烯和纳米银薄膜上 180° 弯曲波导的模拟结果。(b) Y 形柔性波导。(c) 柔性的 Luneburg 透镜。(d) 石墨烯覆盖的凸曲面基底示意图。(e) 石墨烯等离激元表面波导在凸曲面基底的电荷密度分布。(f) 石墨烯包裹的纳米颗粒示意图。可以通过简化的表面电导率方法处理石墨烯纳米球的光学响应。(g) 不同极坐标和方位角上石墨烯纳米球体上诱导的等离激元电荷分布。(h) 在柔软的衬底上施加应力，调控石墨烯纳米结构示意图。(i) 不同形变条件下，受到基底调控的石墨烯等离激元吸收光谱。图 (a, b, c) 摘自文献^[20]。图 (d, e) 摘自文献^[21]。图 (f, g) 摘自文献^[23]。图 (h, i) 摘自文献^[22]。

Figure 5.3 (a) The simulation results of the 180° -bending waveguide. (b) The Y-shaped flexible waveguide. (c) The Flexible Luneburg lens. (d) Schematic view of convex curved substrates covered by graphene. (e) The surface charge density distribution ρ_s on the curved graphene surface. (f) Graphene-coated nanoparticle schematic. The optical response of the graphene nanospheres can be handled by a simplified surface conductivity method. (g) Representation of the induced charge profiles of the multipole plasmons. (h) Schematically show the GNRA on flat and waved soft substrate (i) Absorption spectra of GNRA on flat substrate and waved substrate.

由于石墨烯的原子级厚度和优异的微观机械性能，它被认为是一种理想的柔性材料。在云母基底上的单层石墨烯的弯曲变化高达 45% ^[17]，因此可用于柔性显示屏幕和发光二极管^[18, 19]。诸多关于柔性石墨烯的等离子体激元器件也在理论上被设计出来。Tie Jun Cui 小组在 2013 年证实，与贵金属相比，石墨烯对表面上的 SPP 具有更强的约束。他们仿真了不同形状的石墨烯支持的柔性波导，包括弯曲波导、变体 Y 形波导、S 形波导、螺旋波导和弯曲莱内伯透镜等^[20]。Alexander B. Khanikaev 小组则发现曲面既可以支持弯曲传播的波导模式，另外，在合适的弯曲弧度设计下也可以将等

离激元束缚在凸起的曲面上^[21]。Jianfeng Zang 小组探索了使用柔性基底改变石墨烯纳米条带的弯曲和条带间距从而实现调控等离激元电场分布和共振频率^[22]。在弯曲极限下, N. Asger Mortensen 分析了石墨烯包裹的纳米球上支持的多种局域态的谐振模式^[23]。

然而, 基于柔性条件下的石墨烯等离激元还没有得到实验证实。这主要是由于难以通过加工技术(如电子束光刻(EBL)或聚焦离子束刻蚀(FIB))在柔性和机械柔性衬底上精确制造石墨烯纳米结构(约 100 nm)^[7]。此外, 有机柔性衬底始终在中红外波段具有较强的吸收, 在光谱中覆盖了石墨烯等离激元的吸收峰, 不能满足远场红外光谱测量的要求^[24]。

在本章我们采用背部支撑的方法在透明云母薄片上展示了柔性石墨烯等离激元器件。石墨烯/云母异质结表现出高度的柔韧性(弯曲半径低至 1 mm)。弯曲条件下的石墨烯等离激元具有良好的稳定性以及可调谐性。电磁模拟显示石墨烯等离激元的弯曲半径低至~100 nm 时, 对石墨烯等离子体激元的影响甚微。此外, 原子级平坦的云母表面有助于促进等离子体激元的长寿命。

5.3 实验设计与样品制备及表征

5.3.1 实验设计

制备柔性石墨烯等离激元的关键是设计合适的柔性基底。传统有机物柔性基底例如 PDMS 和 PET 等由有机复合物组成, 因此在中外区域含有丰富的分子振动吸收^[24]。我们采用无机的云母基底。因为它具有很高的柔韧性和透光率(在可见光区域> 80%^[25, 26]。特别是石墨烯单分子层可以在云母表面达到原子级平坦水平^[27]。此外, 云母还具有许多其他独特的优点: 耐高温、化学惰性表面、绝缘性好和低成本等^[28, 29]。柔性透明的云母基底是用于材料生长的优良衬底。与二维材料结合的异质结结构, 已被证明可用于光电探测器^[30, 31]、光致发光^[32]和锂离子电池等^[33]。

激发石墨烯等离激元需要精确制备纳米条带结构。云母基底的柔性和高绝缘性使得直接在其上加工纳米条带存在困难。为了解决柔性带来的机械适应变性, 我们在云母的背部粘附 Si 衬底作为支撑。为了后续能够分离云母和支撑基底, 我们使用 PMMA 作为粘附剂。云母的高绝缘性会在电子束曝光过程中富集电荷, 从而影响到 PMMA 曝光的剂量, 最终影响纳米条带的精度。为了解决这个问题, 我们在 PMMA 掩膜上

蒸镀一层导电薄膜, 结合 Si 衬底用以导走电子束入射的电荷。作为柔性基底的云母的厚度已经难以受到栅压的有效调控, 因此我们采用第二章的离子凝胶顶栅实现柔性衬底上电学可调的性质。

5.3.2 样品制备及表征

首先需要验证云母基底的红外透光性能, 因为基底的声子或者分子振动都会与石墨烯等离子激元耦合, 过多太强的耦合则会掩盖消光谱上等离子激元的共振吸收峰, 难以探测等离子激元的性质。如图 5.4 是不同厚度的云母红外吸收光谱, 随着厚度的增加其 1000 cm^{-1} 左右的吸收峰增强并且展宽, 为了兼顾透光性和基底的稳固性, 我们选择 $10\text{ }\mu\text{m}$ 左右厚度的云母作为柔性基底。

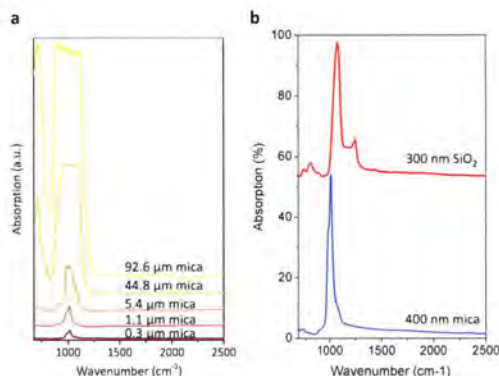


图 5.4 (a) 不同厚度云母样品的红外光谱。(b) 比较 300 nm 厚的 SiO_2 和 308 nm 云母之间的红外吸收光谱。

Figure 5.4 (a) FTIR spectra of different thickness of mica samples. (b) A comparison of the IR absorption spectra between 300 nm thick SiO_2 and 308 nm mica.

(1) 石墨烯生长、转移

通过化学气相沉积 (CVD) 法在铜膜上生长石墨烯, 然后通过湿法转移到柔性云母基底。

(2) 背部支撑

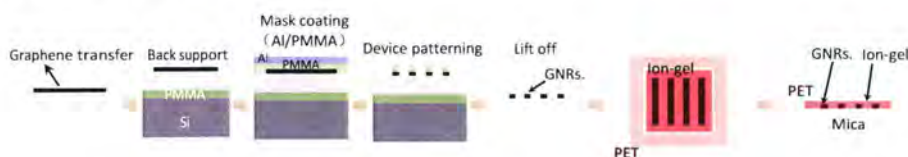


图 5.5 用于在云母片上制造柔性石墨烯等离子激元器件的工艺过程示意图。

Figure 5.5. Schematic diagram of the typical procedure of back-support method for fabricating the flexible graphene plasmonic devices on mica sheets.

接下来, 950 K PMMA 溶液以 2000 rpm 旋涂在 Si 衬底上。在溶剂挥发完全之前, 将石墨烯/云母尽快固定在 Si 基板上。样品在 50 °C 烘烤 15 分钟, 使 PMMA 膜完全干燥。然后, 将另一个 280 nm 950K PMMA 层旋涂在石墨烯/云母表面上作为掩模, 并在其上沉积 15 nm 的 Al 膜作为导电层。

(3) 柔性测量

将柔性云母装置粘贴到 PET 膜 (厚度 200 μm) 上。PET 薄膜用作固定支架, 通过机械剥离进一步使云母基底变薄, 并确保实验测试的稳定性。

在器件上旋涂离子凝胶以实现电调石墨烯等离子体激元。

5.4 实验结果与讨论

5.3.1 基于柔性石墨烯-云母异质结的等离子激元器件

图 5.6(a)说明了柔性石墨烯等离子激元器件的工作原理。采用硅衬底背部支撑法制备石墨烯纳米带阵列 (GNR), 以克服柔性云母薄片软弱和机械变形的问题。图 5.6(b)显示了 6 对石墨烯等离子体激元串联器件的光学照片。如图可见在弯曲条件下, 器件完好, 没有发生明显的损害。图 5.6(c)和图 5.6(d)显示了 GNRs 的扫描电子显微镜 (SEM) 和原子力显微镜 (AFM) 图像。GNR 的表面形态证明我们的方法能够在尺寸小于 100 nm 的异质结构中准确、均匀和无损地制造石墨烯纳米结构。云母基底的另一个重要优势是其透明性。我们的柔性器件透光率在整个可见光范围内高于 75% (图 5.6(e))。图 5.6(f)显示离子凝胶顶栅可以使用较小的栅极电压 ($< 8\text{ V}$) 实现较大范围石墨烯费米能级 ($> 0.8\text{ eV}$) 的移动。石墨烯载流子浓度的有效控制, 是实现宽带调控石墨烯等离子激元的基础^[34, 35], 这在第二章的实验中得到充分证实。

通过傅里叶变换红外显微光谱仪 (FTIR) 表征石墨烯的等离子体激元的特性。在纳米条带中, 外部自由光子由条带边缘反射的波矢能够匹配等离子激元的激发条件, 局域等离子体激元可以被直接激发。基于石墨烯的电学可调性, 使用原位光谱方法来获得等离子体激元的消光光谱, $T = 1 - T_{\text{EF}} / T_{\text{CNP}}$, 其中 T_{CNP} 和 T_{EF} 分别是在石墨烯的电荷中性点 (CNP) 和 E_{F} 处收集到的透射谱。

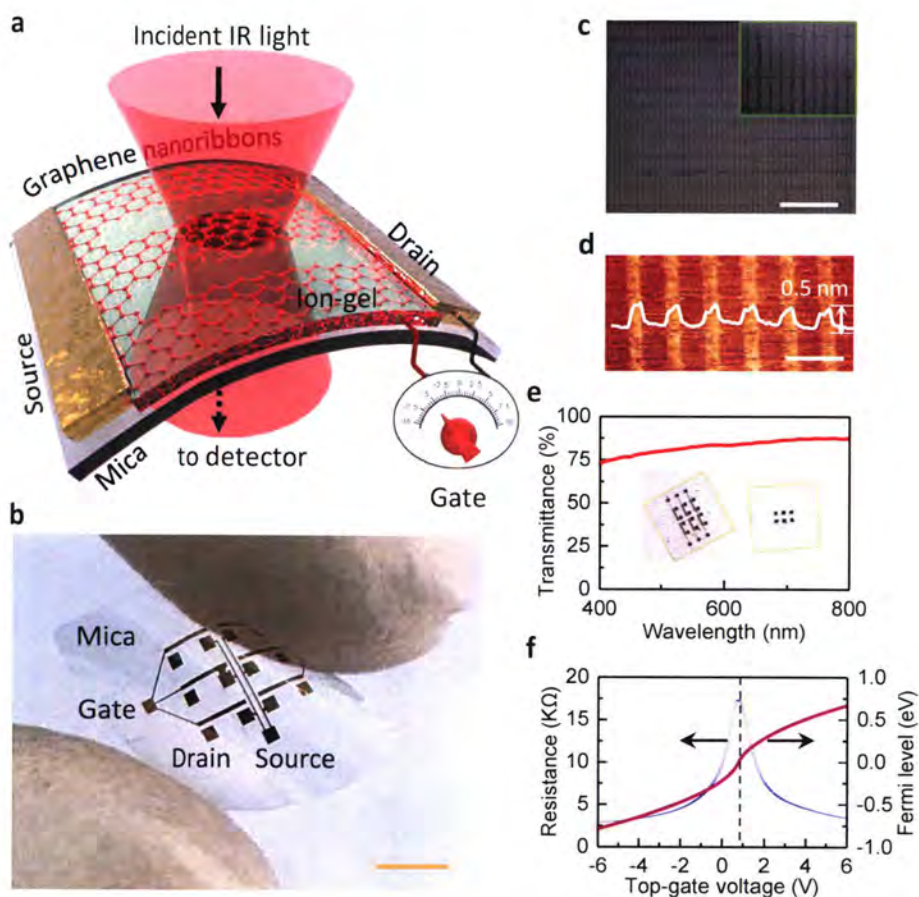


图 5.6 柔性石墨烯-云母异质结构等离激元器件。(a) 等离激元激发的示意图。(b) 石墨烯-云母异质结构等离激元器件的照片。比例尺是 2.5 mm。(c) 石墨烯纳米条带的 SEM 图像。比例尺是 2 μm。插图：纳米条带放大图。(d) 石墨烯纳米条带的 AFM 图像。插图：纳米条带的高度，GNR 在云母基底上具有约 0.5 nm 的均匀厚度。比例尺为 0.2 μm。(e) 器件在可见光范围内的透射率。(f) 由离子凝胶顶栅调控的石墨烯典型转移特性曲线和费米能级随着栅极电压的变化。

Figure 5.6 Flexible graphene-mica heterostructure plasmonic device. (a) Schematic illumination of plasmon excitation and detection of our flexible graphene-mica plasmonic device. (b) Photograph of our as-prepared graphene-mica heterostructure plasmonic devices. The scale bar is 2.5 mm. (c) SEM image of the GNRs. Inset: zoom-in view of nanoribbons. (d) AFM image of GNRs. Inset: line-scan profile of the image. The GNRs have a uniform thickness of ~0.5 nm on the mica substrate. (e) The transmittance of our flexible graphene-mica heterostructure plasmonic devices in the visible range. (f) Typical transfer characteristics and Fermi level of graphene controlled by the ion-gel top gate.

5.3.2 柔性等离激元器件的弯折性能表征

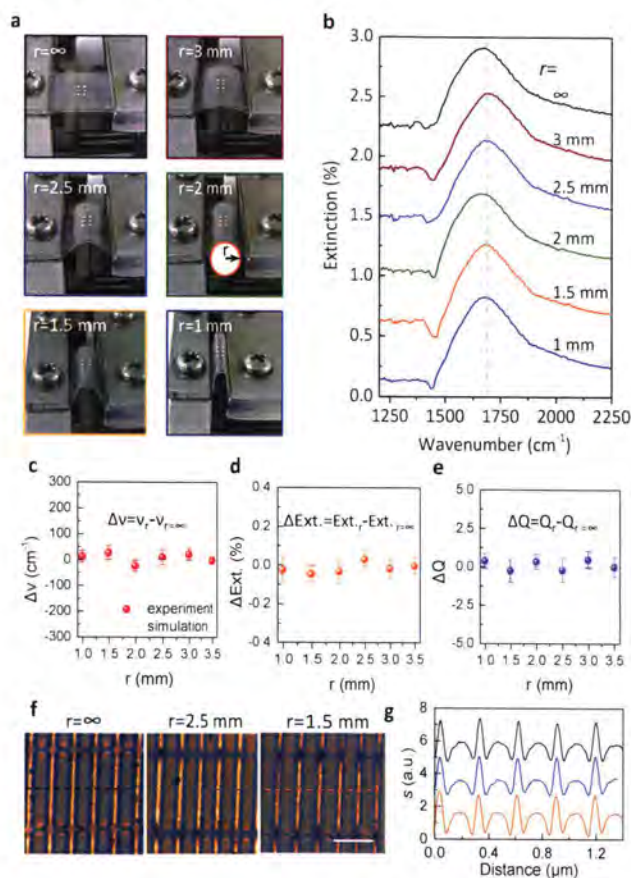


图 5.7 柔性等离激元器件的弯折性能表征。(a) 不同弯曲曲率半径 (r) 下器件状态的照片, 从上到下弯曲半径的变化范围依次从 ∞ (平坦) 到 1 mm。(b) 对应于图(a)的不同弯曲半径时等离子体激元的消光谱。(c), (d), (e) 分别为柔性石墨烯-云母等离子体激元器件的共振频率 (ν), 消光强度 (Ext.) 和品质因子 (Q) 随弯曲半径的变化。红点和灰色虚线分别代表实验和模拟结果。(f) 不同的弯曲半径下 (包括 $r=\infty$, 2.5 mm 和 1.5 mm) 石墨烯纳米条带的近场图像。比例尺是 $0.5 \mu\text{m}$ 。(g)来自对应于图(f)中的虚线跨越范围的等离激元近场信号强度的分。

Figure 5.7 Bending-independent performance of our flexible graphene plasmonic devices. (a) Photographs of our devices with different bending curvature radii (r) ranging from ∞ (flat) to 1 mm. (b) Experimental extinction spectra of our graphene-mica plasmonic devices with different bending radii corresponding to (a). (c), (d), (e) The variation of resonance frequency (ν), extinction intensity (Ext.) and quality factor (Q) of our flexible graphene-mica plasmonic devices as a function of bending radius, respectively. The red dots and grey dashed lines represent experimental and simulation results, respectively. (f) Nano-infrared imaging of GNRs in our devices with different bending radii including $r =$

∞ , 2.5 mm and 1.5 mm, respectively. The scale bar is 0.5 μm . (g) Line profiles across the plasmonic fringes from the experimental results corresponding to the dashed line in (f).

我们对柔性石墨烯-云母异质结构等离子体器件进行了一系列柔性性能的测试。图 5.7(a)显示了石墨烯-云母 ($\sim 120 \mu\text{m}$ 厚度) 异质结结构能够以 3.5 mm~1 mm 的不同半径弯曲, 且保持器件的结构不受损害。测量弯曲的机械台是实验室自制的。图 5.7(b)测量了柔性器件在各种弯曲半径下的等离子体激光光谱响应。这些消光响应的主要特征几乎相同。每个消光光谱中都有一个突出的峰, 它起源于石墨烯等离子体激光共振吸收。图中垂直线定位共振频率峰位。值得注意的是, 即使弯曲半径低至 1 mm, 我们也没有观察到器件的任何损坏。并且等离子体激光可以被有效激发, 与本征状态下相比, 消光谱没有明显变化。测量结果充分证实, 我们在云母基底上制备的石墨烯等离子体器件具有良好的柔性, 可以承受较大程度的弯曲, 同时保持其等离子体共振特性不被影响。

共振频率 (ν), 消光强度 (Ext.) 和品质因子 (Q) 是等离子体实际应用中最重要三个指标^[36-38]。我们从图 5.7(b)的实验光谱中中提取了柔性器件在各种弯曲半径的特征值, 并与仿真结果进行了比较。在不同弯曲半径下其共振频率变化的最大范围为 $\Delta\nu=25 \text{ cm}^{-1}$ 。与等离子体的共振频率 ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$) 和等离子体共振峰半高宽 (FWHM, $\sim 330 \text{ cm}^{-1}$) 相比, 这个峰位移动变化非常小。与平坦状态的器件相比, 消光强度 (图 5.7(d)) 和品质因子 (图 5.7(e)) 随弯曲半径的变化分别为 $\pm 0.05\%$ 和 $\pm 0.5\%$, 也可以忽略不计。这些结果进一步证实等离子体的性质几乎不受弯曲强度的影响, 具有优异的机械稳定性能。

为了直接观察不同弯曲半径下的条带上的局域等离子体激光近场局电场的分布, 我们使用散射近场扫描光学显微镜 (s-SNOM) 对器件在不同弯曲半径下进行成像^[39]。实验中入射激光的激发频率为 895 cm^{-1} , 能够有效激发等离子体。如图 5.7(f)所示, 对应不同的弯曲半径, $r=\infty$, 2.5 mm 和 1.5 mm 时, 石墨烯条带阵列顶部位置的二维扫描近场图像。

平行于条带边缘排列的明亮条纹是由针尖激发的等离子体激光与在边缘反射后回来的等离子体激光相长干涉形成。图 5.7(g)绘出了从 s-SNOM 图像中提取的条纹电场在空间的分布状态。在不同的弯曲半径下, 收集的局域等离子体激光近场信号的强度和分布状态

与平坦时采集的信号相同。这些近场结果进一步精细地验证了石墨烯-云母等离子体激元器件性能与弯曲状态无关，这与数值计算的结果也非常一致（见下文）。

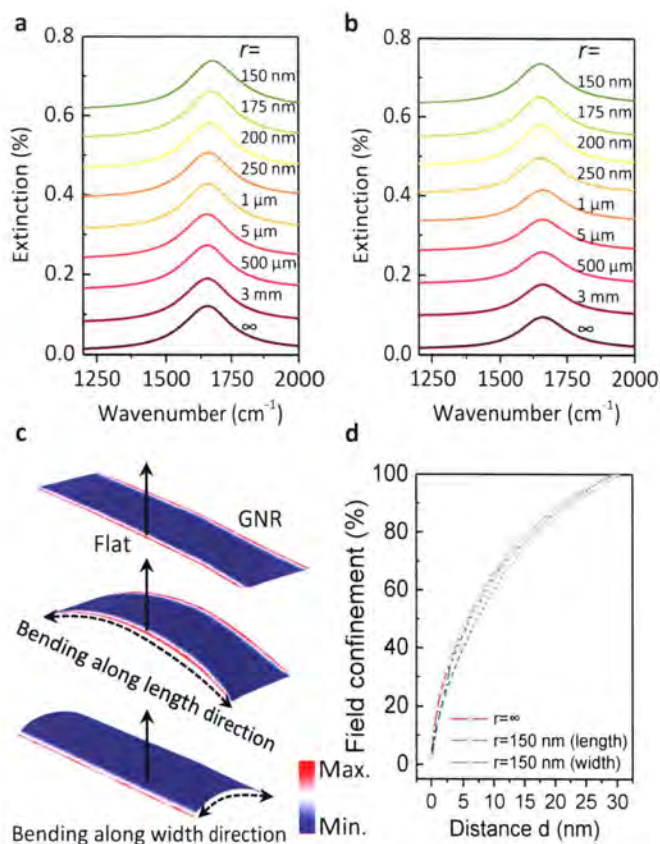


图 5.8 不同弯曲半径下柔性石墨烯等离子体激元的模拟结果。(a), (b) 分别沿这纳米条带长度方向和宽度方向弯曲的石墨烯等离子体激元的消光谱。(c) 对应于(a, b)中的共振峰位处，等离子体激元在纳米条带的电荷分布。(d) 由(c)中箭头指示方向，计算石墨烯等离激元的局域场束缚随着远离条带的距离变化关系。

Figure 5.8 Simulation results of flexible graphene plasmon. (a), (b) Calculated extinction spectra of free-standing graphene plasmon on arc nanoribbons bending along the length and width directions, respectively. The corresponding bending radii are indicated. (c) Electric charge distribution of the plasmonic modes, corresponding to the resonance modes in (a, b). (d) The field confinement calculated from (c) along direction indicated by the arrows.

为了解图 5.7 测量的实验结果，我们使用频域有限元模型研究在各种弯曲半径下石墨烯等离激元的变化^[40]。为简单起见，我们仅考虑悬空石墨烯纳米条带沿两个方

向的（即长度和宽度方向）弯曲。计算中使用 Kubo 公式给出石墨烯的表面电导率。图 5.8(a, b)分别绘制了沿长度和宽度方向具有不同弯曲半径的 GNR 的消光谱计算结果。如图所示，即使当纳米带沿着长度和宽度方向弯曲半径达到 150 nm 时，等离激元的消光谱也基本保持不变。提取计算得到的石墨烯等离子体激元的共振频率，消光强度和品质因子的变化曲线见图 5.7 (c-e)，与实验结果十分吻合。我们提取条带的场束缚随着远离石墨烯平面空间距离 d 的变化发现，弯曲状态下的纳米条带近场束缚能力与平坦的石墨烯纳米带几乎一致，等离激元能量都被限制在 20 nm 的空间范围内。这种超高的局域场束缚能力，可以避免在弯曲下等离激元电场分散引起的空间耦合效应，因而可以保护其性质（共振频率，消光强度和品质因子）在不同弯曲状态下不受影响。

5.3.3 柔性循环性能测试

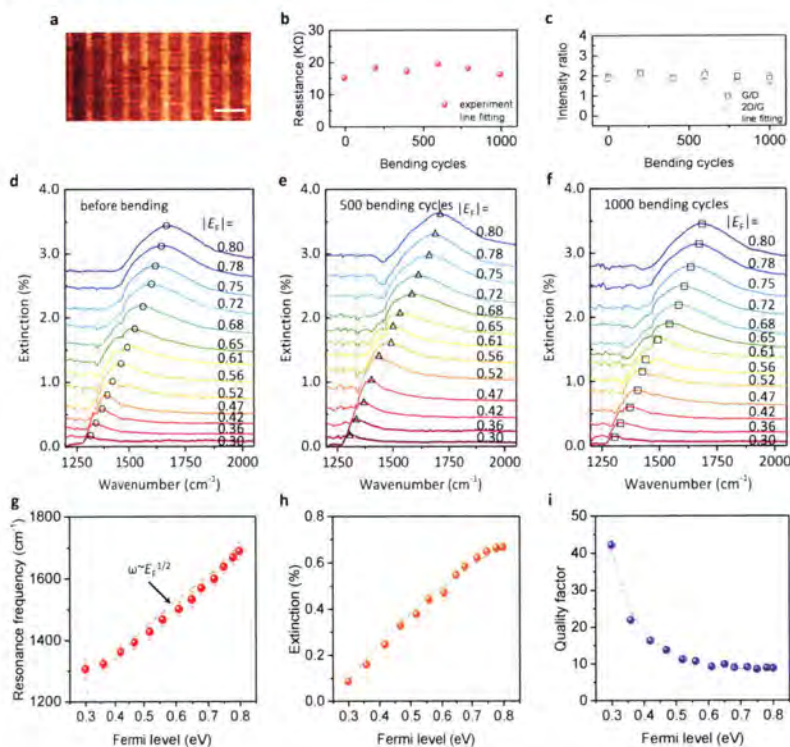


图 5.9 石墨烯-云母等离激元器件的柔性循环性能和宽可调性能测试。(a) 1000 次弯曲循环后石随机区域的墨烯纳米条带的 AFM 图像。比例尺是 0.2 μm 。(b) 石墨烯纳米条带的电阻在不同弯曲次数后的变化。弯曲半径为 3 mm。图中的水平直线是线性拟合结果。(c) 石墨烯纳米条带拉曼光谱的 G/D 和 2D/G 比值在不同弯曲次数后的变化。图中的水平直线是线性拟合结果。(d),

(e), (f) 分别表示在弯曲测试之前, 弯曲 500 和 1000 次之后, 受到离子凝胶顶栅控制的不同费米能级石墨烯等离子体激元器件的消光谱。等离子体共振峰分别由圆圈, 三角形和正方形表示。垂直虚线标记离子凝胶的分子振动模式。(g), (h), (i) 表示在弯曲 1000 次循环之后, 等离子体共振频率, 消光强度和品质因子随着石墨烯费米能级的变化。灰色虚线用以描绘实验数据趋势。

Figure 5.9 Broad tunability and high durability of our flexible graphene-mica plasmonic device. (a) AFM image of the GNRs after 1000 bending cycles. The scale bar is 0.2 μm . (b) Graphene resistance as a function of different bending cycles with a bend radius of 3 mm. Horizontal straight line: a linear fit. (c) G/D and 2D/G ratio value of Raman spectrum of GNRs as a function of different bending cycles. Straight lines: linear fit. (d), (e), (f) Extinction spectra of graphene plasmon device at various values of E_F controlled by ion-gel top gate before bending testing, after 500 and 1000 bending cycles, respectively. The plasmon resonance peaks are indicated by circles, triangles, and squares. The vertical dashed lines indicate the molecular vibrational modes of the ion gel. (g), (h), (i) The plasmon resonance frequency, extinction intensity and quality factor plotted as a function of the Fermi level of the graphene-mica plasmonic device after 1000 bending cycles. The grey dotted curves are guides to the eye.

经受多次弯曲循环而性能不受影响是柔性器件迈向应用的另一个基本条件。我们使用线性马达进一步检验了石墨烯-云母异质结构等离子体激元器件的耐用性能。实验测试 75 分钟内连续弯曲 1000 次后, 器件呈现良好的状态。AFM 的表征结果证明纳米条带没有发生损坏 (图 5.9(a))。器件的电学测试表明石墨烯的电阻变化范围也很稳定 (图 5.9(b)), 基本仍保持在 $\sim 15 \text{ K}\Omega$ 。图 5.9(c)显示拉曼光谱显示 G/D 和 2D/G 的相对强度有微小变化 ($<12\%$)。器件良好的柔性性能依赖于云母和石墨烯的机械柔韧性。云母的柔性来源于其是一种层状结构的硅铝酸盐化合物; 石墨烯的优异机械性能源于其单原子层厚度, 它具有低弯曲刚度, 超高杨氏模量 ($\sim 1 \text{ TPa}$) 和强度 ($\sim 130 \text{ GPa}$) [41, 42]。

即使在经历了 1000 次弯曲循环后, 等离子体激元器件的消光光谱基本保持不变。图 5.9 (d-f) 分别显示了在弯曲测试之前, 弯曲 500 和 1000 次循环之后, 受到离子凝胶顶栅控制的不同费米能级石墨烯等离子体激元器件的消光谱。对于所有这三种情况, 每个光谱都会出现一个显著的等离子体共振峰。共振峰位受到离子凝胶顶栅电压的调控。当 E_F 从 0.3 eV 变化到 0.8 eV (相应的有效栅极电压 ($V_g - V_{\text{CNP}}$) 从 0.5 V 变化到 6.5 V) 时, 共振频率从 1303 cm^{-1} 变化到 1680 cm^{-1} 。光谱上浅的凹槽来源于离子凝胶的分子振动模式与石墨烯等离子体的相互作用, 这与第二章的实验结果一样。

图 5.9 (g-i) 中显示弯曲循环对石墨烯等离子体的电调谐性的影响。弯曲循环前后, 相同费米能级的等离激元共振频率几乎保持不变, 平均标准偏差小于 26 cm^{-1} , 仅为可调谐带宽的 6.4% (从 1275 至 1680 cm^{-1})。由于更多的载流子参与谐振荡, 等离激元的消光强度与费米能级成正比, 如图 5.9(h) 所示。在弯曲状态下, 强度调控范围可以达到一个数量级 (从 0.07% 调节到 7.2%), 且平均标准偏差仅为 0.45%。图 5.9(i) 表明柔性等离激元的最高品质因子高达 45, 弯曲过程导致的变化为 2.2%。

此外, 由于云母的高介电性能 (介电常数 ϵ 约为 5~8), 纳米厚度的云母薄层也可用作背栅的有效介电层对石墨烯等离子体进行电调谐 (图 5.10(b))。此时, 可以观察到云母的声子与等离激元有多种杂化模式 (图 5.10(c))。这些杂化模式具有不同的强度、线宽和静电可调性, 有可能应用于高性能中红外光子器件, 如滤波器和光电探测器等。

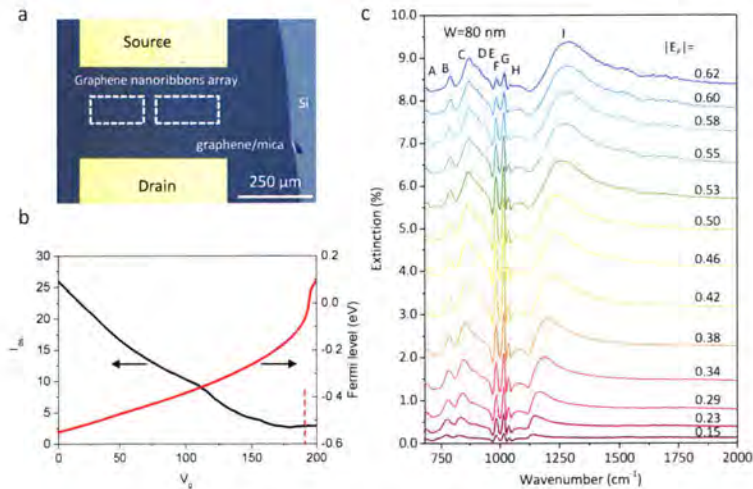


图 5.10 (a) 400 nm 厚度的云母背栅的石墨烯等离子体器件的光学显微照片。(b) 云母 (黑色曲线) 和 SiO_2 (红色曲线) 电介质层背栅调控石墨烯的转移特性曲线。CNP 标记为红色虚线。(c) 400 nm 厚度的云母基底调控不同费米能级对应的等离激元消光谱。

Figure 5.10 (a) Optical micrograph of a graphene plasmon device on Mica/Si substrate. The thickness of mica layer is about 430 nm. (b) Representative transfer characteristics of the device controlled by the back gate via mica dielectric layer (black curve line). Graphene Fermi energy (E_F) at different applied bias voltages V_g (red curve line). The CNP, is marked as red dash line. (c) Extinction spectra of the graphene nanoribbon array (100 nm) at various values of E_F controlled by the back gate via mica dielectric layer.

5.3.4 高波长压缩比和长寿命研究

在前面的部分我们研究了局域等离激元的三个重要参数: 共振频率 (ν)、消光强度 (Ext.) 和品质因子 (Q) 在柔性基底上的受到弯曲变形时的优异表现。此外, 已经

证实石墨烯等离子体兼具超强的场束缚和长的使用寿命, 这些参数与等离子体的生化传感器和深亚波长超材料应用范围中的性能密切相关^[4]。我们从远场谱线中, 进一步提取了柔性等离子体的波长压缩比。在石墨烯条带的两个边缘之间来回多次反射的等离子体波类似于法布里-珀罗共振现象 (Fabry-Perot resonances) ^[1, 43]。因此可以描述为:

$$2R_e(K_p)W + \phi = 2m\pi \quad (5-1)$$

其中 k_p 是等离子体波矢, ϕ ($0.6\pi < \phi < 0.7\pi$) 是反射中的相位移变化量。石墨烯等离子体的波长为:

$$\lambda_p = 2\pi/R_e(K_p) \quad (5-2)$$

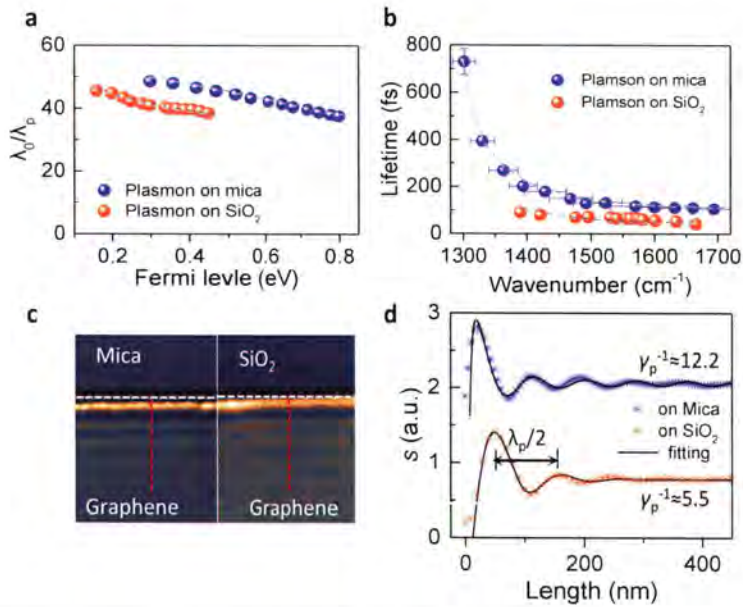


图 5.11 石墨烯-云母异质结构中柔性等离子体激元的高场束缚和长寿命。(a), (b) 不同费米能级下, 柔性石墨烯等离子体激元波长压缩比 (λ_0/λ_p) 和寿命 (t) 的变化。来自 SiO₂ 基底的实验结果作为对比。灰色虚线描绘实验数据变化趋势。(c) 传导型等离子激元在云母和 SiO₂ 衬底上的近场振幅 s 图像 ($\omega = 895 \text{ cm}^{-1}$)。比例尺是 200 nm。(d) 对应图(c)中虚线跨越范围内的近场振幅随着距离的变化。其中石墨烯边缘的距离为 0。

Figure 5.11 Highly confined and long lifetime of flexible plasmon in our graphene-mica heterostructure. (a), (b) Graphene plasmon confinement (λ_0/λ_p) and lifetime (t) as a function of Fermi level, respectively. The grey dashed curves are guides to the eye. Error bar is calculated from the results in Figures 5.10(d-f). (c) Near-field amplitude s ($\omega = 895 \text{ cm}^{-1}$) images of graphene plasmon on mica and SiO₂ substrates. The

scale bar is 0.2 μm . (d) Line profiles of plasmon intensity s across the graphene edge (the white dash lines in c).

图 5.11(a)描绘了石墨烯等离子体的波长 (λ_p) 与自由空间的波长 λ_0 压缩比随费米能级的变化关系。如图所示, 在共振频率为 1300 cm^{-1} 处, λ_0/λ_p 高达 48, 这比相同宽度和费米能级的二氧化硅基底 ($\lambda_0/\lambda_p=41$) 稍高一些。费米能级升高, 等离子体的波长增大, λ_0/λ_p 减小。等离子体激元寿命可以通过 $t=2\pi/\Gamma$ 来计算, 其中 Γ 是使用 Fano 曲线拟合远场消光谱后提取的谐振峰 FWHM。图 5.11(b)比较了相同条带宽度云母基底和 SiO_2 基底上等离子体的寿命随着等离子体共振频率的变化。随着共振能量增加, 等离子体激元寿命降低, 这与等离子体-声子耦合有关。在云母 $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 处有很强的红外活性声子吸收, SiO_2 在 1168 cm^{-1} 处有一支强表面光学声子。这些声子与等离子体的耦合产生新的杂化模式, 当等离子体的共振频率接近声子频率时, 具有更长的寿命。因为此时的杂化模式具有更多的声子能量, 而声子衰减要远远小于等离子体的衰减。石墨烯等离子体在 SiO_2 衬底上的最长寿命约为 100 fs ^[4], 石墨烯云母异质结构在 1300 cm^{-1} 附近接近 800 fs 。这主要是由于二维晶体结构的云母声子的寿命较长。其次, 在远离基底声子频率的更高频率范围 ($> 1580\text{ cm}^{-1}$), 云母基底上的等离子体寿命仍然大于二氧化硅基底。这是因为原子级平整的云母基底减少了表面起伏造成的欧姆损耗。

我们使用 s-SNOM 扫描柔性基底支持的传导等离子体, 从近场角度验证远场的实验结果。实验中采用更高晶体质量和更高迁移率的机械剥离石墨烯以获得更好的近场信号, 激发波长 895 cm^{-1} ($\lambda_0=11.12\text{ }\mu\text{m}$)。图 5.11(c)展示了两种基底上传导等离子体的实空间图像 (近场振幅的三阶解调信号)。平行于石墨烯边缘的条纹由尖端发射的正向传播等离子体激元与边缘反射的等离子体激元波干涉形成, 振荡周期等于 $\lambda_p/2$ 。图 5.11(d)提取了边缘附近的近场信号。石墨烯-云母异质结构中的 λ_p 为 196 nm , 对应于 ~ 57 的波长限制; 而石墨烯- SiO_2 的 λ_p 为 220 nm , 波长压缩为 ~ 51 , 小于云母基底的情况。这与我们的远场实验观察结果一致。通过 Woessner 等人描述的方法拟合等离子体的衰减率 $\gamma_p=\text{Im}(q_p)/\text{Re}(q_p)$ 。石墨烯在云母上的 γ_p^{-1} 为 12.2, 比 SiO_2 大 ~ 2 倍, 能够定性匹配远场实验结果。云母原子级平坦表面上的石墨烯与石墨烯-氮化硼异质结十分类似, 可以合理推断, 两个云母薄膜之间封装的石墨烯可以实现更低的等离子体衰减, 并具有更强的场波长压缩性能^[44, 45]。

5.3.5 柔性等离激元增强分子红外吸收

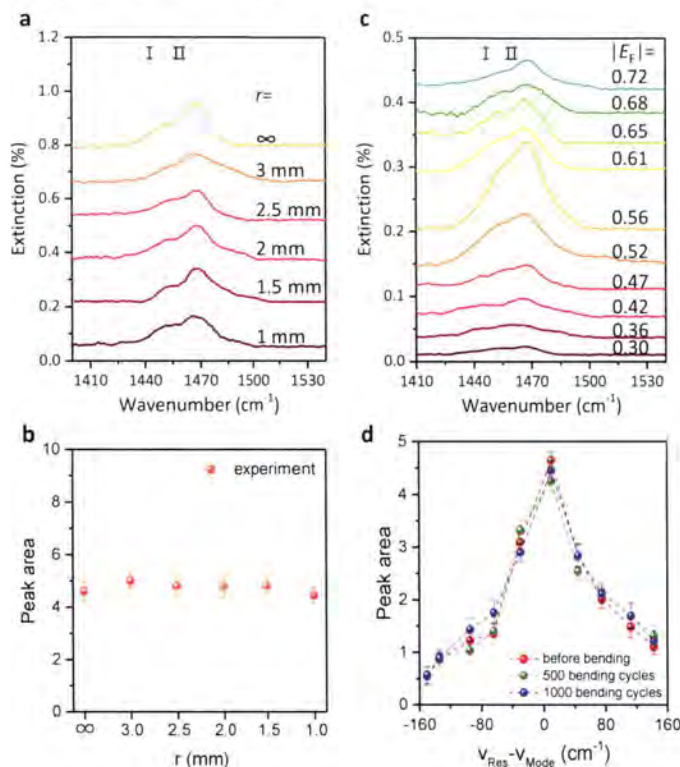


图 5.12 柔性等离子体器件的 SEIRA 功能。(a) 不同弯曲半径时，等离激元增强离子凝胶典型 ($\delta(\text{CH}_2)$) 振动两种模式的特征指纹谱。I： $\delta(\text{CH}_2)_s + \delta(\text{CH}_2)_a$ ，II： $\delta(\text{CH}_2)_s - \delta(\text{CH}_2)_a$ 。 δ 表示弯曲模式，后缀 a 和 s 分别表示对称和反对称模式。(b) 由图(a)计算的模式 I 和 II 的增强峰面积。(c) 弯曲半径为 3 mm，1000 次弯曲循环后，费米能级调控的模式 I 和模式 II 选择性增强响应。(d) 不同弯曲次数以后，模式 I 和 II 的增强峰面积随着各自峰位与等离激元共振峰之差 ($\nu_{\text{Res}} - \nu_{\text{Mode}}$) 的变化关系。

Figure 5.12 The unchanged SEIRA function of our flexible plasmonic device. (a) The plasmon-induced vibrational mode response of two typical vibrational modes ($\delta(\text{CH}_2)$) of the ion gel as a function of different bending radius. I： $\delta(\text{CH}_2)_s + \delta(\text{CH}_2)_a$, II： $\delta(\text{CH}_2)_s - \delta(\text{CH}_2)_a$. δ indicates bending modes and the suffixes a and s represent the symmetric and anti-symmetric modes, respectively. (b) The enhanced peak area of the modes I and II calculated from (a) as a function of different bending radii. The error bars in the plots are standard deviation from large numbers of measurements. (c) The plasmon-induced response of the modes I and II in the extinction spectra of graphene plasmon with 3 mm bending radius at different Fermi levels after 1000 bending cycles. (d) The enhanced peak area of the modes I and II with 3 mm bending radius as a function of the difference between the mode (ν_{Mode}) and plasmon resonance peak (ν_{Res}) before bending testing (red), after bending process with 500 cycles (green) and 1000 cycles (blue), respectively.

在证实石墨烯-云母异质结柔性器件的等离子体性质不受弯曲形变的影响以后, 我们进一步证明了柔性等离子体器件 SEIRA 的应用性能。实验中, 离子凝胶膜用作 SEIRA 分析物。离子凝胶中 PEO 的亚甲基的两个剪切模式作为探测目标: 模式 I: $\delta(\text{CH}_2)_s + \delta(\text{CH}_2)_a$ 和 II: $\delta(\text{CH}_2)_s - \delta(\text{CH}_2)_a$ [46]。图 5.12(a)中, 提取了不同弯曲半径下, 等离子体增强 $\delta(\text{CH}_2)$ 模式的特征谱线。图 5.11(c)提取了(a)中峰的积分面积作为增强因子。当弯曲半径改变时, 等离子体增强的分子信号保持不变, 这是由于弯曲过程不会对等离子体产生影响。

如图 5.12(c)所示, 我们从不同费米能级的等离子体消光谱中提取了 1000 次弯曲循环后(弯曲半径为 3 mm), 等离子体增强 $\delta(\text{CH}_2)$ 模式的特征谱线。当费米能级达到 0.56 eV 时, 等离子体共振峰($\sim 1490 \text{ cm}^{-1}$)接近模式 I 和 II 的振动频率, 对其增强效果大幅增加。当 $|E_F|$ 增加或减少后, 等离子体共振峰偏离模式 I 和 II, 分子振动信号减弱。图 5.12(d)描绘了这些增强信号的峰面积随着各自峰位与等离子体共振峰之差($V_{\text{Res}} - V_{\text{Mode}}$)的变化关系。在弯曲前, 500 次循环(绿色)和 1000 次循环(蓝色)后, 在同一费米能级下的增强效果几乎保持一致。这些实验结果说明柔性等离子体红外增强探测器件的抗疲劳能力很突出。上述实验结果有力地证明了柔性石墨烯-云母异质结的等离子体器件在 SEIRA 应用中具有良好的稳定性和耐用性。

5.5 本章小结

我们首次实现了电致可调的石墨烯-云母异质结柔性等离子体器件。由于石墨烯和云母具有优异的机械性能, 等离子体器件具有优异的抗弯曲稳定性(弯曲半径低至 1 mm)和多次弯曲循环后(1000 次)的耐用性。电磁模拟显示, 由于石墨烯等离子体的高场束缚能力, 当弯曲半径下降到约 150 nm 时, 对石墨烯等离子体性质如共振频率、消光强度和品质因子的影响十分有限。使用离子凝胶的红外振动模式作为分析物, 展示了柔性器件在不同弯曲条件下的 SEIRA 功能, 该功能也不受弯曲的影响。柔性可调的石墨烯等离子体器件的实现为将来设计基于等离子体的穿戴传感器和光电探测器等应用提供了平台。

参考文献

- [1] Brar V W, Jang M S, Sherrott M, et al. Highly Confined Tunable Mid-Infrared Plasmonics in Graphene Nanoresonators [J]. *Nano Lett*, 2013, 13(6): 2541-2547.
- [2] Fei Z, Rodin A S, andreev G O, et al. Gate-Tuning of Graphene Plasmons Revealed by Infrared Nano-Imaging [J]. *Nature*, 2012, 487(7405): 82-85.
- [3] Yang X, Zhai F, Hu H, et al. Far-Field Spectroscopy and Near-Field Optical Imaging of Coupled Plasmon-Phonon Polaritons in 2d Van Der Waals Heterostructures [J]. *Adv Mater*, 2016, 28(15): 2931-2938.
- [4] Woessner A, Lundeberg M B, Gao Y, et al. Highly Confined Low-Loss Plasmons in Graphene-Boron Nitride Heterostructures [J]. *Nature Materials*, 2015, 14, 421-425.
- [5] Yan H G, Low T, Zhu W J, et al. Damping Pathways of Mid-Infrared Plasmons in Graphene Nanostructures [J]. *Nature Photon*, 2013, 7(5): 394-399.
- [6] Hu H, Yang X, Zhai F, et al. Far-Field Nanoscale Infrared Spectroscopy of Vibrational Fingerprints of Molecules with Graphene Plasmons [J]. *Nat Commun*, 2016, 7, 12334.
- [7] Aksu S, Huang M, Artar A, et al. Flexible Plasmonics on Unconventional and Nonplanar Substrates [J]. *Adv Mater*, 2011, 23(38): 4422-4430.
- [8] Liu X, Wang J, Wang J, et al. Flexible and Transparent Surface-Enhanced Raman Scattering (Sers)-Active Metafilm for Visualizing Trace Molecules Via Raman Spectral Mapping [J]. *Anal Chem*, 2016, 88(12): 6166-6170.
- [9] Krasavin A, Zayats A, Zheludev N. Active Control of Surface Plasmon-Polariton Waves [J]. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 2005, 7(2): 85.
- [10] Berthelot J, Bouhelier A, Huang C, et al. Tuning of An Optical Dimer Nanoantenna by Electrically Controlling Its Load Impedance [J]. *Nano Lett*, 2009, 9(11): 3914-3921.
- [11] Chen H, Hsieh K, Lin C-H, et al. Using Direct Nanoimprinting of Ferroelectric Films To Prepare Devices Exhibiting Bi-Directionally Tunable Surface Plasmon Resonances [J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(43): 435304.
- [12] Xu G, Chen Y, Tazawa M, et al. Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles on Vanadium Dioxide [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(5): 2051-2056.
- [13] Pryce I M, Aydin K, Kelaita Y A, et al. Highly Strained Compliant Optical Metamaterials with Large Frequency Tunability [J]. *Nano Lett*, 2010, 10(10): 4222-4227.
- [14] Huang F, Baumberg J J. Actively Tuned Plasmons on Elastomerically Driven Au Nanoparticle Dimers [J]. *Nano Lett*, 2010, 10(5): 1787-1792.
- [15] Shen X, Cui T J, Martin-Cano D, et al. Conformal Surface Plasmons Propagating on Ultrathin and Flexible Films [J]. *Proceedings of The National Academy of Sciences*, 2013, 110(1): 40-45.
- [16] Xiong K, Emilsson G, Maziz A, et al. Plasmonic Metasurfaces with Conjugated Polymers for Flexible Electronic Paper in Color [J]. *Adv Mater*, 2016, 28(45): 9956-9960.

- [17] Sun J, Chen Y, Cai X, et al. Direct Low-Temperature Synthesis of Graphene on Various Glasses by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition for Versatile, Cost-Effective Electrodes [J]. *Nano Research*, 2015, 8(11): 3496-3504.
- [18] Pang S, Hernandez Y, Feng X, et al. Graphene as Transparent Electrode Material for Organic Electronics [J]. *Adv Mater*, 2011, 23(25): 2779-2795.
- [19] Zhang Z, Du J, Zhang D, et al. Rosin-Enabled Ultraclean and Damage-Free Transfer of Graphene for Large-Area Flexible Organic Light-Emitting Diodes [J]. *Nature Communications*, 2017, 8, 14560.
- [20] Lu W B, Zhu W, Xu H J, et al. Flexible Transformation Plasmonics Using Graphene [J]. *Opt Express*, 2013, 21(9): 10475-10482.
- [21] Smirnova D, Mousavi S H, Wang Z, et al. Trapping and Guiding Surface Plasmons in Curved Graphene Landscapes [J]. *Acs Photonics*, 2016, 3(5): 875-880.
- [22] Wang L, Liu X, Zang J. Mechanically Tunable Terahertz Graphene Plasmonics Using Soft Metasurface [J]. *2d Materials*, 2016, 3(4): 41007.
- [23] Christensen T, Jauho A-P, Wubs M, et al. Localized Plasmons in Graphene-Coated Nanospheres [J]. *Physical Review B*, 2015, 91(12): 125414.
- [24] Herzberg G. *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules* [M]. D. Van Nostrand Company.; New York, 1945.
- [25] Wang Q, Xu K, Wang Z, et al. Van Der Waals Epitaxial Ultrathin Two-Dimensional Nonlayered Semiconductor for Highly Efficient Flexible Optoelectronic Devices [J]. *Nano Lett*, 2015, 15(2): 1183-1190.
- [26] Zhou Y, Nie Y, Liu Y, et al. Epitaxy and Photoresponse of Two-Dimensional Gase Crystals on Flexible Transparent Mica Sheets [J]. *Acs Nano*, 2014, 8(2): 1485-1490.
- [27] Lui C H, Liu L, Mak K F, et al. Ultraflat Graphene [J]. *Nature*, 2009, 462(7271): 339.
- [28] Castellanos - Gomez A, Wojtaszek M, Tombros N, et al. Atomically Thin Mica Flakes and Their Application as Ultrathin Insulating Substrates for Graphene [J]. *Small*, 2011, 7(17): 2491-2497.
- [29] Ke S, Chen C, Fu N, et al. Transparent Indium Tin Oxide Electrodes on Muscovite Mica for High-Temperature-Processed Flexible Optoelectronic Devices [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(42): 28406-28411.
- [30] Wang Q, Li J, Lei Y, et al. Oriented Growth of Pb1- Xsnxte Nanowire Arrays for Integration of Flexible Infrared Detectors [J]. *Adv Mater*, 2016, 28(18): 3596-36601.
- [31] Zheng W, Xie T, Zhou Y, et al. Patterning Two-Dimensional Chalcogenide Crystals of Bi₂Se₃ and In₂Se₃ and Efficient Photodetectors [J]. *Nature Communications*, 2015, 6, 6972.
- [32] Ji Q, Zhang Y, Gao T, et al. Epitaxial Monolayer Mos₂ on Mica with Novel Photoluminescence [J]. *Nano Lett*, 2013, 13(8): 3870-3877.
- [33] Low C G, Zhang Q, Hao Y, et al. Graphene Field Effect Transistors with Mica as Gate Dielectric Layers [J]. *Small*, 2014, 10(20): 4213-4218.
- [34] Hu H, Zhai F, Hu D, et al. Broadly Tunable Graphene Plasmons Using An Ion-Gel Top Gate with Low Control Voltage [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(46): 19493-19500.

- [35] Das A, Pisana S, Chakraborty B, et al. Monitoring Dopants by Raman Scattering in An Electrochemically Top-Gated Graphene Transistor [J]. *Nature Nanotech*, 2008, 3(4): 205-210.
- [36] Liedberg B, Nylander C, Lunstr M I. Surface Plasmon Resonance for Gas Detection and Biosensing [J]. *Sensors and Actuators*, 1983, 4, 299-304.
- [37] Kim S, Jang M S, Brar V W, et al. Electronically Tunable Perfect Absorption in Graphene [J]. *Nano Lett*, 2018, 18(2): 971-979.
- [38] S Nnichsen C, Franzl T, Wilk T, et al. Drastic Reduction of Plasmon Damping in Gold Nanorods [J]. *Phys Rev Lett*, 2002, 88(7): 77402.
- [39] Hu F, Luan Y, Fei Z, et al. Imaging The Localized Plasmon Resonance Modes in Graphene Nanoribbons [J]. *Nano Lett*, 2017, 17(9): 5423-5428.
- [40] Nikitin A Y, Guinea F, Garcia-Vidal F J, et al. Edge and Waveguide Terahertz Surface Plasmon Modes in Graphene Microribbons [J]. *Phys Rev B*, 2011, 84(16): 2415-2420.
- [41] Mcneil L E, Grimsditch M. Elastic Moduli of Muscovite Mica [J]. *J Phys: Condens Matter*, 1993, 5(11): 1681.
- [42] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of The Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene [J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385-388.
- [43] Li X, He S, Jin Y. Subwavelength Focusing with A Multilayered Fabry-Perot Structure At Optical Frequencies [J]. *Physical Review B*, 2007, 75(4): 45103.
- [44] Sarid D. Long-Range Surface-Plasma Waves on Very Thin Metal Films [J]. *Phys Rev Lett*, 1981, 47(26): 1927.
- [45] Ni G X, Wangl, Goldflam M D, et al. Ultrafast Optical Switching of Infrared Plasmon Polaritons in High-Mobility Graphene [J]. *Nat Photon*, 2016, Advance online Publication.
- [46] Yoshihara T, Tadokoro H, Murahashi S. Normal Vibrations of The Polymer Molecules of Helical Conformation. Iv. Polyethylene Oxide and Polyethylene - D4 Oxide [J]. *J Chem Phys*, 1964, 41(9): 2902-2911.

第六章 大面积悬空石墨烯的制备及其应用于红外窗片

6.1 引言

纳米材料的精细表征是纳米科学技术发展的重要一环。红外光谱是其中重要的表征手段之一。红外光谱测量过程中需要使用窗片材料作为基底支撑检测物。红外窗片是指对红外光具有高透过率的一类材料，常应用于红外成像、测温 and 红外光谱测量等需要使用红外光的设备。探测物的红外信号是基底和样品信号共同作用的结果，然后再扣除单独测量的基底信号，才可以获得样品信号。当测量宏观样品（如微米薄膜或者粉末压片样品）时，其自身红外信号的强度远高于扣除基底背景时的偏差信号，因而可以忽略。但是，对于纳米尺度的样品，传统的红外窗片材料的吸收通常大于纳米薄膜的吸收。因而在扣除其背景信号过程中，容易引入不可忽略的干扰和杂散信号。在不改进仪器设备的前提下，对于这一问题可以通过两种方法解决：一是增强样品信号，例如采用我们前面研究的等离激元增强方法。另外一种可行的方法是降低窗片材料的吸收，使其达到对红外光几乎全透明的效果。在本章中，我们使用高透光的悬空石墨烯作为新的红外窗片材料，并且深入研究其在纳米薄膜红外光谱测量中的应用效果。

6.2 研究背景介绍

6.2.1 传统红外窗片材料

红外窗片是指对红外光具有高透过率的一类材料，常应用于红外成像、测温 and 红外光谱测量等需要使用红外光的设备。透射红外光谱的测量需要使用能够支撑样品的基底。理想的红外窗片材料必须满足以下性质：（1）高红外透光性；（2）不含红外活性的振动基团；（3）化学稳定强；（4）难溶于水和有机溶剂；（5）机械性能良好；（6）容易获得；（7）成本低廉。如图 6.1(a)所示，传统红外窗片材料按照结晶类型主要分为三类：单晶、多晶和无定型。图 6.1(b)显示了一些经典红外窗片材料的透光性能。这些材料在宽光谱范围内都有良好的透光性。例如，2 mm 厚度的氟化钙在 1500~3500 cm^{-1} 光谱范围的透光率为~90%^[1]。尽管这样的透过率在诸多应用中已经表现出优异的效果^[2]。但是，对于需要更高透光率的某些特殊环境，就难以满足使用条件。

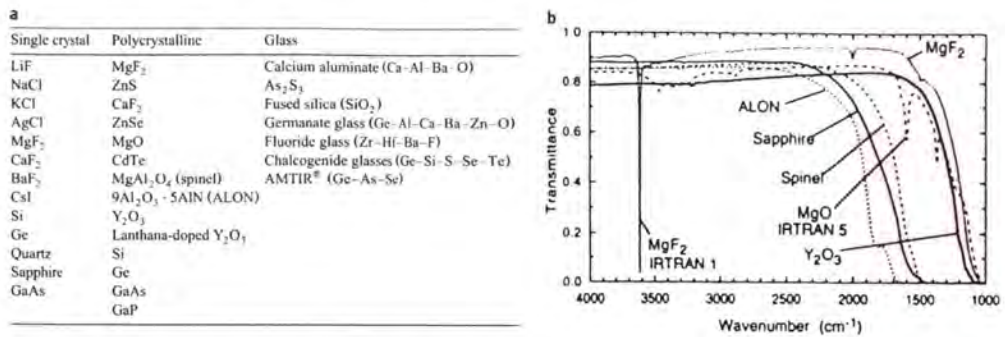


图 6.1(a) 常见红外窗口材料的分类。(b) 几种典型的红外窗口材料的红外透射光谱。图(a, b)摘自文献^[1]。

Figure 6.1 (a) Common infrared window material classification. (b) Infrared transmission spectra of several typical infrared window materials.

以常用的红外光谱为例, 由于微米波长的红外光与纳米尺寸样品之间的相互作用较弱, 使用红外光谱精确表征纳米尺寸样品, 高信噪比是先决条件。传统的红外窗口材料如 CaF₂, KBr 和 Ge 等在其透明波段的吸收 > 5%, 这与一般几十纳米薄膜的吸收相当。因而可能会在光谱中引入额外的测量噪音, 使得纳米材料的本征光谱变形或者引入新的杂散信号。而且, 这些材料难以在全波段范围内满足高透光率, 特别是在 1500 cm⁻¹ 以下的红外指纹区 (图 6.1(b)所示红色阴影区域), 其透光率陡然下降。因此, 如果使用它们来检测纳米材料的指纹光谱将会受到严重干扰。在其透射快速降低的波段范围通常被称为窗口材料的红外透射截止区间^[2]。

减少传统红外窗片材料吸收的一个可能的解决方案是将它们的厚度减小到小于几微米, 但是这些传统的晶体材料脆性大, 减薄以后的厚度 (如几百微米) 在后续制备过程中难以承受切割、打磨和双面抛光的工艺步骤^[3,4]。另外, 许多材料溶于水 (KBr, NaCl) 或者微溶于水 (CaF₂, CaF₂等) 并容易潮解, 这也大大限制了其应用范围^[1,5]。表 6.1 列举了不同红外窗片材料的透明波段和相关理化性质。由于这些原因, 研究人员一直在积极寻求可以涵盖整个红外波段并且具有优异理化性质的窗片材料。

表 6.1 常见红外窗口材料的透明波段以及理化性质
Table 6.1 Transparent wavelength band and physicochemical
properties of common infrared window materials

Window material	←Range→		Refractive index at 2000cm ⁻¹	General Properties
	from	to		
MgF ₂	91,000	1,100	1.37	Almost insoluble in water. Hard material suited to relatively high pressure applications. Bi-refrangent and subject to thermal shock. Should not be used above 500°C.
LiF	83,000	1,400	1.33	Slightly water soluble. Hard, brittle material. Subject to thermal shock. Should not be used above 400°C.
CaF ₂	77,000	900	1.40	Insoluble in water, resists most acids and alkalis. Soluble in ammonium salts. Its high mechanical strength makes it particularly useful for high pressure work. Sensitive to mechanical and thermal shock. Does not fog.
BaF ₂	66,666	800	1.45	Insoluble in water, soluble in acids and NH ₄ Cl. Very sensitive to mechanical and thermal shock. Good resistance to fluorine and fluorides. Does not fog.
NaCl	40,000	600	1.52	Soluble in water and glycerine. Slightly soluble in alcohols. Fair resistance to mechanical and thermal shock and can be easily polished.
AMTIR	11,000	725	2.50	Amorphous Material which Transmits Infrared Radiation. A chalcogenide glass which although relatively hard is brittle. Insoluble in water, resistant to acid but attacked by alkalis.
AgBr	22,000	300	2.30	Insoluble in water, soluble in acids and NH ₄ Cl. Very sensitive to mechanical shock and is malleable. Will cold form. Good resistance to thermal shock. Corrosive to metals and alloys. Sensitive to strong UV radiation and will darken with long exposure.
KCl	33,000	400	1.40	Hygroscopic material similar to NaCl but with extended transmission range. Less soluble and lower reflection losses.
KBr	43,500	400	1.54	Hygroscopic material similar to NaCl. Soluble in water, glycerine and alcohols. Slightly soluble in ether. Fairly good resistance to mechanical and thermal shock.
KRS-5	17,000	250	2.38	This material is a mixture of Thallium Bromide and Thallium Iodide salts and is extremely toxic. Orange/red in colour. Slightly soluble in water, soluble in bases, but not soluble in acids. Not hygroscopic.
CsBr	42,000	250	1.66	Hygroscopic material. Soluble in water and acids. Soft, hence easily deformed.
CsI	42,000	200	1.74	Extremely hygroscopic material. Soluble in water and alcohols. Useful because of wide transmission range. Mildly toxic.
Silica SiO ₂ UV Grade	59,000	3700	1.46	Resistant to acids and alkalis and unaffected by most solvents. Transmission at 50,000cm ⁻¹ is 98% for UV grade and 40% for IR grade.
Silica SiO ₂ IR Grade	40,000	3000	1.46	Resistant to acids and alkalis and unaffected by most solvents. Transmission at 50,000cm ⁻¹ is 98% for UV grade and 40% for IR grade.
ZnS (Cleartran)	50,000	770	2.25	Insoluble in water, normal acids and bases and virtually all organic solvents. Reacts to strong oxidising agents. Good resistance to thermal and mechanical shock. Suitable for work in temperature range -200°C to 800°C.
ZnSe	20,000	500	2.43	Toxic, hard and brittle material. Amber/yellow in colour. Insoluble in water, but attacked by strong acids and bases (pH range 4 to 11 tolerant). Organic solvents have no effect. Ideal for ATR work.
Ge	5,000	550	4.01	Hard and very brittle material. Is temperature sensitive and loses transmission when heated. Optically opaque at 190°C. Insoluble in water. Soluble in hot sulphuric acid and aqua regia. Suitable for ATR work where high pressure contact is not required.
Diamond	40,000	10	2.40	Very hard and extremely chemically resistant. A diamond window is often chosen for high pressure applications. Excellent for ATR work.
Si	8,333	33	3.42	Very hard, but brittle and relatively inert material. Is attacked by a combination of HF and HNO ₃ . Withstands thermal shock. Useful for Far IR. in the region 400-30cm ⁻¹ .
Poly-ethylene	625	4	1.52	Inexpensive Far IR window material. Insoluble in water but tends to swell and be contaminated with some organic solvents. Melting point 110°C.

6.2.2 石墨烯光学透过率

在 1.2.2 我们已经详细讨论了石墨烯的光学性质。石墨烯在整个中红外至太赫兹区域的光吸收非常有限^[6-9]，所以悬空石墨烯有可能作为理想的红外光谱透明衬底。在掺杂的石墨烯中，光吸收甚至可以小于石墨烯的固有吸收（2.3%）^[10,11]，如图 6.2 所示。此外悬空石墨烯兼具高品质基底材料所需的优异性能，如化学惰性^[12]、机械坚固性^[13]，并且耐水溶解和腐蚀。

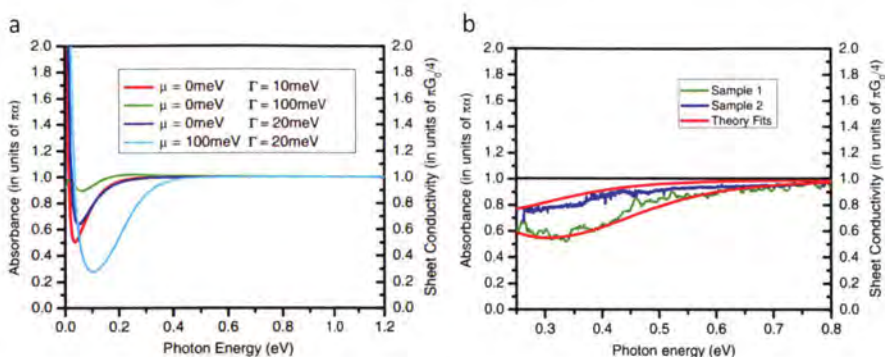


图 6.2 石墨烯对中红外光的透射性能。(a) 理论计算单层石墨烯不同费米能级时候的红外透射光谱；(b) 实验测量单层石墨烯不同费米能级时候的红外透射光谱。其中，纵坐标范围是以石墨烯本征吸收常数 $\pi\alpha=2.3\%$ 为单位。图(a, b)摘自文献^[11]。

Figure 6.2 (a) Calculated graphene absorption spectra from 0 to 1.2 eV, including both the inter- and intraband contributions at a temperature of 300 K. (b) Measured graphene absorption spectra of samples 1 and 2 over a range of photon energies between 0.25 and 0.8 eV.

6.2.3 悬空石墨烯的应用

悬空石墨烯的这些优异特性已经开发出诸多应用方向，包括微型机电系统振荡器^[14]、渗透分离薄膜^[15, 16]、高迁移率场效应晶体管^[17]、透射电镜生物细胞封装膜^[18]和拉曼光谱增强等^[12]。

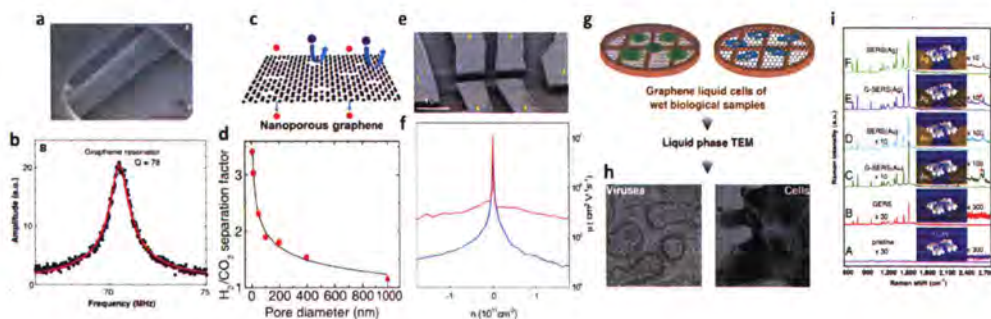


图 6.3 悬空石墨烯的应用展示。(a) 悬空石墨烯微型机电系统振荡器的 SEM 照片；(b) 单层悬空石墨烯振荡器的品质因子测量。(c) 悬空石墨烯分子筛渗透膜示意图；(d) 悬空石墨烯上加工不同孔径后分子筛因子测量；(e) 悬空石墨烯场效应晶体管 SEM 照片。(f) 悬空石墨烯场效应晶体管的超高迁移率测量；(g) 悬空石墨烯封装生理环境的生物样品帮助透射电镜测量的示意图；(h) 石墨烯辅助的生物病毒和蛋白的高分辨透射电镜照片。(i) 对比金属纳米颗粒，石墨烯以及石墨烯/纳米颗粒对拉曼光谱的增强效果。图(a, b)摘自文献^[14]。图(c)摘自文献^[15]。图(d)摘自文献^[16]。图(e, f)摘自文献^[17]。图(g, h)摘自文献^[18]。图(i)摘自文献^[12]。

Figure 6.3 (a) A scanning electron microscope image of a few-layer (~ 2) graphene resonator. (b) Amplitude versus frequency taken with optical drive for the fundamental mode of the single-layer graphene resonator. (c) Schematic of suspended graphene molecular sieve osmotic membrane. (d) H_2/CO_2 gas separation factors versus pore diameter. (e) SEM image of a typical suspended six-probe graphene device taken at 15° with respect to the sample plane. (f) Mobility as a function of carrier density n for the same devices. (g) Suspended graphene encapsulates a schematic diagram of a biological sample encapsulated in a physiological environment to aid transmission electron microscopy. (h) HRTEM of graphene-assisted biological viruses and proteins. (i) Comparison of the Raman spectra with different enhancement methods.

6.2.2 悬空石墨烯的制备方法

然而,不同于这些基于几微米尺寸的悬空石墨烯的应用,石墨烯作为远场红外光谱学衬底的先决条件是能够制备大面积的悬空石墨烯。这是因为中红外光谱范围从 ~ 2.5 到 25 微米,而单个亚波长孔径的透射效率由 r/λ 决定^[19, 20],其中 r 是孔的半径, λ 是入射光波长。

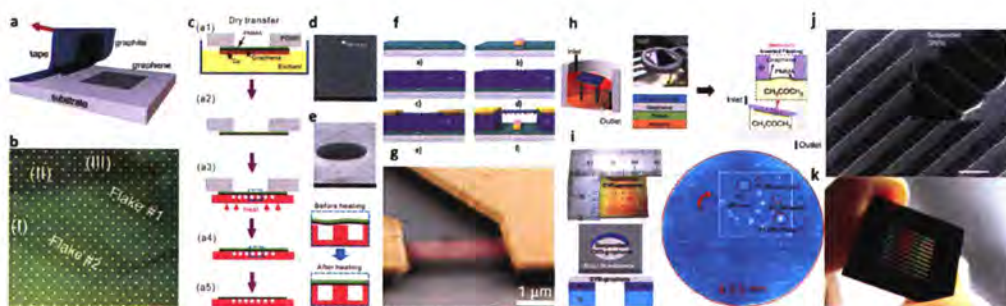


图 6.4 悬空石墨烯的制备方法。(a) 机械剥离法示意图; (b) 机械剥离法制备的悬空石墨烯光学照片; (c) 干法转移示意图; (d, e) 干法转移制备悬空石墨烯的 SEM 照片; (f) 基底腐蚀法示意图; (g) 基底腐蚀法制备悬空石墨烯 SEM 照片; (h) 搭桥辅助的湿法转移示意图; (i) 湿法搭桥转移的大面积悬空石墨烯光学照片。图(a)摘自互联网[<http://www.graphene.ac.rs/graphene-main.html>]。图(b)摘自文献^[13]。图(c, d, e)摘自文献^[21]。图(f)摘自文献^[22]。图(g)摘自文献^[23]。图(h, i)摘自文献^[24]。图(j, k)摘自文献^[25]。

Figure 6.4 (a) Schematic of mechanical stripping method. (b) Photographs of suspended graphenes prepared by mechanical lift-off. (c) Schematic of dry transfer. (d, e) SEM photographs of suspended graphene prepared by dry transfer. (f) Schematic of substrate etching. (g) SEM image of suspended graphene prepared by substrate etching. (h) Schematic of bridge assisted wet transfer. (i) Photographs of large-area suspended graphene prepared by bridge assisted wet transfer. (j) SEM image of CVD suspended graphene nanoribbons. (k) a photograph of chip scale of CVD suspended graphene nanoribbons.

如图 6.4 所示列举了几种典型的制备悬空石墨烯的方法。图 6.4(a, b)所示为机械剥离的方法。这种方法与常用的机械剥离类似,只是需要在基底上制备密集的孔阵列。这种方法制备的悬空石墨烯晶体质量高,没有杂质污染。但是制备效率很低,可控性很差,制备的样品面积很小,通常只有几微米尺寸^[13]。图 6.4 (c, d, e)所示为干法转移方法。这种方法将 CVD 生长的石墨烯转干法移至有孔的基底上,然后通过加热使得样品与基底紧密贴合,最后除去 PMMA 保护膜得到样品。右侧所示为微米孔上转移的悬空石墨烯样品的 SEM 照片。这种方法可以制备覆盖多孔阵列的悬空石墨烯,但是单个孔的面积依旧仅为几微米大小^[21]。图 6.4 (f, g)所示为腐蚀基底的方法制备悬空石墨烯。首先将石墨烯放置于基底上,制备电极同时作为加固结构,然后使用 BOE 溶液腐蚀基底,制备出悬空结构。这种方法获得的悬空石墨烯通常用于制备电子器件,溶液腐蚀过程易引入杂质和缺陷^[22, 23]。图 6.4(h, i)所示为最近开发的湿法转移工艺。将石墨烯和 PMMA 保护膜转移至大面积的通孔上,将样品放置于固定支架(“桥”)上,让溶剂从其表面流过,而不接触到背面的孔。这种方法可以防止孔内溶液蒸发的毛细管张力撕裂悬空石墨烯样品,这种方法可以制备出面积为毫米级的悬空石墨烯。缺点是流动的溶剂比较耗费原料,整个转移系统不够稳定^[24]。CVD 方法也可以直接生长出悬空石墨烯纳米条带,其宽度窄至 10 nm 左右。研究人员证实可以制备出芯片级面积的悬空纳米条带阵列。但是,这种方法难以制备连续大面积的悬空石墨烯^[25]。

6.3 实验设计与样品制备及表征

6.3.1 实验设计

转移大面积的悬空石墨烯的关键在于转移过程中要防止液体进入孔中,因为液体在后续转移的加热过程膨胀会破坏单原子层的石墨烯;或者在干燥过程中由于毛细管张力撕裂石墨烯。因此,我们设计将基底做成通孔,在转移石墨烯/PMMA 薄膜以后,加热使得孔中水分去除并且薄膜与基底贴合更加紧密。然后将通孔的背面封住,防止液体进入。将样品上的 PMMA 去除,转移悬空样品以后,再解除背部的封口,获得样品。在制备样品后,需要表征悬空石墨烯的性质,包括表面形貌和透光率等。后续依旧可以使用纳米 PEO 薄膜作为测量物质,分析悬空石墨烯薄膜作为红外光谱基底的性质,同时用传统的红外窗片材料的测量结果作为对比。为了保证待测样品不会破坏悬空石墨烯结构,可以转移多层石墨烯样品。

6.3.2 样品制备及表征

6.3.2.1 悬空石墨烯的转移

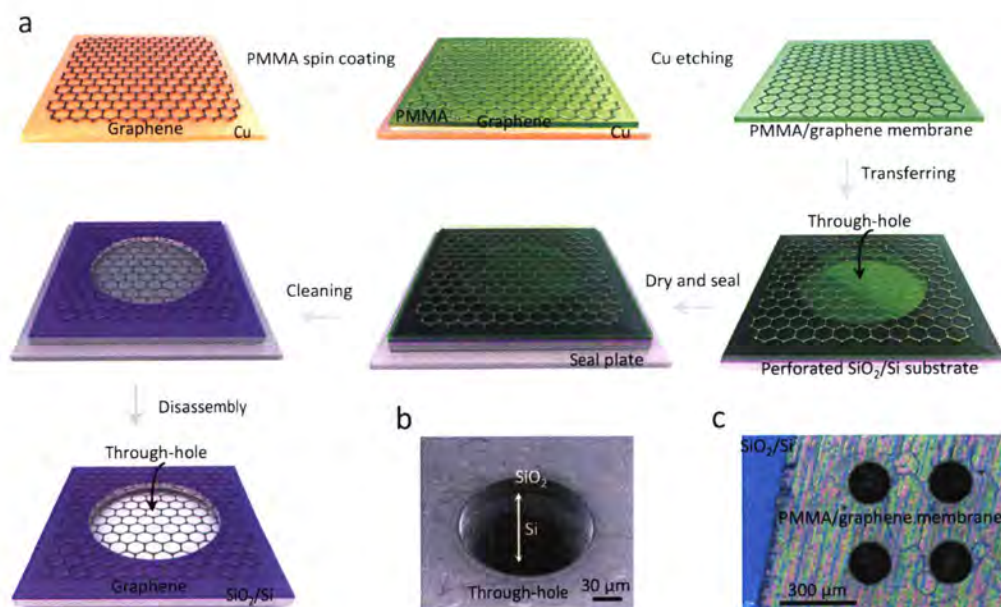


图 6.5 制备大面积悬空石墨烯的工艺流程。(a) 使用背部密封方法转移悬空石墨烯的工艺流程示意图, 包括旋涂聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 薄膜, 铜箔蚀刻, 冲洗和湿转移到制有穿孔的 SiO_2 衬底上。在 PMMA/石墨烯膜完全干燥后, 使用聚四氟乙烯 (PTFE) 密封板将穿孔基材的背面封闭, 以防止液体进入微孔后因毛细管张力破坏悬空石墨烯。(b) 在 SiO_2/Si 衬底上制备穿孔的 SEM 图像。(c) 将 PMMA/石墨烯膜转移到穿孔的 SiO_2/Si 衬底上的光学图像。

Figure 6.5 Process for preparing large-area suspended graphene. (a) Schematic diagram of a process flow for transferring suspended graphene using a backside sealing method, including spin-coating a polymethylmethacrylate (PMMA) film, copper foil etching, rinsing, and wet transfer onto a perforated SiO_2 substrate. After the PMMA/graphene film was completely dried, the back surface of the perforated substrate was closed using a polytetrafluoroethylene (PTFE) seal plate to prevent the suspended graphene from breaking due to capillary tension after the liquid entered the micropores. (b) Prepare perforated SEM images on SiO_2/Si substrates. (c) An optical image of a PMMA/graphene film transferred to a perforated SiO_2/Si substrate.

有效制备大面积悬空石墨烯薄膜的典型工艺过程如图 6.5 所示。这项工作中使用的石墨烯是用 CVD 方法合成的。首先, 在铜箔上生长的石墨烯表面旋涂 PMMA, 然后腐蚀铜箔以释放 PMMA/石墨烯层^[26]。接下来, 将石墨烯/PMMA 层转移到多孔 SiO_2

衬底上,该衬底上制有尺寸为数百微米的多个通孔阵列。孔径的尺寸使用标准紫外光刻方法定义,然后使用干法工艺蚀刻。PMMA/石墨烯层在通孔基底上彻底干燥后,衬底的背面用聚四氟乙烯(PTEF)密封板盖住,这一操作可以防止PMMA保护膜溶解过程中液体被捕获到毛细管状孔内,进入通孔的液体在挥发过程中产生的巨大表面张力足以撕裂石墨烯。在溶解PMMA以后,将样品迅速置于甲氧基氟硝基丁烷($C_4F_9OH_3$)溶剂中^[24, 27]。这种溶液表面张力更低,有助于进一步降低液体挥发引入的表面张力破坏石墨烯的概率。

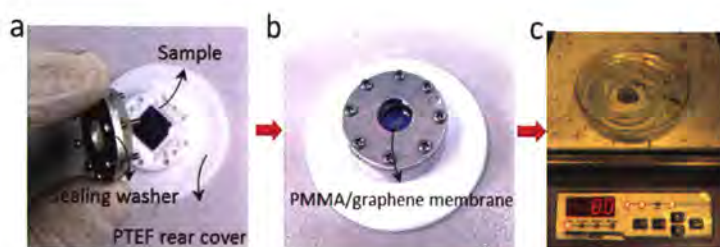


图 6.6 制备大面悬空石墨烯的工艺流程。(a, b) 背部密封方法光学照片。(c) 溶解 PMMA 保护膜。

Figure 6.6 Process of preparing large-area suspended graphene. (a, b) Optical image of back sealing method. (c) Dissolving PMMA protective film.

我们采用多层逐层堆叠的方式转移悬空石墨烯。为了尽量减少石墨烯旋涂 PMMA 的次数,我们将第一次释放的 PMMA/石墨烯层放置于另一个生长石墨烯的铜箔上,然后腐蚀基底获得双层石墨烯。获取更多层的样品以此类推。与以前使用的倒置搭桥湿法转移方法相比,我们的工艺过程更简单,转移系统更加稳定。此外,避免使用流动的溶剂使得这种方法既环保又经济。当使用这种方法时,单个转移过程可覆盖多个孔,从而批量制备样品。

6.3.2.2 石墨烯的表征

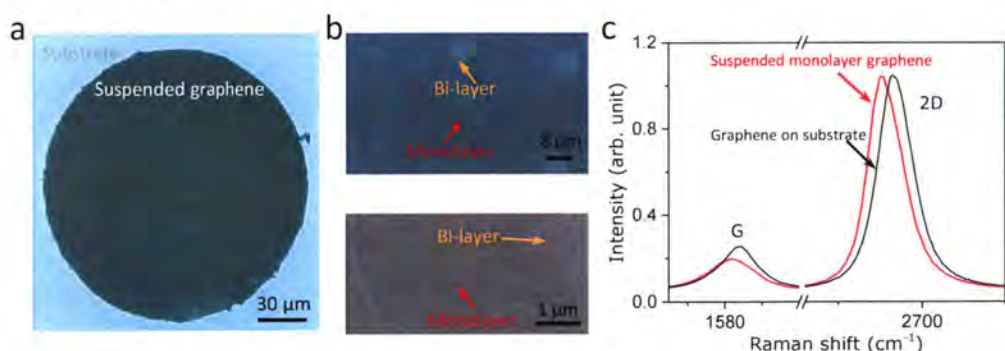


图 6.7 大面积悬空石墨烯的表征。(a) CVD 单层悬空石墨烯在圆形孔（直径 $150\ \mu\text{m}$ ）上的光学图像。(b) 悬空石墨烯光学照片放大图（上图）。悬空石墨烯的扫描电子显微镜（SEM）图像（下图）。红色和橙色箭头分别表示单层和双层石墨烯岛。(c) 图(b)中悬空石墨烯中的不同位置的拉曼光谱，对应于图像中的箭头指定的区域。

Figure 6.7 Characterization of large area suspended graphene membranes. (a) Optical image of the suspended CVD monolayer graphene over a circular hole ($150\ \mu\text{m}$ in diameter) in a SiO_2/Si substrate. (b) A close-up optical image of the suspended CVD monolayer graphene (top) and a scanning electron microscope (SEM) image (bottom) of the suspended CVD graphene. Red and orange arrows indicate monolayer and bi-layer islands, respectively. (c) Raman spectra of geometric features in the suspended CVD graphene corresponding to areas specified by arrows in the optical and SEM images.

图 6.7(a)和 6.8(b)显示悬空在直径为 $150\ \mu\text{m}$ 的圆形孔上的单层石墨烯的光学照片。通过悬空石墨烯光学照片和 SEM 的特写，可以观察到石墨烯上的不同的特征结构，如包括单层（红色箭头）和双层石墨烯斑点（橙色箭头）。这些结构对应的拉曼光谱显示在图 6.8(b, c)中。单层石墨烯的 D 峰很弱，说明转移的悬空石墨烯缺陷密度很低，表明其是高质量 CVD 石墨烯。在用橙色箭头表示的区域范围内测量的拉曼光谱 2D 和 G 峰的强度几乎相等，进一步结合 2D 峰位拟合结果，表明该区域的斑点结构由双层石墨烯构成^[28, 29]。悬空石墨烯中 G 模式的峰宽（ $\sim 15.3\ \text{cm}^{-1}$ ）比基底上（ $\sim 11.8\ \text{cm}^{-1}$ ）更宽。 SiO_2 衬底上的石墨烯先比悬空石墨烯，G 模式和 2D 模式有蓝移发生，归因于衬底引起的空穴掺杂^[30-32]。由于悬空石墨烯中电荷浓度较低，因此 2D 和 G 峰的比值比基底上的比值更高^[30]。另外，使用这种新的实验方法也可以转移转移多层悬空石墨烯(图 6.8(a))，悬空 MoS_2 (图 6.8(b))和悬空 BN(图 6.8(c))。

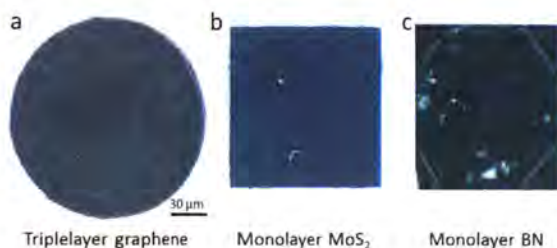


图 6.8 (a) CVD 三层悬空石墨烯在圆形孔（直径 $150\ \mu\text{m}$ ）上的光学图像。(b) CVD 单层悬空 MoS_2 置于边长为 $125\ \mu\text{m}$ 的方孔。(c) CVD 单层悬空 BN 置于边长为 $125\ \mu\text{m}$ 的方孔。

Figure 6.8 (a) Optical microscopy images of the suspended triplelayer graphene films across a circular hole with $150\ \mu\text{m}$ in diameter on SiO_2/Si substrates. (b) Monolayer MoS_2 films across a square hole with a length of $125\ \mu\text{m}$. (c) Monolayer BN films across a square hole with a length of $125\ \mu\text{m}$.

6.4 实验结果与讨论

6.4.3 悬空石墨烯的透光率测量

在成功制备大面积的悬空石墨烯以后，接下来使用傅里叶红外光谱仪表征单层和多层堆叠层样品的红外透射率。为了防止通孔对入射光束造成影响，测量过程中设置测试光阑的面积小至 $5 \times 5\ \mu\text{m}^2$ 。如图 6.9(a)所示，单层石墨烯的红外光谱证实，悬空石墨烯对于整个中红外光谱区间具有超高透射率 ($> 97.5\%$)。其对应的低光吸收效率源于单层石墨烯只有一个原子厚度，其能带结构满足狄拉克费米子的线性色散关系。另外，石墨烯只有碳原子组成，相同的原子组成的振动模式不会有偶极矩的变化，因而不存在红外活性，所以谱线中没有尖锐的分子振动吸收峰^[33, 34]。图中绘制了 $500\ \mu\text{m}$ 厚的 CaF_2 晶体（一种典型的红外窗口材料）的红外透射光谱。在 $1000\ \text{cm}^{-1}$ 和 $6000\ \text{cm}^{-1}$ 之间， CaF_2 晶体的透射率约为 90% 。但是，在靠近低波数 ($\sim 1000\ \text{cm}^{-1}$) 的光谱区间，其透射率极大降低，在 $700\ \text{cm}^{-1}$ 的透射率只有 20% 。因此，这里 $700\sim 1000\ \text{cm}^{-1}$ 范围的光谱区间成为其透光的截止区域。

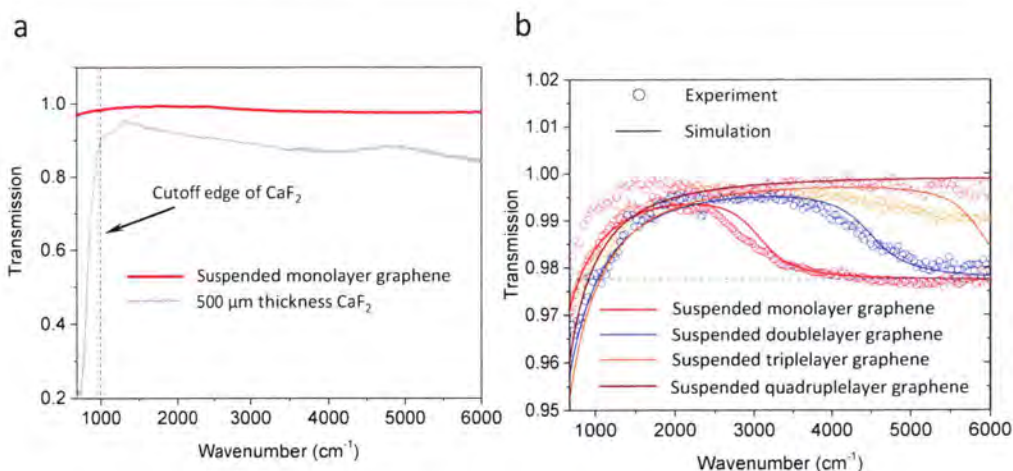


图 6.9 悬空石墨烯的 FTIR 表征。(a) 比较单层悬空石墨烯和 500 μm 厚的 CaF_2 晶体的红外透射光谱。黑色虚线表示 CaF_2 透射截止区间的边缘。(b) 单层（红色）、双层（蓝色）和三层（橙色）的大面积悬空石墨烯的 FTIR 光谱。圆圈表示实验结果，线条表示使用有限元方法获得的相应模拟结果。在理论模型中，单层石墨烯膜的厚度为 0.34 nm；石墨烯表面电导率用 Kubo 公式以包含带间和带内贡献的复合形式定义；单层石墨烯的费米能级为 0.2 eV（图 6.7(c)）；在多层石墨烯计算的情况下，每个石墨烯层被认为具有相同的费米能级，迁移率和弛豫时间，并且总费米能级 E_F 被 $N^{1/2}E_F$ 替代，其中 N 是石墨烯层的数量。

Figure 6.9 FTIR spectroscopy characterization of CVD graphene membranes suspended over large areas. (a) Comparison of the transmission FTIR spectra of a suspended monolayer of graphene and a 500 μm -thick CaF_2 crystal. The black dotted line indicates the CaF_2 cutoff edge. (b) FTIR spectra of large area suspended graphene including a monolayer (red), double-layers (blue), and triple-layers (orange). Circles indicate experiment results and lines indicate corresponding simulation results obtained using the finite element method.

表 6.2 中对比了悬空石墨烯和传统红外窗口材料（ CaF_2 , CaF_2 , KBr, ZnS, ZnSe, Si 和 Ge）的三个重要参数：平均透过率，截止边缘和水溶性。悬空石墨烯在这些指标上均有更加优异的表现。悬空单层石墨烯的另一个优点是原子层的微小厚度不会对测量过程的红外光路产生影响。传统的红外窗口材料一般具有毫米级的厚度，由于光的吸收与材料的厚度成正相关，这些材料难以有高的透光率。另外，在制备过程中需要繁琐的双面机械抛光对其加工，机械抛光的表面难以达到原子级的平整度，这可能导致折射或散射对样品测量带来干扰。这些传统材料本身的脆性很大，机械切割和抛光液容易对其造成损害。由此对机械加工工艺的要求更高，同时也导致了更高的废品率。

表 6.2 悬空石墨烯与常用传统红外窗片基底的性质对比

Table 6.2 Comparison of the properties between suspended graphene and common conventional infrared window substrates.

	Average transmittance @ (4000-1200cm ⁻¹)	Cutoff edge (cm ⁻¹)	Water Sol. (g/100g H ₂ O) @25°C
Graphene	98%	none	insol.
MgF ₂	90%	1500-400	0.0018
CaF ₂	92%	1100-400	0.0013
KBr	73%	none	53.5
ZnS	60%	800-400	0.00069
Ge	47%	600-400	insol.

还可以使用精确设计的逐层堆叠方式制备任意层数要求的悬空结构。图 6.9(b)显示了 1 至 3 层厚的石墨烯膜的 FTIR 光谱。如图所示，单层石墨烯的透射谱在 1700 cm⁻¹ 以下的范围内呈现宽而平缓的斜坡。这是由于自由载流子的带内跃迁所引起的，随着费米能量 (E_F) 继续偏离狄拉克点，这个斜坡的位置会继续蓝移。Drude model 中石墨烯的电导率为^[35, 36],

$$\sigma = \frac{ie^2(|E_F|)}{\hbar\pi(\omega + i/\tau)} \quad (6-1)$$

对于紧密堆叠的多层石墨烯结构，可以用具有 N 个电导率之和的等效层代替 N 个单独平行的导电层^[37],

$$\sigma = \sum_{a=1}^N \sigma^{(a)} = \frac{ie^2(E_F^{NL})}{\hbar\pi(\omega + i/\tau)} \quad (6-2)$$

上公式中多层石墨烯模型对应的费米能级为，

$$E_F^{NL} = \sum_{a=1}^N |E_F^{(a)}| \quad (6-3)$$

石墨烯层数的增加类似于将单侧石墨烯的费米能级增加带来的效果^[37-39]。图 6.9(b)显示随着石墨烯层数的增加，谱线发生蓝移。尽管层数增加，但超高的透射率几乎没有变化。转移堆垛的多层石墨烯结构的层与层之间没有严格的堆垛方式，例如机械剥离石墨烯中常见的 ABAB...堆垛方式，因此它在 1580 cm⁻¹ 处不存在声子吸收峰，随机堆叠的石墨烯没有红外活性振动模式^[40, 41]。

值得注意的是，堆叠的多层石墨烯的机械强度随着层数增加而显著改善。石墨烯已经证实具有超高的机械强度，显示出超高杨氏模量 (~ 1 TPa) 和本征强度 (~ 130

GPa)^[13]。悬空石墨烯的机械性能可以通过原子力显微镜中的纳米压痕模式测量。CVD方法生长的石墨烯尽管具有多晶结构且含有可能削弱材料机械性能的晶界,但仍表现出~90 GPa的断裂强度^[42, 43]。对于人工堆叠的少层石墨烯,其强度进一步增强,这是由于它们的面内刚度与厚度成正比^[44]。机械强度的改善一方面可以提高自身的成品率,另一方面可以用作红外光谱测量的基底承载分析物。

6.4.4 悬空石墨烯红外透明基底

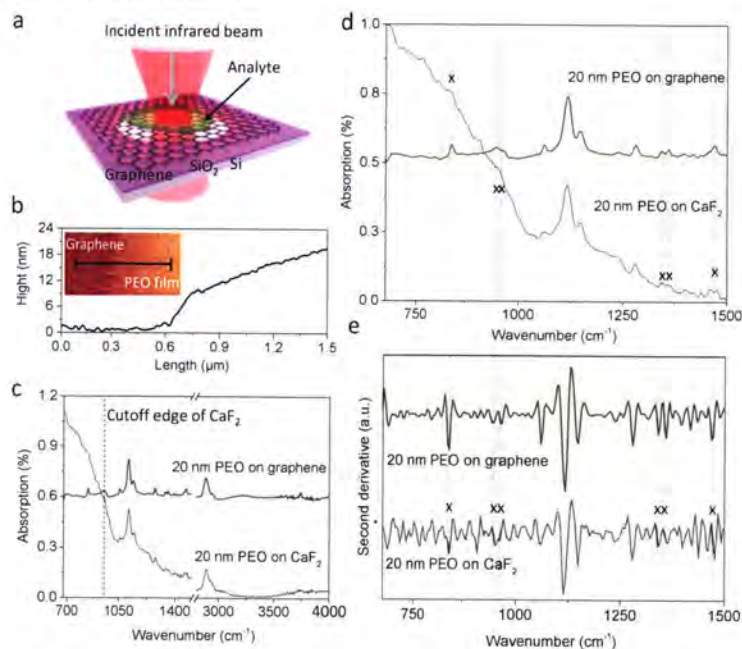


图 6.10 大面积悬空石墨烯用作红外光谱透明衬底。(a) 悬空石墨烯作为红外光谱透明衬底的概念图。(b) 4 层悬空石墨烯衬底上涂覆 PEO 膜的 AFM 分析。线扫描轮廓对应于插图中黑线跨域距离的高度变化。(c) 4 层石墨烯基底和 500 μm CaF₂ 基底上的 20 nm PEO 薄膜的红外吸收光谱。黑色虚线表示 CaF₂ 的透光截止区域的边缘。(d) 图 c 中从 675 到 1500 cm⁻¹ 波段范围的光谱特写图像。(e) 图 d 中红外光谱的二阶导数光谱。浅蓝色垂直线表示各种 PEO 分子振动模式。在图 d 和图 e 中的黑色 X 表示红外吸收信号低于噪声水平而无法识别的 PEO 振动模式。

Figure 6.10 Investigation of suspended graphene used as a transparent substrate for infrared spectroscopy. (a) Conceptual view of suspended graphene used as a transparent substrate for infrared spectroscopy. (b) AFM analysis of a PEO film coated onto a 4-layer graphene substrate. The line-scan profile corresponds to the black line shown in the inset. (c) IR absorption spectra of 20 nm PEO coated onto a 4-layer graphene substrate or a 500 μm CaF₂ substrate. The black dotted line indicates the cutoff edge of CaF₂. (d) Close-up image of c from 675 to 1500 cm⁻¹. (e) The second derivative of the infrared spectra shown in (d). Light blue vertical lines indicate various PEO molecular vibrational modes. Black X's in d and e indicate PEO

vibrational modes where the IR absorption signal is below the noise level and could not be distinguished using a 500 μm CaF_2 substrate because of serious interference from the substrate.

基于大面积悬空石墨烯的成功制备以及形貌和基本性质的表征,我们接下来研究将大面积 CVD 悬空石墨烯膜用作红外光谱学的透明基底。图 6.10(a)所示为悬空石墨烯膜用作红外光谱透明基底的概念图。纳米厚度的 PEO 薄膜被用作分析物,因为它具有良好的成膜性能并且携有丰富的红外活性振动模式^[45]。如图 6.10(b)所示为将 PEO 薄膜旋涂在悬空石墨烯上以后用 AFM 表征的结果。PEO 膜厚约 20 nm, 红外光谱测量的分辨率为 4 cm^{-1} , 吸收光谱为 $(1-T/T_0)$, 其中 T_0 为基底的透射光谱作为参考。 T 为测量物和基底共同的透射光谱。悬空石墨烯的直径为 150 μm , 其尺寸显著大于实验中使用的红外光束(直径~25 μm)。图 6.10(c)为 20 nm 厚的 PEO 膜在悬空石墨烯上和 500 μm 厚的 CaF_2 衬底上的红外吸收光谱的对比图。由图 6.10(d)可以看出, 悬空石墨烯上 20 nm 厚的 PEO 吸收光谱质量很高, 基线几乎保持水平。这意味着悬空石墨烯衬底上对实际测量几乎没有影响。相反, 500 μm 的 CaF_2 衬底上 20 nm 厚的 PEO 吸收光谱受到严重影响。 CaF_2 基底的吸收不能完全扣除, 导致测量的 PEO 薄膜的谱线严重扭曲。特别是在指纹区($\sim 400\sim 1500\text{ cm}^{-1}$)范围, 光谱的变形更为严重。这一光谱范围恰好是 CaF_2 透光率快速降低的截止区间。图 6.9(e)的放大图像表明, CaF_2 基底引入干扰对弱吸收峰的影响尤为严重。在图 6.10(d)中, 黑色 X 标记了红外吸收信号低于噪声水平而无法识别的 PEO 振动模式。对比发现, 在这些标记的地方, CaF_2 衬底上的 PEO 模式淹没在基线信号之中, 难以辨别。与之相比, 石墨烯上的峰形尖锐, 高出基线信号, 可以有效辨认。对应的红外光谱的二阶导数如图 6.10(e)所示, 进一步证实了上述结果。

红外光谱中的每个吸收峰具有一一对应的红外振动模式, 这些模式的集合构成了分析分子成分和结构的红外指纹。因此, 吸收峰的缺失会对后续解谱以及测试结果的分析造成有害影响。在 CaF_2 衬底上收集 PEO 吸收光谱难以令人满意的原因主要是 CaF_2 的严重干扰。一般的红外测量过程不是原位进行的, 也就是说, 需要采集基底信号作为参考, 在后续测量过程中扣除基底信号获得样品的信号。这样操作的前提是默认参考位置的基底信号与支撑样品的基底信号一样, 因而不会对测试结果造成影响。这样的操作方式适用于样品信号很强, 远大于扣除基底信号产生的偏差的情况。但是, 当我们需要测量纳米薄膜的时候, 样品的信号可能已经弱到与上述偏差大小一致甚至

更小，这样的操作就会引入不可忽略的影响。通常，两个不同参考 T_0 之间的偏差远小于 0.002，这个强度难以影响微米和亚微米样品的信号（其吸光度通常超过 10%）。然而，由于 CaF_2 和其他一些传统红外窗口材料在截止区域范围内的强吸收，实验中的偏差接近 0.002（图 6.11）。此时，扣除基底的偏差与纳米级样品的吸收峰的强度不相上下，会严重干扰实验结果并最终阻碍分析分子的精细结构。

总体而言，单原子层的悬空石墨烯衬底具有超高透过率，以及良好的化学、热稳定性和很高的机械强度，是纳米级样品进行红外光谱测量的理想红外透明衬底。

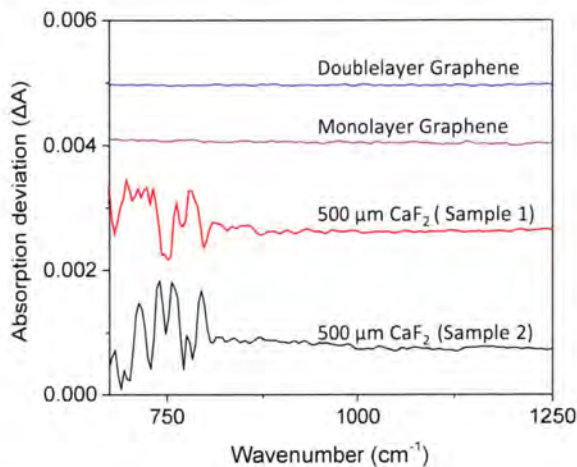


图 6.11 测量悬空石墨烯与 CaF_2 基底不扣除背景时带来的吸收强度偏差。通过 $(1-T_{0,1}/T_{0,2})$ 获得吸收偏差 (ΔA)，其中 $T_{0,1}$ 和 $T_{0,2}$ 是裸基板在两个不同位置处的透射率。

Figure 6.11 Comparison of absorption deviation of different reference T_0 between graphene and CaF_2 . The absorption deviation (ΔA) were obtained by $(1-T_{0,1}/T_{0,2})$, where $T_{0,1}$ and $T_{0,2}$ are the transmittance of the bare substrate at two different positions.

6.5 本章小结

用于红外测量的传统窗口材料具有相当大的红外吸收，并且微溶于水，因此限制其在纳米材料红外光谱表征的应用。为此，我们提出了一种制备大规模悬空石墨烯（直径 $150\ \mu\text{m}$ ）的有效方法，该方法可用作红外光谱的新颖的、薄透明基底。该基材表现出超高红外透过率（ $>97.5\%$ ）和独特的机械性能。实验结果表明，悬空石墨烯对 $20\ \text{nm}$ 厚的 PEO 膜样品的红外光谱几乎没有影响。此外，使用该衬底比使用传统 CaF_2 衬底可以获得更高质量的 PEO 样品红外光谱。由于它具有较高的检测灵敏度和优异的环境兼容性，因此可以广泛用于等离子激元增强红外吸收光谱的整合。总体而言，

悬空石墨烯衬底具有探测纳米尺度样品的分子键的能力,这使其有可能用于表征各种有机/无机纳米膜,潮湿条件下的生物分子,以及石墨烯表面上的电化学反应等。

参考文献

- [1] Harris D C. Durable 3-5 μm Transmitting Infrared Window Materials [J]. *Infrared Physics & Technology*, 1998, 39(4): 185-201.
- [2] Harris D C. Materials for Infrared Windows and Domes: Properties and Performance [M]. Spie Press, 1999.
- [3] Chuang S S, Brundage M A, Balakos M W, et al. Transient in Situ Infrared Methods for Investigation of Adsorbates in Catalysis [J]. *Appl Spectrosc*, 1995, 49(8): 1151-1163.
- [4] Yates Jr J T. Experimental Innovations in Surface Science [J]. Springer, New York, 1998, 27, 181-203.
- [5] Harris D C, Sheng Y. Infrared Window and Dome Materials [J]. *Tutorial Texts in Optical Engineering*, 1992, 1682-1689.
- [6] Dawlaty J M, Shivaraman S, Strait J, et al. Measurement of The Optical Absorption Spectra of Epitaxial Graphene from Terahertz To Visible [J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 93(13): 131905.
- [7] Falkovsky L. Optical Properties of Graphene; Proceedings of The Journal of Physics: Conference Series, F, 2008 [C]. Iop Publishing.
- [8] Mak K F, Ju L, Wang F, et al. Optical Spectroscopy of Graphene: From The Far Infrared To The Ultraviolet [J]. *Solid State Commun*, 2012, 152(15): 1341-1349.
- [9] Mak K F, Sfeir M Y, Wu Y, et al. Measurement of The Optical Conductivity of Graphene [J]. *Phys Rev Lett*, 2008, 101(19): 196405.
- [10] Low T, Avouris P. Graphene Plasmonics for Terahertz To Mid-Infrared Applications [J]. *Acs Nano*, 2014, 8(2): 16.
- [11] Mak K F, Sfeir M Y, Wu Y, et al. Measurement of The Optical Conductivity of Graphene [J]. *Phys Rev Lett*, 2008, 101(19): 1345-1350.
- [12] Xu W, Ling X, Xiao J, et al. Surface Enhanced Raman Spectroscopy on A Flat Graphene Surface [J]. *Proceedings of The National Academy of Sciences*, 2012, 109(24): 9281-9286.
- [13] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of The Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene [J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385-388.
- [14] Bunch J S, Van Der Zande A M, Verbridge S S, et al. Electromechanical Resonators from Graphene Sheets [J]. *Science*, 2007, 315(5811): 490-493.
- [15] Huang L, Zhang M, Li C, et al. Graphene-Based Membranes for Molecular Separation [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(14): 2806-2821.
- [16] Celebi K, Buchheim J, Wyss R M, et al. Ultimate Permeation Across Atomically Thin Porous Graphene [J]. *Science*, 2014, 344(6181): 289-292.

- [17] Bolotin K I, Sikes K, Jiang Z, et al. Ultrahigh Electron Mobility In Suspended Graphene [J]. *Solid State Commun*, 2008, 146(9-10): 351-355.
- [18] Park J, Park H, Ercius P, et al. Direct Observation of Wet Biological Samples by Graphene Liquid Cell Transmission Electron Microscopy [J]. *Nano Lett*, 2015, 15(7): 4737-4740.
- [19] Bethe H A. Theory of Diffraction by Small Holes [J]. *Phys Rev*, 1944, 66(7-8): 163-170.
- [20] Genet C, Ebbesen T. Light In Tiny Holes [J]. *Nature*, 2007, 445(7123): 39.
- [21] Suk J W, Kitt A, Magnuson C W, et al. Transfer of Cvd-Grown Monolayer Graphene Onto Arbitrary Substrates [J]. *Acs Nano*, 2011, 5(9): 6916-6924.
- [22] Moldovan C F, Vitale W A, Sharma P, et al. Fabrication Process and Characterization of Suspended Graphene Membranes for Rf Nems Capacitive Switches [J]. *Microelectron Eng*, 2015, 145, 5-8.
- [23] Bolotin K I, Ghahari F, Shulman M D, et al. Observation of The Fractional Quantum Hall Effect in Graphene [J]. *Nature*, 2009, 462(7270): 196.
- [24] Lee C-K, Hwangbo Y, Kim S-M, et al. Monatomic Chemical-Vapor-Deposited Graphene Membranes Bridge A Half-Millimeter-Scale Gap [J]. *Acs Nano*, 2014, 8(3): 2336-2344.
- [25] Suzuki H, Kaneko T, Shibuta Y, et al. Wafer-Scale Fabrication and Growth Dynamics of Suspended Graphene Nanoribbon Arrays [J]. *Nature Communications*, 2016, 7, 11797.
- [26] Huang X, Yin Z, Wu S, et al. Graphene - Based Materials: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications [J]. *Small*, 2011, 7(14): 1876-1902.
- [27] Chen Y-M, He S-M, Huang C-H, et al. Ultra-Large Suspended Graphene as A Highly Elastic Membrane for Capacitive Pressure Sensors [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(6): 3555-3564.
- [28] Li X, Cai W, An J, et al. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils [J]. *Science*, 2009, 324(5932): 1312-1314.
- [29] Wofford J M, Nie S, Mccarty K F, et al. Graphene Islands on Cu Foils: The Interplay Between Shape, Orientation, and Defects [J]. *Nano Lett*, 2010, 10(12): 4890-4896.
- [30] Ni Z H, Yu T, Luo Z Q, et al. Probing Charged Impurities in Suspended Graphene Using Raman Spectroscopy [J]. *Acs Nano*, 2009, 3(3): 569-574.
- [31] Berciaud S, Ryu S, Brus L E, et al. Probing The Intrinsic Properties of Exfoliated Graphene: Raman Spectroscopy of Free-Standing Monolayers [J]. *Nano Lett*, 2008, 9(1): 346-352.
- [32] Das A, Pisana S, Chakraborty B, et al. Monitoring Dopants by Raman Scattering in An Electrochemically Top-Gated Graphene Transistor [J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(4): Nnano. 2008.67.
- [33] Tang T-T, Zhang Y, Park C-H, et al. A Tunable Phonon-Exciton Fano System in Bilayer Graphene [J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(1): 32.
- [34] Kuzmenko A, Benfatto L, Cappelluti E, et al. Gate Tunable Infrared Phonon Anomalies in Bilayer Graphene [J]. *Phys Rev Lett*, 2009, 103(11): 116804.
- [35] Li Z, Henriksen E A, Jiang Z, et al. Dirac Charge Dynamics in Graphene by Infrared Spectroscopy [J]. *Nature Physics*, 2008, 4(7): 532.

- [36] Horng J, Chen C-F, Geng B, et al. Drude Conductivity of Dirac Fermions in Graphene [J]. *Physical Review B*, 2011, 83(16): 165113.
- [37] Rodrigo D, Tittl A, Limaj O, et al. Double-Layer Graphene for Enhanced Tunable Infrared Plasmonics [J]. *Light: Science & Applications*, 2017, 6(6): 16277.
- [38] Yan H, Xia F, Zhu W, et al. Infrared Spectroscopy of Wafer-Scale Graphene [J]. *Acs Nano*, 2011, 5(12): 9854-9860.
- [39] Farmer D B, Rodrigo D, Low T, et al. Plasmon–Plasmon Hybridization and Bandwidth Enhancement in Nanostructured Graphene [J]. *Nano Lett*, 2015, 15(4): 2582-2587.
- [40] Ferrari A C, Meyer J, Scardaci V, et al. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers [J]. *Phys Rev Lett*, 2006, 97(18): 187401.
- [41] Yan H, Low T, Guinea F, et al. Tunable Phonon-Induced Transparency in Bilayer Graphene Nanoribbons [J]. *Nano Lett*, 2014, 14(8): 4581-4586.
- [42] Lee G-H, Cooper R C, An S J, et al. High-Strength Chemical-Vapor-Deposited Graphene and Grain Boundaries [J]. *Science*, 2013, 340(6136): 1073-1076.
- [43] Rasool H I, Ophus C, Klug W S, et al. Measurement of The Intrinsic Strength of Crystalline and Polycrystalline Graphene [J]. *Nature Communications*, 2013, 4, 2811.
- [44] De S, King P J, Lotya M, et al. Flexible, Transparent, Conducting Films of Randomly Stacked Graphene from Surfactant-Stabilized, Oxide-Free Graphene Dispersions [J]. *Small*, 2010, 6(3): 458-464.
- [45] Yoshihara T, Tadokoro H, Murahashi S. Normal Vibrations of The Polymer Molecules of Helical Conformation. Iv. Polyethylene Oxide and Polyethylene - D4 Oxide [J]. *J Chem Phys*, 1964, 41(9): 2902-2911.

第七章 主要结论及展望

7.1 主要结论

等离激元是增强光与物质作用的有效手段之一。在传统金属等离激元的研究基上，本论文设计了不同的结构，进一步系统研究了新型二维石墨烯材料上支持的等离激元的基本性质。基于日前纳米材料精细表征对于表面红外光谱增强的日益增长的需求，我们重点探索了石墨烯等离激元在此应用方向的表现。

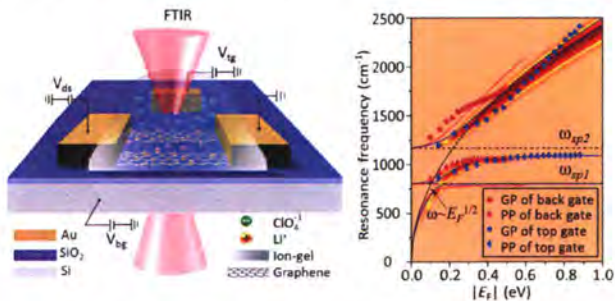


图 7.1 离子凝胶顶栅结构宽带调控石墨烯等离激元。

Figure 7.1 Broadly tunable graphene plasmons using an ion-gel top gate with low control voltage.

使用离子凝胶（LiClO₄: PEO）介电层的顶栅结构，实现了石墨烯等离激元在中红外波段的宽带调控（1214 cm⁻¹）。与此同时，器件使用的电压只有 4 V，是传统 SiO₂ 介电层调控效率的 200 倍。这是由于离子凝胶具有超高电容的德拜双电层。论文系统地研究了离子液体对等离激元的电学可调性、介电环境、声子与等离激元耦合以及寿命的影响。更为重要的是，我们发现了石墨烯等离激元与离子凝胶耦合的电磁诱导透明效应。我们萌生了将这种现象应用于 SEIRA 的实验设计的想法。

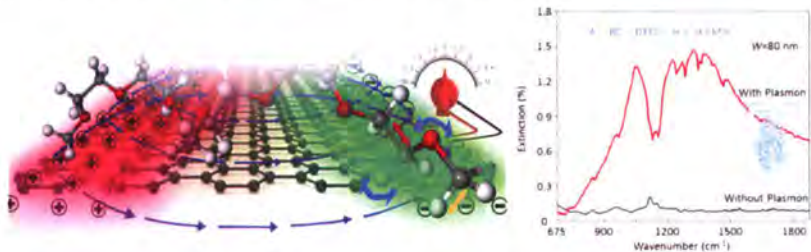


图 7.2 石墨烯等离激元分子指纹探测。

Figure 7.2 Far-field nanoscale infrared spectroscopy of vibrational fingerprints of molecules with graphene plasmons.

基于上述发现，我们成功实现了基于石墨烯等离激元的 SEIRA 指纹探测功能。实验中引入的 CaF_2 纳米薄膜基底既可以有效剔除基底声子对指纹区分子探测的影响，又能够保证对石墨烯等离激元有效的电学调制性能。实验中证实石墨烯等离激元可以同时测量出分子的多个指纹振动模式，红外吸收增强高达 28 倍；石墨烯等离激元电学可调的特点，可以选择性增强特定的振动模式，我们发现增强信号 (s) 随着等离激元共振峰与分子振动的吸收峰位的频率差 (Δf) 减小呈现一次函数的增强关系。此外，石墨烯电学可调的载流子浓度结合其狄拉克线型能带关系，可以引入一种新的电学原位红外测量方法。通过同时探测单层 h-BN 的 o-TO 和 LO 声子，我们确认了等离激元能够测量面内和面外的振动模式。模拟的等离激元实空间局域场分布也表明等离激元可以与不同方向的分子偶极振动相互耦合。我们进一步探索了石墨烯等离激元能够探测的极限可以达到亚纳米厚度的不连续薄膜，这归因于其具有超高的局域场束缚能力。

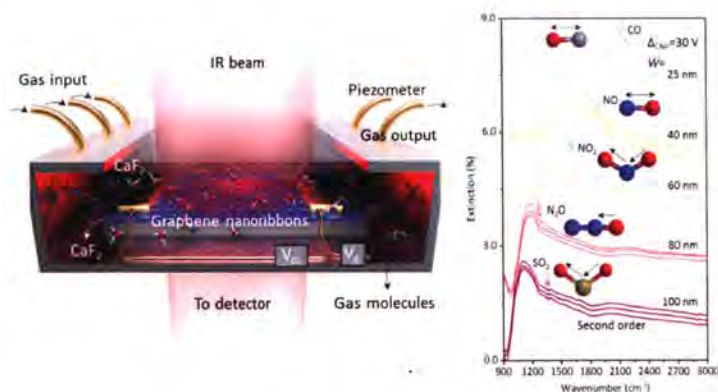


图 7.3 石墨烯等离激元识别气体分子。

Figure 7.3 Gas identification with graphene plasmons.

基于石墨烯等离激元超高灵敏的分子指纹识别功能，我们进一步将其应用于气体探测。实验中证实石墨烯可以识别 1000 ppm 级别浓度的各种红外活性气体，例如 SO_2 、 NO_2 、 NO 、 N_2O 和 CO 等；理论研究推测，由于加工的石墨烯纳米条带边缘存在大量的缺陷和悬挂键，因此能够吸附大量气体。这些纳米条带的边缘正好是石墨等离激元局域场最强的热点区域，因此有效地增大了等离激元与气体分子的耦合信号。根据拉曼光谱计算的缺陷浓度，与理论计算的吸附浓度基本一致。等离激元能够实时监测气体的变化以及对气体浓度进行半定量的分析。更为重要的是，石墨烯的指纹识别功能

可以识别混合气体的单一组分，并且可以监控气相化学反应的过程。未来的器件可以进一步利用光学梯度和介电泳力来提高灵敏度。我们的研究结果为气体传感和各种应用开辟了令人振奋的前景，如生物微流体和微量化学反应的监控。如果等离子体气体传感和电学气体传感器相结合，就可以同时实现极高的灵敏度和选择性。

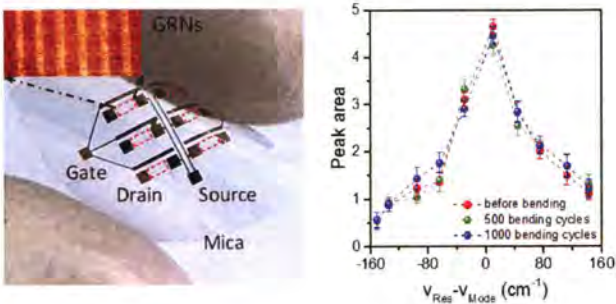


图 7.4 柔性石墨烯等离激元红外增强探测。

Figure 7.4 Flexible and electrically-tunable plasmons in graphene-mica heterostructures for SEIRA.

至此，等离激元对于生物分子、有机分子和气体分子的红外增强探测均已得到证实。我们接下来设计基于石墨烯/云母异质结的柔性等离激元红外增强器件。实验中首先系统研究器件的柔性性能。一方面，在不同的弯曲半径下，等离激元的各种性质诸如共振频率、吸收强度、品质因子以及实空间局域场分布几乎不受影响。模拟结果显示，超高的局域场束缚能够将等离激元的共振频率紧紧束缚在石墨烯表面，因而在弯曲过程中等离激元的性质能够具有很好的稳定性。另一面，经过 1000 次的弯曲测试，柔性器件依然保持完好、没有损伤，其电学性质、缺陷浓度以及等离激元的响应也几乎不受影响，由此说明柔性器件具有良好的抗疲劳性和耐用性。不同弯曲半径和多次弯曲测量以后，柔性等离激元增强分子振动的性能也没有受到影响。除了柔性以外，云母诸多的优异性质进一步拓展了柔性器件的功能。例如，我们发现原子级平整的云母有助于减少等离激元中谐振电子的散射，降低其衰减率。此外，器件对可见光的透过率超过 80%，使其可以用做透明器件。

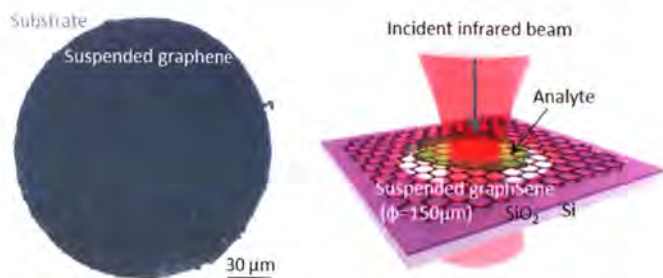


图 7.5 大面积悬空石墨烯的制备及其应用于红外窗片。

Figure 7.5 Large-scale suspended graphene used as a transparent substrate for infrared spectroscopy.

对于几纳米甚至更薄的样品，我们可以通过上述等离子元增强的方法测量红外吸收。除了增强方法以外，降低噪音信号是另一种改善弱红外光谱的方法。依靠石墨烯在中红外波段高透光以及优异的机械性能，我们设计使用悬空石墨烯作为红外窗口材料。实验中采用一种新的背部支撑的方法制备大面积（直径 150 μm ）单层、双层和三层悬空石墨烯。这种方法还可以制备其它大面悬空二维材料例如单层 MoS_2 和 h-BN 等。这种悬空材料具有高红外透光性能（大于 95%），远高于传统窗口材料。实验进一步证实，这种窗片的背景干扰远小于传统红外窗片材料，可以直接测量出 25 nm 厚度的 PEO 薄膜的红外光谱。这种悬空石墨烯用于红外光谱窗口材料表现优异，可以直接测量出几十纳米厚度的纳米材料红外光谱；而石墨烯等离子元间能够间接增强从而测量出亚纳米至几纳米厚度样品的红外光谱。这两种结构能够测量不同厚度的样品，相互之间是一种很好的补充关系。

尽管论文研究工作已经证实石墨烯等离子元用于增强分子红外光谱吸收具有诸多优势。但是距离实际应用，依然面临诸多困难和挑战：

（1）目前，物理增强和化学增强被认为是主要的两种增强机制。但是，在具体体系中，两者的比重并不能定量分析。特别是化学增强机制的机理任然很模糊。

（2）支持等离子元的纳米或者微米结构多用化学合成或是微纳加工方法进行制备。这两种方法都适合在实验室制备测量使用的样品，难以获得结构稳定，性质优异的大面积、均匀的等离子元结构。因而难以满足实际的应用需求。并且制备过程复杂，成本昂贵，也难以重复使用；

(3) 红外光谱是分子的振动和转动光谱, 因此分子结构越复杂, 其谱线的组成也越丰富。而固定结构激发的等离激元只有单一的共振频率, 难以实现分子的全谱增强。混合物以及化学反应的探测就更加难以实现;

(4) 远场红外光谱是测量范围内样品的平均信号, 衍射极限使得其难以实现纳米级别分辨的测量;

(5) 难以实现实时监控和定量分析。

在将来的研究中, 如果能够逐步解决上述问题, SEIRA 技术将在微量物质红外光谱分析, 生物检测, 毒品和爆炸物检测以及环境监控和化学反应分析等实际应用场景发挥广泛的作用。

7.2 展望

与红外活性振动相对应的是拉曼活性的振动。等离激元对于分子拉曼光谱增强的研究相比红外增强更加广泛和深入。在今后的研究中, 可以进一步探索石墨烯等离激元拉曼增强效应。用石墨烯等离激元实现对分子这两类振动的同时增强, 进而将其发挥更大的应用。

本论文所研究的课题主要利用了远场红外光谱的手段。这种方法具有快速、简单、无损和大面积测量的优点。但是, 红外光微米量级的波长, 难以实现纳米尺度的空间分辨率。在将来的研究中, 可以借助更加先进的近场系统 (s-SNOM), 探究石墨烯等离激元在纳米尺度分辨下的增强效应以及实现等离激元增强的成像。

鉴于 SEIRA 研究新型纳米材料和结构的发展态势十分迅猛, 可以预见其在红外天文学、红外无线通信、红外量子光子学、红外非线性光学和超快纳米红外等领域也将出现新的应用机遇。

附 录

FTIR	Fourier transform infrared spectrometer
SEIRAS	Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy
SEM	Scanning Electron Microscope
AFM	Atomic Force Microscopy
ATR	Attenuated Total Reflection
RPA	Random Phase Approximation
SPPs	Surface Plasmon Polaritons
LSPRs	Localized Surface Plasmon Resonances
EBL	Electron Beam Lithography
SERS	Surface Enhanced Raman Spectroscopy
s-SNOM	Scattering-type Scanning Near-field Optical Microscopy
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
SO	Surface Optical Phonons
CNP	Charge Neutral Point
GNRs	Graphene nanoribbons
FOM	Figure of Merit
EIT	Electromagnetically Induced Transparency
TE	Transverse Electric
TM	Transverse Magnetic

致 谢

五年前的夏天，我来到北京求学。只觉转眼的时间，我却即将完成博士阶段的学习。回首走过的这段时光，我仿佛经历了一段既漫长而又短暂的旅途。途中，我也曾经历乏味与有趣，遭遇过挫败也体验到成就感，经受了痛苦也得到诸多快乐与温暖；时有彷徨，偶有迷失，庆幸最终坚定一路走过来，还将要走下去。五年的博士生涯让我的科学知识更加丰富、生活态度更加积极、人生格局更加宽广。这些经历和成长离不开身边诸位老师、师兄师姐师弟师妹、亲人及朋友的支持和帮助，在论文完成之际，特地向你们致以衷心的感谢。

感谢我的导师戴庆研究员五年以来对我的悉心指导和培养。成为戴老师的第一位学生是一种缘分，也是我的荣幸。戴老师在学术与人格上的巨大魅力给我以强烈的感染。戴老师对科研工作充满热情，具有广阔的科学思维以及丰富的知识背景，给我指明了科研的方向。特别是，戴老师秉持爱国主义的科研情怀更加深深地感召我。在工作以外，戴老师时常传授我诸多宝贵的人生经验，引领我思考更加深刻的人生问题，使我受益匪浅。在戴老师的教诲下，我学到的不仅是科研上的知识，更多的是治学与为人的道理，而这将是我一生的宝贵财富。也很感激戴老师提供我留在课题组工作的机会，因而有幸可以继续接受戴老师的指导和培养，戴老师的工作态度、方法以及人生理念也是我今后努力的方向。

感谢杨晓霞研究员对我科研工作的指导与帮助。刚进入课题组的时候，杨老师带领我进入实验，教会了诸多实验技术，使我掌握了基本的研究方法。在实验室这几年，杨老师言传身教，在课题进展过程中提供了诸多关键指导与点拨，使我受益良多。从研究方向的选择到学术论文的写作，我的科研能力的成长离不开杨晓霞老师的指导与帮助。杨老师积极进取、精益求精的工作作风使我敬佩，也是我将来一直学习的榜样。

感谢秦亚灵师姐为我科研工作助力。师姐的付出是我科研工作有力的后勤保障。工作中师姐勤勤恳恳，一丝不苟，力求达到我们的所有需求。生活中师姐为人宽厚，待人热情。当我遇到困难时，师姐总能给予无私的关心和开导。博士生涯里师姐给了我许多的温暖。

感谢胡德波老师对我近场实验的指导和帮助。胡老师物理功底扎实，文化底蕴深厚，使我十分敬佩。每每遇到难题，向胡老师请教时总能指导开阔我的思路。胡老师

善于将问题简化，然后一针见血指出解决方案。工作中的胡老师博闻强识，既思路开阔又埋头苦干，是我学习的楷模；生活中的胡老师质朴正直，内敛而又不失幽默，安静却也不乏狂野，是一位有趣的朋友。

感谢李振军老师为我科研工作提供诸多帮助。李老师设计并搭建了实验室平台，使我进入课题组以后可以顺利开展工作。李老师对于实验室的规范和安全管理，是我实验得以进行的有效保障。

感谢李驰老师给予我工作上的指导。李老师具有扎实的基础理论知识，深厚的学术造诣以及高明的实验技巧。工作中的李老师沉稳大气，在超快场发射领域的布局思路值得我今后努力学习。

感谢刘向师兄几年以来对我成长的关心。初入实验室，师兄教授我许多实验技巧并帮助我规划博士阶段的学习。刘师兄时常在我迷茫给予开导。相识的几年中，师兄豁达风趣的性格带给我很多欢乐。

感谢窦倩师姐给予我科研上的帮助和生活上的关心。窦师姐具有丰富的化学知识，这正好是我的专业盲区，窦师姐为我解答了科研中不少化学有关的问题。窦师姐也时常关心我们的生活，给予我们积极的引导。

感谢课题组刘瑞娜师妹，郭相东师弟，陈科师弟，刘宁师弟，廖宝鑫师弟，周圣涵师弟，吴晨晨师妹在科研工作中给予我许多无条件的帮助。和你们的讨论深化了我对很多专业知识的理解，也使我学习到很多实验技巧。大家一起营造了宽松温暖的大家庭。我们既是工作中并肩成长的战友，也是生活中快乐相助的兄弟姐妹。难以忘记大家一起在实验室忙碌的场景，业余时间一起吃饭、运动和出游更是留下了很多欢乐的回忆。

感谢芬兰奥托大学孙志培老师，美国纽约州立大学刘梦昆老师，北京大学刘开辉老师，物理所陈佳宁老师，浙江师范大学翟峰老师对我工作的有力指导。

感谢微纳加工平台董凤良老师和陈佩佩老师在实验中提供技术指导，帮助我解决了许多工艺困难；感谢褚卫国老师、张先锋老师、闫兰琴老师、徐丽华老师、李晓军老师、赵瑞峰老师和宋志伟老师对我的帮助。

感谢裘晓辉老师、田梅老师和赵宇亮老师对我的关心和帮助。

感谢研究生部潘海莲老师、娄晓军老师、韩琪老师和许靖老师对我们学生工作的高效处理，解决了我们许多学业和生活困扰。

感谢汪国睿师兄、郭晓倩师姐、乔晓粉师姐、彭世烨工程师、杨扬师兄、刘明举师兄、张余春师兄、和峰师兄、王枫梅师姐、卢晓波师兄、王启胜师兄、王峰师兄、霍帅东师兄、杜明德师兄、杨龙师兄对我的帮助和关心。

感谢我的同学刘萌萌、杨文静、陈亚繁、李林宣、赵以兵、徐季、乔圣林、张健、钱柳、刘天俊、黄赞、杜乐娜、姜春燕、张嘉未、陈欣中、闫会影、王瑞、李莉的帮助。

感谢张振晓师妹、侯渊师弟、文耀师弟、尹蕾师妹、张硕师弟、章子峰师弟提供的帮助。

最后，感谢父母二十八年以来对我无微不至的关心和照顾，您们是我最坚实的支持和后盾，生养和教育的恩情永远铭记于心！感谢弟弟胡杰文二十七年来陪伴与支持，与你一起快乐成长的时光是我一生幸福的回忆。感谢妻子刘婷及家人对我的关心、理解和支持，未来的生活有幸与你携手同行，我也将用余生去爱护你。

胡 海

2018 年 5 月于纳米中心·北京

作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果

作者简介:

2009年9月——2013年6月,在成都理工大学材料科学与工程学院获得学士学位。

2013年6月——2018年6月,在中国科学院国家纳米科学中心攻读博士学位。

获奖情况:

2014年10月,国家纳米科学中心,主任奖学金三等奖;

2015年09月,国家纳米科学中心,主任奖学金二等奖;

2015年06月,中国科学院大学,三好学生;

2015年12月,国家纳米科学中心团委,“微观”摄影大赛二等奖;

2015年12月,中华人民共和国教育部,硕士研究生国家奖学金;

2016年04月,Frontier of Plasmonics - 2016, Best Poster Award;

2016年05月,共青团中国科学院委员会,“发现科学之美”图片摄影大赛二等奖;

2016年05月,国家纳米科学中心团委,优秀青年;

2016年10月,中国科学院大学,学业奖学金一等;

2017年06月,Frontier of Nanochemistry - 2017, The Best Poster Award;

2017年06月,中国科学院大学,三好学生标兵;

2017年10月,国家纳米科学中心,第二届青年纳米论坛优秀墙报奖;

2017年11月,中华人民共和国教育部,博士研究生国家奖学金;

2017年12月,国家纳米科学中心,主任奖学金一等奖;

2018年01月,国家纳米科学中心,2017年度纳米青年之星奖;

2018年05月,中国科学院大学,优秀学生干部;

已发表的学术论文:

(1) **Hai Hu**, Feng Zhai, Debo Hu, Zhenjun Li, Bing Bai, Xiaoxia Yang and Qing Dai. Broadly tunable graphene plasmons using an ion-gel top gate with low control voltage, Nanoscale, 2015,7,46.

(2) **Hai Hu**, Xiaoxia Yang, Feng Zhai, Debo Hu, Ruina Liu, Kaihui Liu, Zhipei Sun and Qing Dai. Far-field nanoscale infrared spectroscopy of vibrational fingerprints of molecules with graphene plasmons, *Nature Communications*, 2016, 7.

(3) **Hai Hu**, Baoxing Liao, Xiangdong Guo, Debo Hu, Xiaofen Qiao, Ning Liu, Ruina Liu, Ke Chen, Bing Bai, Xiaoxia Yang and Qing Dai. Large-Scale Suspended Graphene Used as a Transparent Substrate for Infrared Spectroscopy, *Small*, 2017, 1603812.

(4) Xiaoxia Yang, Feng Zhai, **Hai Hu**, Debo Hu, Ruina Liu, Shunping Zhang, Mengtao Sun, Zhipei Sun, Jianing Chen and Qing Dai. Far-Field Spectroscopy and Near-Field Optical Imaging of Coupled Plasmon-Phonon Polaritons in 2D van der Waals Heterostructures, *Advanced Materials*, 2016, 28, 15.

(5) Yibing Zhao, **Hai Hu**, Xiaoxia Yang Dongpeng Yan and Qing Dai. Tunable Electronic Transport Properties of 2D Layered Double Hydroxide Crystalline Microsheets with Varied Chemical Compositions, *Small*, 2016, 12, 33.

(6) Guorui Wang, Zhaohe Dai, Luqi Liu, **Hai Hu**, Qing Dai, and Zhong Zhang. Tuning the Interfacial Mechanical Behaviors of Monolayer Graphene/PMMA Nanocomposites, *ACS applied materials & interfaces*, 2016, 8, 34.

(7) Xiaoxia Yang, Xiang-Tian Kong, Bing Bai, Zhenjun Li, **Hai Hu**, Xiaohui Qiu and Qing Dai. Substrate Phonon-Mediated Plasmon Hybridization in Coplanar Graphene Nanostructures for Broadband Plasmonic Circuits, *Small*, 2015, 11, 5.

(8) Ruina Liu, Baoxin Liao, Xiangdong Guo, Debo Hu, **Hai Hu**, Luoju Du, Hua Yu, Guangyu Zhang, Xiaoxia Yang and Qing Dai. Study of graphene plasmons in graphene-MoS₂ heterostructures for optoelectronic integrated devices, *Nanoscale*, 2016, 9, 1.

(9) Xinzhong Chen, Chiu Fan Bowen Lo, William Zheng, **Hai Hu**, Qing Dai, and Mengkun Liu, Rigorous numerical modeling of scattering-type scanning near-field optical microscopy and spectroscopy, *Applied Physics Letters* 111.22 (2017): 223110.

(10) Debo Hu, Xiaoxia Yang, Chi Li, Ruina Liu, Ziheng Yao, **Hai Hu**, Stephanie N. Gilbert Corder, Jianing Chen, Zhipei Sun, Mengkun Liu & Qing Dai, Probing optical anisotropy of nanometer-thin van der waals microcrystals by near-field imaging, *Nature Communications*, 2017.11.13, 8(1471): 1~8.

(11) Xiaoxia Yang, Zhipei Sun, Tony Low, **Hai Hu**, Xiangdong Guo, F. Javier García de Abajo, Phaedon Avouris, Qing Dai*. Nanomaterials-Based Plasmon-Enhanced Infrared Spectroscopy. *Advanced Materials*, 2018, DOI:10.1002/adma.201704896.

(12) Xiangdong Guo, **Hai Hu**, Baoxin Liao, Xing Zhu, Xiaoxia Yang, and Qing Dai. Perfect-absorption graphene metamaterials for surface-enhanced molecular fingerprint spectroscopy, *Nanotechnology* 29.18 (2018): 184004.

(13) Xiangdong Guo, **Hai Hu**, Xing Zhu, Xiaoxia Yang and Qing Dai. Higher order Fano graphene metamaterials for nanoscale optical sensing. *Nanoscale*, 2017, 9(39): 14998-15004.

待发表的学术论文:

(1) **Hai Hu**, et al. Flexible and electrically-tunable plasmons in graphene-mica heterostructures. 2018. (Under review)

(2) **Hai Hu**, et al. Graphene plasmon for gas identification. 2018. (In submission)

(3) **Hai Hu**, et al. Plasmon on Suspended Graphene Revealed by Infrared Nano-imaging. 2018. (In progress)

申请或已获得专利:

(1) 戴庆, **胡海**, 胡德波, 白冰, 刘瑞娜, 杨晓霞, 用于增强红外光谱探测的石墨烯等离子激元器件及制备方法, 授权时间: 2017.4.19, 中国发明专利, 专利号: CN201510792417.0;

(2) 戴庆, **胡海**, 胡德波, 刘瑞娜, 白冰, 杨晓霞, 一种用于红外光谱的衬底, 申请时间: 2016.7.28, 授权时间: 2017.7.25 中国发明专利, 专利号: 201610605777.X;

(3) 李振军, 白冰, 杨晓霞, 刘明举, 李娟, **胡海**, 王小伟, 戴庆, 裘晓辉, 一种硅基锗量子点复合结构材料、其制备方法及应用, 授权时间: 2017.03.01, 中国发明专利, 专利号: CN201310401132.0;

(4) 戴庆, **胡海**, 胡德波, 刘瑞娜, 白冰, 杨晓霞, 一种用于红外光谱的衬底的制备方法, 申请日期: 2016.7.28, 中国发明专利, 专利号: 201610608505.5;

(5) 戴庆, **胡海**, 胡德波, 白冰, 刘瑞娜, 杨晓霞, 石墨烯等离子激元增强红外光谱探测的电学原位扣背景方法, 申请日期: 2015.11.17, 中国发明专利, 专利号: 201510789847.7;

(6) 戴庆, **胡海**, 胡德波, 白冰, 刘瑞娜, 杨晓霞, 石墨烯等离子激元增强红外光谱探测的谱线峰值分离方法, 申请日期: 2015.11.17, 中国发明专利, 专利号: 201510792416.6;

(7) 戴庆, 胡海, 杨晓霞, 郭相东, 胡德波, 一种柔性石墨烯等离激元器件及其制备方法, 申请日期: 2018.2.6, 中国发明专利, 专利号: 201810113355.X;

(8) 戴庆, 胡海, 杨晓霞, 胡德波, 刘梦昆, 郭相东, 一种悬空石墨烯传播等离激元波导器件及其制备方法, 申请日期: 2018.2.5, 中国发明专利, 专利号: 201510110711.2;

(9) 戴庆, 胡德波, 杨晓霞, 李驰, 刘瑞娜, 胡海, 刘梦昆, 一种表征具有纳米级厚度范德华微晶体光学各向异性的方法, 申请日期: 2017.10.16, 中国发明专利, 专利号: 201710956650.7;

(10) 戴庆, 刘宁, 杨晓霞, 郭相东, 胡海, 用于增强红外吸收信号的石墨烯等离激元器件及其制备方法。申请日期: 2018.3.15, 中国发明专利, 专利号: 201810211769.6;

参加会议:

2016 年 04 月, 中国合肥, Frontier of Plasmonics-2016, Best Poster Award;

2017 年 06 月, 中国北京, Frontier of Nanochemistry-2017, The Best Poster Award;

2017 年 03 月, New Orleans in USA, APS March Meeting;

2017 年 10 月, 中国北京, 第二届青年纳米论坛, 优秀墙报奖;

2018 年 01 月, 中国北京, 国家纳米科学中心青年组科研学术交流会, 优秀报告奖;

2018 年 04 月, 中国南京, Frontier of Plasmonics-2018;