

基于石墨烯带阵列的分子振动谱传感模型与仿真

邓 伟¹ 杨晶晶¹ 闫 肃² 杨剑锋¹ 黄 铭^{1,3}

¹云南大学无线创新实验室, 云南 昆明 650091

²北京理工大学信息与电子学院, 北京 100081

³云南省高校谱传感与边疆无线电安全重点实验室, 云南 昆明 650091

摘要 分子振动谱广泛应用于化合物分子结构的测定、未知物的鉴定以及混合物成分的分析,是传感识别物质性质和特征的重要指纹。提出了基于石墨烯带阵列的分子振动谱传感模型,并采用数值仿真方法对模型进行了验证。结果表明,通过调节石墨烯带的化学势、阵列周期以及占空比,可以灵活地调控石墨烯带阵列的透射带宽;通过在检测区填充物质,发现透射谱的形状与被检测物的分子吸收谱一致,表明该传感器能够识别物质分子的振动指纹;透射谱的形状对检测区域填充物质的厚度不敏感,传感器的稳健性好。

关键词 探测器; 石墨烯带阵列; 分子振动谱; 传感器; 透射谱

中图分类号 TP212.1; TP212.9

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201542.0914002

Sensor Model and Simulation of Molecular Vibration Spectroscopy Based on Graphene Nanoribbon Arrays

Deng Wei¹ Yang Jingjing¹ Yan Su² Yang Jianfeng¹ Huang Ming^{1,3}

¹Wireless Innovation Laboratory, Yunnan University, Kunming, Yunnan 650091, China

²School of Information and Electronics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

³Key Laboratory for Spectrum Sensing and Borderland Radio Safety of High Education in Yunnan Province, Kunming, Yunnan 650091, China

Abstract Molecular vibration spectrum is an important fingerprint for the identification of material properties and characteristics, which has been widely used to determine molecular structure, identify unknown compounds and analyze hybrid components. A molecular vibration spectroscopy sensor based on the graphene nanoribbon arrays is presented, and validated by numerical simulation. The results show that the transmission bandwidth of the graphene nanoribbon arrays can be flexibly controlled via tuning the chemical potential, period and duty ratio. The transmission coefficient of the sensor is consistent with the corresponding absorption spectrum after deposition of sample substance in the detected zone, which allows for the identification of molecular fingerprint. Moreover, the sensor has good robustness since the envelope of the transmission coefficient is independent on the thickness of the deposited sample substance.

Key words detectors; graphene nanoribbon arrays; molecular vibration spectroscopy; sensor; transmission spectra

OCIS codes 040.1240; 300.6390; 130.6010; 120.7000

1 引 言

传感识别分子或原子是检测技术的终极目标,一直以来是科学研究的热点。2007年,Schedin等^[1]发表了基于石墨烯的气体单分子检测方法,在科学界引起了巨大轰动,尤其是它能有效检测出CO、NO₂和NH₃,

收稿日期: 2015-01-20; 收到修改稿日期: 2015-03-12

基金项目: 国家自然科学基金(61161007,61261002,61461052)、教育部博士点基金(20135301110003,20125301120009)、中国博士后基金(2013M531989,2014T70890)、云南省自然科学基金(2013FA006,2015FA015)

作者简介: 邓 伟(1989—),男,硕士研究生,主要从事石墨烯和超材料等方面的研究。E-mail: yd_dengwei@126.com

导师简介: 黄 铭(1963—),男,博士,教授,主要从事微波、超材料及谱传感等方面的研究。

E-mail: huangming@ynu.edu.cn(通信联系人)

等有毒物质,使其在工业生产过程监测、环境工程和军事领域有着广泛的应用前景。石墨烯是一种单原子厚度的二维碳材料^[2],由于其独特的电学^[3]、磁学、机械、热学和巨大的比表面积等特性,被广泛应用于谱传感^[4-7]、能量转换和储能^[8]、等离子体开关^[9]、完美吸收体^[10-11]、光电探测器^[12]和等离子体波导^[13]。2010年,Geim等^[14]因成功分离出石墨烯而获得了诺贝尔物理学奖。

在传感应用方面,Schedin等^[11]研究了石墨烯吸附气体分子后载流子浓度的变化规律,发现石墨烯载流子浓度与NO₂的浓度变化在一定范围内呈线性关系;施加外磁场后,石墨烯的电导率呈现各向异性;被吸附的气体种类不同,石墨烯的载流子浓度变化规律不同,即石墨烯的电导率变化对不同的气体具有选择性。Vasic等^[14]设计了由平行石墨烯带构成的可增强电磁场与表面等离子体耦合的传感器,证明在可见光频段石墨烯传感器灵敏度与贵金属纳米粒子传感器相当;该传感器能够检测几纳米厚度的材料,并且通过改变化学势可调节传感器的工作模式。Verma等^[15]建立了石墨烯辅助棱镜传感器检测生物分子的模型,结果表明,石墨烯能增强分子的吸收并且改善传感器的灵敏度;金薄膜和硅的厚度以及石墨烯带的层数会影响传感器的性能,在波长为633 nm、金薄膜厚度为40 nm、硅厚度为7 nm、石墨烯层为两层时,该传感器的性能最佳。Wu等^[6]提出了一种基于石墨烯纳米带的表面等离子体红外谐振传感器,其原理是通过检测谐振传输峰的偏移来测量吸附在传感器表面的气体或生物分子引起的折射率变化,该传感器具有宽带特性,能够用于气体和水相环境下低折射率物质的检测。Maharana等^[7]提出了一种基于石墨烯的近红外和可见光气体传感器,与二氧化硅辅助的传感器比较,波长分别为653、850、1000 nm时,灵敏度分别提高了340%、120%和82%,精度分别提高了440%、150%和100%;气体折射率在1.0000~1.0008范围变化时,传感器分辨率分别为 8×10^{-5} RIU ($\lambda = 653$ nm)和 2×10^{-5} RIU ($\lambda = 1000$ nm)。

实验室提出了一种基于双层石墨烯带结构的反键模等离子检测模型^[15],并采用本征分析方法仿真了其红外频段的分子检测特性,发现分子附着后,石墨烯带波导模传输强度的变化与分子振动谱一致,以此来反演待测样品,但并没有获得外加激励下的仿真结果。本文扩展了上述研究内容,提出了一种基于石墨烯纳米带阵列的传感器模型,分析研究了平面波激励下石墨烯带化学势、周期以及占空比对传感器透射系数的影响,结果表明,化学势、周期和占空比取一定值时,在特定频段内透射系数恒定;石墨烯带表面吸附被检测物质分子后,传感器透射谱变化明显,且变化规律与分子振动谱一致,这对研制新型石墨烯红外传感器具有指导意义。

2 传感器模型

石墨烯带阵列传感器模型如图1所示,沿x方向极化的平面波垂直照射周期性沉积在淡蓝色SiO₂基底上的石墨烯薄带,模型中基底折射率为 $n_s = 1.45$;黄色区域为石墨烯带,其厚度为 $\Delta = 1$ nm^[16];绿色区域为检测区域,其中充满待检测物质分子,等效折射率为 n_1 , n_1 的数值取决于被检测分子,并且随频率变化; p 为石墨烯带阵列周期, w 为石墨烯带宽度, $f = w/p$ 为占空比, h 为被检测分子填充区域的厚度。在常温 $T = 300$ K,中红外和远红外频段内 $\hbar\omega < 2E_f$,石墨烯为各向异性的材料^[17],其电导率可用Drude模型表示^[18]:

$$\sigma(\omega) = ie^2 E_f / \pi \hbar^2 (\omega + i\tau^{-1}), \quad (1)$$

式中 \hbar 为约化普朗克常数, E_f 为化学势, ω 为角频率, e 为元电荷量, τ 为弛豫时间。石墨烯带水平方向介电常数等效为 $\epsilon_{//} = 2.5 + i\sigma/\omega\epsilon_0\Delta$ ^[17],垂直方向介电常数为 $\epsilon_{\perp} = 2.5$ 。仿真工具为Lumerical FDTD软件,x方向为反对称边界条件,y方向为周期性边界条件,z方向设置为32层的完美匹配层。

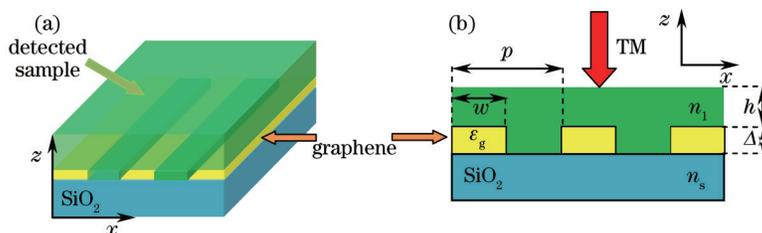


图1 (a) 基于石墨烯带的传感器模型示意图;(b) 基于石墨烯带的传感模型横截面

Fig.1 (a) Schematic of graphene ribbon-based sensor; (b) cross-section of graphene ribbon-based sensor

3 结果和讨论

仿真了传感器未加检测分子时石墨烯带周期、占空比以及化学势对透射谱的影响。仿真时,设置化学势 $E_f = 0.3 \text{ eV}$, 占空比 $f = 0.5$, 通过改变石墨烯带周期, 可得到如图 2 所示的透射谱, 由图 2 可以看出增大石墨烯带周期, 其透射谱谐振峰红移; 设置石墨烯带周期 $p = 0.5 \text{ }\mu\text{m}$, 化学势 $E_f = 0.6 \text{ eV}$, 通过改变占空比 f , 可得到如图 3 所示的透射谱, 由图 3 可以看出, 增大占空比, 透射谱谐振峰红移; 设置石墨烯带周期 $p = 0.5 \text{ }\mu\text{m}$, 占空比 $f = 0.5$, 通过改变石墨烯带化学势, 可得到如图 4 所示的透射谱, 由图 4 可以看出, 增加石墨烯化学势, 透射谱谐振峰蓝移。化学势 E_f 与载流子浓度 n_s 之间的关系为^[19]

$$n_s = 2/\pi\hbar^2 v_f^2 \int_0^\infty [f_d(x) - f_d(x + 2E_f)] x dx, \quad (2)$$

式中 v_f 为费米速度, $f_d(x) = \{\exp[(x - E_f)/k_b T] + 1\}^{-1}$ 为费米迪拉克分布, k_b 为玻尔兹曼常数。石墨烯载流子浓度 n_s 与外加电压 V_g 之间的关系为^[20]

$$n_s = V_g \varepsilon_0 \varepsilon_r / e d, \quad (3)$$

式中 d 为基底厚度, ε_0 、 ε_r 分别为空气和基底的相对介电常数。因此, 通过外加电压能够有效调整石墨烯带化学势。从图 2~4 中可以得知, 通过调节石墨烯带周期、占空比以及化学势, 可灵活地调节透射谱谐振峰的位置。

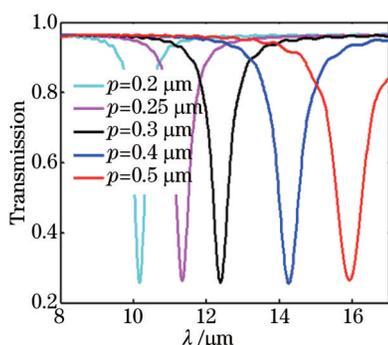


图 2 石墨烯带周期对透射系数的影响

Fig.2 Transmission spectra of the sensor for different graphene nanoribbon periods

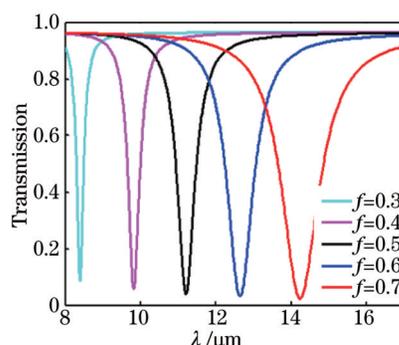


图 3 占空比对透射系数的影响

Fig.3 Transmission spectra of the sensor for different duty ratios

上述结论与 Gao 等^[17]得到的谐振频率公式 $\omega_p \cong \sqrt{e^2 E_f / \hbar^2 \eta \varepsilon_r \varepsilon_0 p} \cong 0.62 \sqrt{e^2 E_f / \hbar^2 \varepsilon_r \varepsilon_0 p}$ 吻合, 表明建立的仿真模型和方法的有效性; 同时, 也证明了通过选择适当的石墨烯带周期、占空比以及化学势, 能够在特定的频段获得恒定的透射谱。

假设在图 1 所示仿真模型中绿色区域充满乙醇, 平面波从上向下垂直照射, 设置 $E_f = 0.3 \text{ eV}$, $p = 0.5 \text{ }\mu\text{m}$, $f = 0.5$, $h = 1 \text{ }\mu\text{m}$, 通过在基底 $z = -6 \text{ }\mu\text{m}$ 处设置一个监视器来检测平面波通过仿真模型后的能量, 即可得到图 5 所示的透射谱, 图中插图为乙醇在红外频段的分子振动谱。

由图 5 可以看出, 石墨烯带表面没有检测样品时(蓝色曲线), 透射谱与波长无关, 平面波几乎无衰减地通

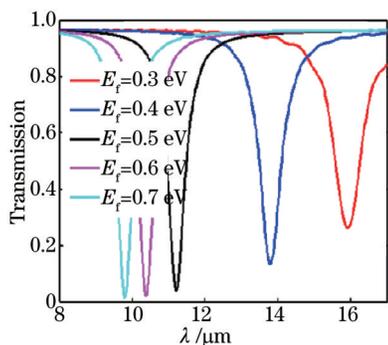


图 4 化学势对透射系数的影响

Fig.4 Transmission spectra of the sensor for different chemical potentials

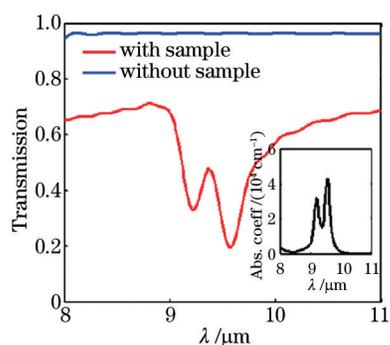


图 5 乙醇透射谱

Fig.5 Transmission spectra of ethanol

过传感器;石墨烯带表面有检测样品时(红色曲线),透射谱的形状随波长变化,其变化趋势与乙醇在红外频段的分子振动谱一致,波长为 $9.5\ \mu\text{m}$ 的强吸收峰由C—O键伸缩振动引起,与未加乙醇时相比透射系数减小了77%;波长为 $9.2\ \mu\text{m}$ 的吸收峰较弱,是由C—O键伸缩振动发生裂分时引起的伴随吸收峰^[21]。

为了检验上述方法的有效性,仿真了乙酸酐、甲醇、甲苯和苯的透射特性,结果如图6所示,仿真条件如下:待测物厚度为 $1\ \mu\text{m}$,对乙酸酐和甲醇,设置 $E_i = 0.3\ \text{eV}$, $p = 0.5\ \mu\text{m}$, $f = 0.5$, $h = 1\ \mu\text{m}$;对甲苯和苯,设置 $E_i = 0.8\ \text{eV}$, $p = 0.5\ \mu\text{m}$, $f = 0.5$, $h = 1\ \mu\text{m}$ 。由图6可以看出透射谱的形状与相应物质在红外频段的分子振动谱一致,最强吸收峰对应波长分别为 8.91 、 9.71 、 13.66 、 $14.97\ \mu\text{m}$;与未加入检测分子相比,相应的透射系数分别减小了79%、56%、41%和51%。

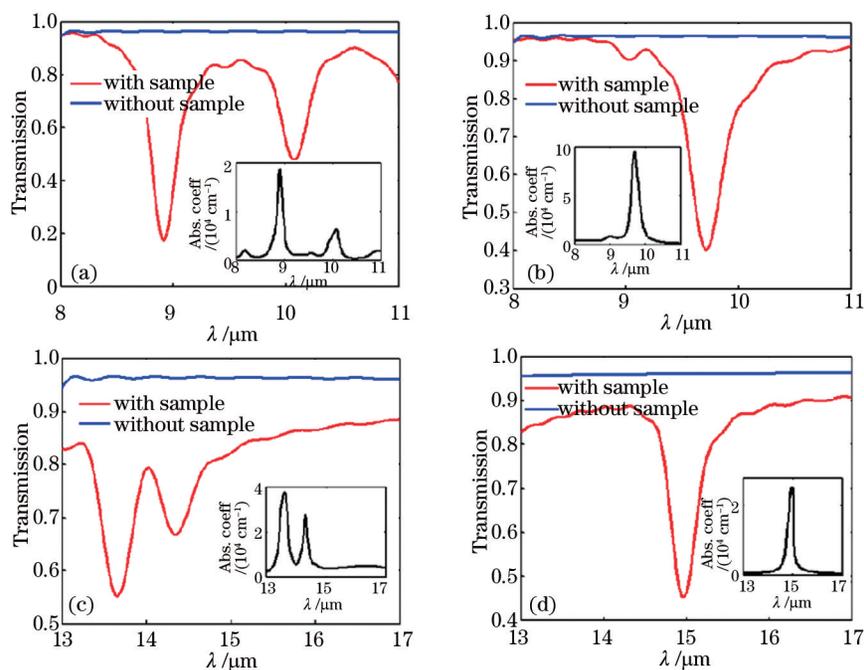


图6 分子附着后的透射谱。(a) 乙酸酐;(b) 甲醇;(c) 甲苯;(d) 苯

Fig.6 Transmission spectra after molecular deposition. (a) Acetic anhydride; (b) methanol; (c) methylbenzene; (d) benzene

为了分析待测物质厚度对透射谱的影响,以乙酸酐、甲醇、甲苯和苯为例进行了仿真,结果如图7所示。

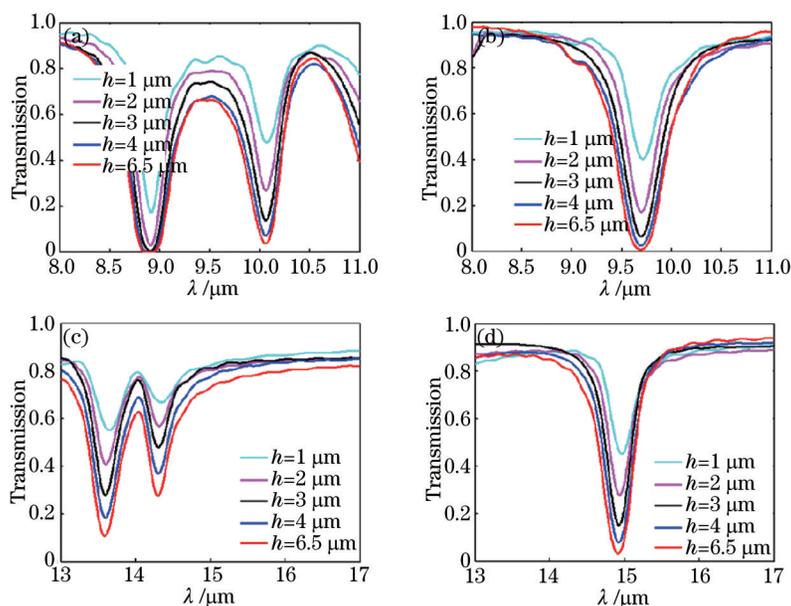


图7 不同待测物厚度下的透射谱。(a) 乙酸酐;(b) 甲醇;(c) 甲苯;(d) 苯

Fig.7 Influence of sample thickness on transmission spectra. (a) Acetic anhydride; (b) methanol; (c) methylbenzene; (d) benzene

仿真时,对乙酸酐和甲醇,设置 $E_i = 0.3 \text{ eV}$, $p = 0.5 \text{ }\mu\text{m}$, $f = 0.5$;对甲苯和苯,设置 $E_i = 0.8 \text{ eV}$, $p = 0.5 \text{ }\mu\text{m}$, $f = 0.5$ 。由图7可见,待测物越厚,吸收越强,且厚度对透射谱的形状几乎没有影响。这说明对于弱吸收物质,可以通过增加样品厚度来进行检测。若采用通过检测模式传播强度来反演物质分子谱的方法^[15],待测物质的厚度将影响模式的稳定性从而影响检测结果。因此,与文献[15]中的方法相比,采用本文提出的方法更容易实现弱吸收物质的分子振动谱的检测。

4 结 论

红外光谱是许多科学技术研究的基本分析工具。基于石墨烯带阵列,提出了一种中红外光谱传感器模型,分析研究了平面波垂直入射下石墨烯带化学势、周期以及占空比对透射系数的影响,结果表明增大石墨烯带阵列周期,透射谱谐振峰红移;增大占空比,透射谱谐振峰红移;增加石墨烯带化学势,透射谱谐振峰蓝移,因此通过调整石墨烯带阵列周期、占空比以及化学势能获得宽带透射谱。仿真了石墨烯带阵列表面吸附待检测物质分子,发现传感器的透射谱变化明显,并且其变化规律与文献报道的分子吸收谱一致。此外还研究了待测物质厚度对透射谱的影响,结果表明厚度增加使传输衰减增大,但几乎不影响传输峰的形状和位置,证明该传感器有较好的稳健性,为设计新型中红外微纳传感器奠定了基础。

参 考 文 献

- 1 F Schedin, A K Geim, S V Morozov, *et al.*. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(9): 652–655.
- 2 A K Geim, K S Novoselov. The rise of graphene[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(3): 183–191.
- 3 A H Castro Neto, F Guinea, N M R Peres, *et al.*. The electronic properties of graphene[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2009, 81(1): 109–162.
- 4 B Vasic, G Isic, R Gajic. Localized surface plasmon resonances in graphene ribbon arrays for sensing of dielectric environment at infrared frequencies[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(1): 013110.
- 5 R Verma, B D Gupta, R Jha. Sensitivity enhancement of a surface plasmon resonance based biomolecules sensor using graphene and silicon layers[J]. *Sensors and Actuators B*, 2011, 160(1): 623–631.
- 6 J Wu, C H Zhou, J J Yu, *et al.*. Design of infrared surface plasmon resonance sensors based on graphene ribbon arrays[J]. *Optics & Laser Technology*, 2014, 59: 99–103.
- 7 P K Maharana, R Jha, P Padhy. On the electric field enhancement and performance of SPR gas sensor based on graphene for visible and near infrared[J]. *Sensors and Actuators B*, 2015, 207: 117–122.
- 8 F Bonaccorso, L Colombo, G H Yu, *et al.*. Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage[J]. *Science*, 2015, 347(6217): 1246501.
- 9 H S Chu, C H Gan. Active plasmonic switching at mid-infrared wavelengths with graphene ribbon arrays[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(23): 231107.
- 10 S Thongrattanasiri, F H L Koppens, J G D Abajo. Complete optical absorption in periodically patterned graphene[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108(4): 047401.
- 11 R Alaei, M Farhat, C Rockstuhl, *et al.*. A perfect absorber made of a graphene micro-ribbon metamaterial[J]. *Optics Express*, 2012, 20(27): 28017–28024.
- 12 F Xia, T Mueller, Y M Lin, *et al.*. Ultrafast graphene photodetector[J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4(12): 839–843.
- 13 J Christensen, A Manjavacas, S Thongrattanasiri, *et al.*. Graphene plasmon waveguiding and hybridization in individual and paired nanoribbons[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(1): 431–440.
- 14 K S Novoselov. Nobel lecture: Graphene: Materials in the flatland[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2011, 83(3): 837–849.
- 15 Y Francescato, V Giannini, J J Yang, *et al.*. Graphene sandwiches as a platform for broadband molecular spectroscopy[J]. *ACS Photonics*, 2014, 1(5): 437–443.
- 16 H J Li, L L Wang, Z R Huang, *et al.*. Mid-infrared, plasmonic switches and directional couplers induced by graphene sheets coupling system[J]. *Europhysics Letters*, 2013, 104(3): 37001.
- 17 W Gao, J Shu, C Qiu, *et al.*. Excitation of plasmonic waves in graphene by guided-mode resonances[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(9): 7806–7813.
- 18 L A Falkovsky, S S Pershobuba. Optical far-infrared properties of a graphene monolayer and multilayer[J]. *Physical Review B*,

- 2007, 76(15): 153410.
- 19 K S Novoselov, A K Geim, S V Morozov, *et al.*. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene[J]. *Nature*, 2005, 438 (7065): 197-200.
- 20 G W Hanson. Dyadic Green's functions and guided surfacewaves for a surface conductivity model of graphene[J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 103(6): 064302.
- 21 Deng Qinying, Liu Lan, Deng Huimin. *Spectrum Analysis Tutorial*[M]. Beijing: Science Press, 2007: 54-57.
邓芹英, 刘 岚, 邓慧敏. *波谱分析教程*[M]. 北京: 科学出版社, 2007: 54-57.

栏目编辑: 吴秀娟