

氢氧化铝的太赫兹特征峰及其增强技术

夏宇, 李敏*, 袁帅, 李振宇, 贺明洋, 卢文晖, 王锋, 曾和平

上海理工大学光电信息与计算机工程学院, 上海 200093

摘要 利用太赫兹时域光谱技术测量了氧化铝和氢氧化铝样品在 0.5~1.5 THz 范围内的太赫兹时域电场信号。对测量得到的时域信号进行了傅里叶变换, 得到了样品信号与参考信号频域的振幅和相位信息。对比参考信号的频域谱发现, 氢氧化铝在 1.20 THz 和 1.33 THz 处有明显的特征峰, 而氧化铝与参考信号频域谱的特征峰相同。通过对石墨烯与氢氧化铝进行一定比例的掺杂, 利用石墨烯表面等离激元的近场增强效应, 增强了分子内羟基的共振伸缩, 实现了对氢氧化铝特征峰的增强调控。这项研究不仅可以对氢氧化铝进行无损检测和有效识别, 也可以利用石墨烯增加氢氧化铝的检测灵敏度, 对进一步利用太赫兹时域光谱技术研究其他氢氧化物的光谱信息具有借鉴意义。

关键词 光谱学; 太赫兹时域光谱; 氧化铝; 氢氧化铝; 石墨烯; 等离激元

中图分类号 O433.1

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.123001

Terahertz Characteristic Peaks of $\text{Al}(\text{OH})_3$ and Techniques for Their Enhancement

Xia Yu, Li Min*, Yuan Shuai, Li Zhenyu, He Mingyang, Lu Wenhui,
Wang Feng, Zeng Heping

*School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology,
Shanghai 200093, China*

Abstract We measured the terahertz time-domain electric fields of alumina and aluminum hydroxide samples in the range of 0.5-1.5 THz using terahertz time-domain spectroscopy. The frequency-domain spectra of sample and reference signals containing the amplitude and phase information were obtained by the fast Fourier transform of the measured time-domain signals. Compared with the frequency-domain spectrum of a reference signal, one can find that the aluminum hydroxide sample has obvious characteristic peaks at 1.20 THz and 1.33 THz; however, the alumina samples have the same characteristic peaks as the reference signal. The near-field enhancement via the surface plasmon polaritons of graphene was used to enhance resonant stretching of the hydroxyl groups in a molecule by doping a certain proportion of graphene and aluminum hydroxide, and thereby the enhanced regulation of characteristic peaks of aluminum hydroxide is achieved. This study not only offers effective nondestructive test and identification of aluminum hydroxide, but also increases the detection sensitivity of aluminum hydroxide using graphene. Moreover, it has reference significance for further study of spectral information for other hydroxides using terahertz time-domain spectroscopy.

Key words spectroscopy; terahertz time-domain spectroscopy; alumina; aluminum hydroxide; graphene; plasmon

OCIS codes 300.1030; 300.6495

1 引言

太赫兹 (THz) 波通常指频率范围在 0.1 ~

10 THz (波长在 0.03 ~ 3 mm) 的电磁辐射, 被称为亚毫米波或者远红外线^[1-4]; 太赫兹波具有许多优良特性, 如低辐射和宽频谱^[5-7], 这为其在无损检测、安

收稿日期: 2018-12-06; 修回日期: 2019-01-05; 录用日期: 2019-01-14

基金项目: 国家自然科学基金(11727812)

* E-mail: minli_1220@163.com

全检查、通信、雷达、天文学、医学等领域的应用提供了可能性^[8-9]。太赫兹光谱频域范围涵盖了生物大分子和凝聚态物质的振动、转动能级的电磁波谱范围,因而许多物质在该波段具有明显的特征吸收谱,或称之为指纹谱^[10]。该指纹谱包含了分子的构像、构型等信息,对应了分子间的振动模式、声子模式和晶格振动情况。因此,物质的太赫兹光谱分析有助于人们从全新的角度实现对物质的材料识别、定量分析和混合物剥离等。太赫兹时域光谱技术采用电光取样相干探测方法,可同时提取完整的太赫兹电场幅度和相位信息,通过傅里叶变换可直接获取频谱信息。相比传统生化检测及色谱检测^[11]等技术,利用太赫兹时域光谱信息对样品进行检测具有制样简单、光谱范围宽、检测精度高等优点。多家研究机构利用太赫兹波技术在毒品和爆炸物等危险品识别、农产品品质分析、DNA 检测、生物大分子检测等方面进行了深入研究并取得一定进展。

利用太赫兹时域光谱对有机物进行鉴别的研究已较多,对于有机物来说,其分子间氢键的振动吸收峰多数位于太赫兹波的低频波段($30\sim 150\text{ cm}^{-1}$),而高频太赫兹波段($150\sim 300\text{ cm}^{-1}$)则主要对应有机物的晶格振动。除此之外,受官能团影响,吸收峰的强度、位置、形状表现不同,因此,各有机物由于官能团数量、位置分布不同,在太赫兹波段有其特定指纹谱,进而实现太赫兹波对物质的识别^[12-13]。而利用太赫兹对无机氧化物或氢氧化物的研究较少。

氢氧化铝在医疗上,常用于治疗胃酸过多,这是因为胃酸的主要成分是盐酸,利用氢氧化铝与胃酸的反应可以生成无毒无害的氯化铝并排出体外^[14]。近年来,聚合物材料在建筑、运输及日常生活用品等方面得到了广泛应用。但因其易燃、发烟量大,成为火灾的直接活化剂,对人、物可能造成严重的危害,

由此带来的火灾隐患已成为全球关注的问题^[15-16]。由于氢氧化铝具有阻燃、消烟、填充三大功能,不易发生化学反应,无毒,不会产生二次污染^[17-18]。氢氧化铝阻燃机理主要通过分解吸热过程中的化学冷却作用实现,其分解时会吸收大量热量,并释放水蒸气,受热达 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后开始吸热分解,放出 3 个结晶水,生成氧化铝,从而失去阻燃作用。金属氧化物和同类金属氢氧化物由于物理性质相似,不容易鉴别,探索高效的区分方法也是研究的趋势。

本文利用自主搭建的高精度太赫兹时域光谱仪对氧化铝样品、氢氧化铝样品的太赫兹透射光谱进行研究比较,发现氢氧化铝在太赫兹波段存在明显的吸收峰,氧化铝在该频段无特征峰,因此利用太赫兹时域光谱系统可实现对氢氧化铝样品的检测。当氢氧化铝在高温下吸热分解,生成氧化铝后,特征峰消失,因此可利用太赫兹光谱鉴定阻燃剂内是否依然含有氢氧化铝有效成分。在此基础上,为提高太赫兹时域光谱对氢氧化铝的检测灵敏度,在氢氧化铝中掺杂不同剂量的石墨烯,利用石墨烯等离子诱导的局域电场增强效应,大幅度增强氢氧化铝在太赫兹波段的吸收光谱;石墨烯的掺杂改变了氢氧化铝中游离羟基和水合羟基的比例,进而达到其对太赫兹吸收光谱的调制。太赫兹时域光谱技术^[19-21]相比于红外光谱法^[22-23]、原子吸收光谱法,测量结果更准确、快捷、方便,信噪比更高。

2 实验装置

实验装置如图 1 所示,实验中所使用的飞秒光纤激光器(ErFemto-780 ProL100,上海朗研光电,上海),其中心波长为 780 nm ,重复频率为 80 MHz ,脉冲宽度小于 100 fs ,输出功率为 150 mW 。

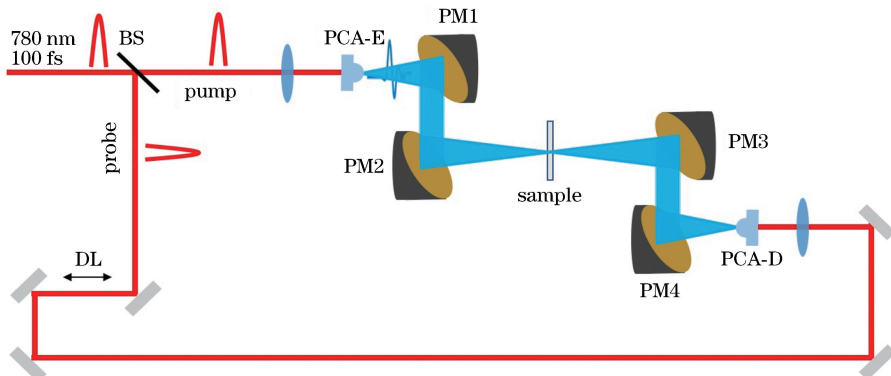


图 1 太赫兹时域光谱系统实验装置图

Fig. 1 Experimental setup for Terahertz time-domain spectroscopy

透射式太赫兹时域光谱系统 (THz-TDS) 如图 1 所示, 其中 BS 为分束片, PCA-E 为发射光电导天线, PCA-D 为探测光电导天线, PM1~4 为抛物面镜, DL 为延迟线。光纤飞秒激光器输出的脉冲激光经分束片分为抽运光与探测光。抽运光经透镜 ($f=30\text{ mm}$) 聚焦到光电导天线, 产生光生载流子, 在外置电场加速下激发出太赫兹脉冲; 太赫兹脉冲由两对离轴抛物面镜收集, 透过待测样品 (sample 为放置样品处), 并重新聚焦到探测光电导天线。探测光经时间延迟线反射后由透镜 ($f=30\text{ mm}$) 聚焦到光电导天线, 产生光生载流子, 产生的光生载流子在太赫兹电场的加速下运动, 输出微弱的电流信号, 实现待测样品的太赫兹时域电场探测, 对太赫兹时域电场进行傅里叶变换, 得到其光谱信息。该系统的太赫兹频谱范围为 $0.5\sim 1.5\text{ THz}$, 光谱测试范围为 $105\sim 314\text{ cm}^{-1}$, 系统信噪比大于 $10000:1$, 频谱动态范围为 $55\text{ dB}\sim 60\text{ dB}$ 。实验采用的氧化铝样品为 $5\sim 6\text{ }\mu\text{m}$ 的粉末, 纯度 99.99% ; 氢氧化铝样品为 $2\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 的粉末, 纯度 99.9% ; 单层石墨烯样品 (先丰纳米材料科技) 为片径 $0.5\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 、厚度 $0.8\sim 1.2\text{ nm}$ 的黑色粉末。样品制备采用压片法^[24], 将 180 mg 氧化铝粉末、 180 mg 氢氧化铝粉末、 180 mg 氢氧化铝与 15 mg 石墨烯混合均匀后分别加到压片机模具上, 压力为 8 MPa , 压片 2 min , 得到样品厚度约 1 mm 、直径约 13 mm 的圆盘形薄片, 样品结构均匀且前后表面平行。实验温度为 $(20.8\pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$, 相对湿度为 25.6% 。

3 结果与讨论

调节并优化光路系统, 得到振幅最大的太赫兹时域信号。先测量没有样品时的太赫兹脉冲时域信号, 作为参考信号。再放入样品, 采集透过

180 mg 氧化铝样品的太赫兹脉冲时域信号, 作为样品信号 1; 采集透过 180 mg 氢氧化铝样品的太赫兹脉冲时域信号, 作为样品信号 2。太赫兹脉冲透过样品后其振幅和相位发生改变, 对时域光谱进行快速傅里叶变换, 得到振幅和相位信息, 如图 2 所示。

如图 2(a) 所示, 参考信号所在位置为零点, 大于零为探测光与信号同步前, 小于零为同步后。分别对图 2(a) 中的时域信号进行傅里叶变换, 得到图 2(b) 中的频谱图。从图 2(a) 中可以看出, 透过氧化铝和氢氧化铝样品的太赫兹时域波形相对于参考信号波形出现了一定程度的衰减, 这是由样品的吸收造成的。氧化铝样品与氢氧化铝样品波形相对于参考波形分别出现了约 2.57 ps 和 2.41 ps 的时间延迟, 这是由氧化铝和氢氧化铝所对应的折射率改变所导致^[25-26]。从图 2(b) 中可以看出, 太赫兹电场经过氧化铝样品后, 其特征吸收峰与参考波形的特征吸收峰相同, 均为空气中的水分在太赫兹波段的特征峰。氧化铝样品的频谱相对于参考信号没有出现特征峰, 说明氧化铝样品对太赫兹没有特征吸收。

从图 2(b) 中 sample 2 的曲线可以发现, 氢氧化铝在 $0.5\sim 1.5\text{ THz}$ 范围内, 有 2 个明显的较宽的特征吸收峰, 特征峰中心分别位于 1.20 THz 和 1.33 THz 处, 吸收比率分别为 29.70% 、 24.95% , 这是由氢氧化铝分子内及分子间相互作用力导致。氢氧化铝结构通常为三水铝石, 该结构以 $(\text{OH})-\text{Al}-(\text{OH})$ 配位八面体层平行叠置而成, 其中, 八面体的间隙位置由 Al^{3+} 占据, 层与层之间靠氢键结合, 层内羟基由游离羟基 ($-\text{OH}$) 和水合羟基 ($-\text{OH}_2$) 组成, 层内表面离子活性受外界温度、压力等影响发生变化, 导致层内间距变化, 从而对氢键的键合作用产生影响。根据对有机物的研究, 羟基的伸缩振动

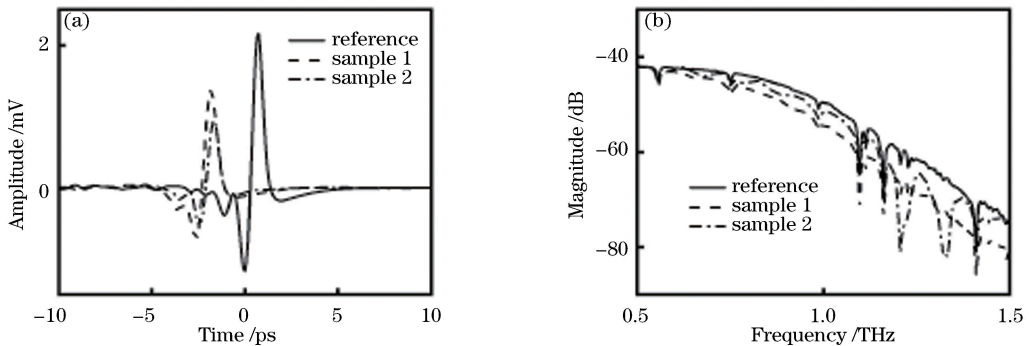


图 2 大气与氧化铝样品及氢氧化铝样品的太赫兹时域谱和频域谱。(a) 时域谱; (b) 频域谱
Fig. 2 THz time-domain and frequency-domain spectra of atmospheric, Al_2O_3 , and $\text{Al}(\text{OH})_3$.

(a) Time-domain spectrum; (b) frequency-domain spectrum

及分子间的氢键振动峰均处于太赫兹波段,对于无机氧化物或氢氧化物而言,游离羟基和水合羟基能量上的微小差别,使游离羟基光谱的振动频率略高于水合羟基,从而产生图 2(b)中频率高低不同的吸收峰。

研究发现,表面活性材料的掺杂可以改变粒子表面 OH 基的存在状态,氢氧化铝在太赫兹波段的特征峰主要由游离羟基和水合羟基决定,因此改变粒子表面 OH 基的存在状态,可实现对氢氧化铝特征吸收峰的调制^[27]。而石墨烯是一种新型的碳纳米材料,其二维结构有很大的比表面积,因而其表面很容易吸附一些小分子,而这些吸附的小分子也会对石墨烯有显著的掺杂作用^[28-29]。本实验将石墨烯与氢氧化铝掺杂,混合均匀后压片,测量透过该样品的太赫兹时域波形,如图 3 所示。由图 3(a)可知,掺杂石墨烯后,太赫兹时域信号显著降低,有两部分原因。一部分原因为石墨烯对太赫兹的吸收,当太

赫兹波与石墨烯相互作用时会产生表面等离子激元^[30]。石墨烯表面等离子激元的传播主要集中在太赫兹及红外波段^[31],石墨烯二维无质量电子的集体振荡使石墨烯可以与太赫兹场强烈耦合,从而可以观测到显著的共振吸收^[32-33]。另一部分原因为氢氧化铝特征吸收增强。由图 3(b)可知,石墨烯对氢氧化铝在 1.20 THz 和 1.33 THz 处的特征吸收峰有显著的增强作用,其中 1.33 THz 处的增强效果更为明显,增强了 66.91%,在 1.20 THz 处增强效果稍弱,增强了 36.87%。特征峰的增强主要因为掺杂石墨烯后,粒子比表面积大,导致与太赫兹电场的相互作用增强。除此之外,石墨烯表面等离子激元诱导局域电场增强,增强了分子内羟基共振伸缩,从而导致吸收峰强度增强;1.33 THz 的吸收强度大于 1.20 THz 的吸收强度,则是由于氢氧化铝中游离的 OH 基的量增多,导致 1.33 THz 特征吸收峰强度大幅增强,高于 1.20 THz 特征吸收峰。

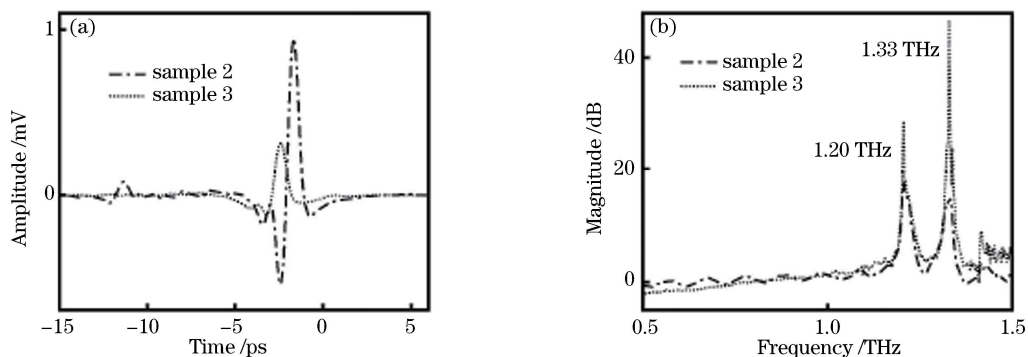


图 3 氢氧化铝样品和氢氧化铝/石墨烯的混合物样品的太赫兹时域谱和频谱图。(a)时域谱;(b)频域谱

Fig. 3 THz time-domain spectra and spectrograms of $\text{Al}(\text{OH})_3$ and $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{graphene}$ mixture.

(a) Time-domain spectra; (b) frequency-domain spectra

4 结 论

应用自制的太赫兹时域光谱仪探测了氧化铝、氢氧化铝、氢氧化铝与石墨烯混合物在 0.5 ~ 1.5 THz 范围内的吸收光谱,从实验结果中可以看出,氧化铝在探测范围内没有表现出特征吸收峰;而氢氧化铝由于游离羟基和水合羟基能量上的微小差别,使游离羟基光谱的振动频率略高于水合羟基,从而在 1.20 THz、1.33 THz 处有明显的较宽的特征吸收峰。氢氧化铝与石墨烯混合后,石墨烯二维无质量电子的集体振荡使石墨烯可以与太赫兹场强烈耦合,且石墨烯表面等离子激元诱导局域电场增强,增强了分子内羟基共振伸缩,从而导致氢氧化铝在探测范围内的特征吸收有明显的增强。因此利用太赫兹时域光谱技术可以有效鉴别氧化铝与氢氧化铝,

而且可以检测分析药品中的氢氧化铝成分;利用石墨烯与氢氧化铝的掺杂作用可以使氢氧化铝在太赫兹范围内的特征吸收更为明显,检测灵敏度更高,检测更为容易。为太赫兹时域光谱技术在检测分析无机氧化物或氢氧化物的过程中提供了依据。

参 考 文 献

- [1] Yakovlev E V, Zaytsev K I, Chernomyrdin N V, et al. Non-destructive testing of composite materials using terahertz time-domain spectroscopy [J]. Proceedings of SPIE, 2016, 9899: 98990W.
- [2] Ge M, Zhao H W, Wang W F, et al. Terahertz time-domain spectroscopic investigation on quinones [J]. Science in China Series B: Chemistry, 2008, 51 (4): 354-358.
- [3] Davies A G, Burnett A D, Fan W H, et al.

- Terahertz spectroscopy of explosives and drugs [J]. *Materials today*, 2008, 11(3): 18-26.
- [4] Chen T, Cai Z H. Terahertz time-domain spectroscopy of L-, D- and DL-arabinose [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(6): 063001.
陈涛, 蔡治华. L-, D-和 DL-阿拉伯糖的太赫兹时域光谱研究 [J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(6): 063001.
- [5] Zhang X N, Chen J, Zhou Z K. THz time-domain spectroscopy technology [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2005, 42(7): 35-38.
张兴宁, 陈稷, 周泽魁. 太赫兹时域光谱技术 [J]. *激光与光电子学进展*, 2005, 42(7): 35-38.
- [6] Pan Y T, Lü J H. Terahertz spectroscopy of the interfacial water in phospholipid membranes [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(4): 043001.
潘亚涛, 吕军鸿. 基于太赫兹光谱技术的生物膜界面水研究 [J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(4): 043001.
- [7] Wang W A, Liu W, Yang X, *et al.* Terahertz time-domain spectroscopy of anhydrous glucose [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2016, 43(11): 1111001.
王文爱, 刘维, 杨茜, 等. 无水葡萄糖的太赫兹时域光谱特性 [J]. *中国激光*, 2016, 43(11): 1111001.
- [8] Cai H, Guo X J, He T, *et al.* Terahertz wave and its new applications [J]. *Chinese Journal of Optics and Applied Optics*, 2010, 3(3): 209-222.
蔡禾, 郭雪娇, 和挺, 等. 太赫兹技术及其应用研究进展 [J]. *中国光学与应用光学*, 2010, 3(3): 209-222.
- [9] Sulovská K. Terahertz spectroscopy applications in medicament analysis [M] // Ntalianis K, Croitoru A. *Lecture Notes in Electrical Engineering*. Cham: Springer, 2017, 428: 45-50.
- [10] Zhu Y M. Testing of drug using terahertz time-domain spectroscopy [J]. *Modern Scientific Instruments*, 2012(6): 30-32.
朱亦鸣. 太赫兹技术在药物检测中的应用 [J]. *现代科学仪器*, 2012(6): 30-32.
- [11] Zhao S J, Li C, Jiang H Y, *et al.* Simultaneous determination of 7 quionlones residues in animal muscle tissues by high performance liquid chromatography [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2007, 35(6): 786-790.
赵思俊, 李存, 江海洋, 等. 高效液相色谱检测动物肌肉组织中 7 种喹诺酮类药物的残留 [J]. *分析化学*, 2007, 35(6): 786-790.
- [12] Carpinteri A, Piana G, Bassani A, *et al.* Terahertz vibration modes in Na/K-ATPase [J]. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 2018: 1-9.
- [13] Fletcher J R, Naftaly M, Molloy J F, *et al.* Measurement of a phonon resonance in a GaSe crystal using THz free induction decay [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2017, 92: 169-172.
- [14] Zhu Q S, Chen H L, Huang L, *et al.* Evaluation on determination methods of aluminium hydroxide in Weitongning Tablets [J]. *Drug Standards of China*, 2015, 16(3): 204-206.
朱樵苏, 陈惠玲, 黄澜, 等. 胃痛宁片中氢氧化铝含量测定方法的评价 [J]. *中国药品标准*, 2015, 16(3): 204-206.
- [15] Huang D, Nan H, Wu H. Flame retardancy property and application of Al(OH)₃ [J]. *Development and Application of Materials*, 2004, 19(3): 33-37.
黄东, 南海, 吴鹤. 氢氧化铝的阻燃性质与应用研究 [J]. *材料开发与应用*, 2004, 19(3): 33-37.
- [16] Liu L, Wang J L. Study on preparation of aluminum magnesium hydroxide composite flame retardant [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2014, 33(1): 225-230.
刘磊, 王建立. 氢氧化铝镁复合阻燃剂制备技术研究 [J]. *硅酸盐通报*, 2014, 33(1): 225-230.
- [17] Wu W M, Gao Y, Zhang Y F, *et al.* Study of flame retardance of PE by aluminum hydroxide [J]. *China Plastics Industry*, 2008, 36(S1): 210-212.
吴伟明, 高岩, 张燕芬, 等. 氢氧化铝在聚乙烯中阻燃性能的研究 [J]. *塑料工业*, 2008, 36(S1): 210-212.
- [18] Zhao G X, Zhang L K. Inorganic flame retardant: aluminum hydroxide [J]. *Special Purpose Rubber Products*, 2003, 24(5): 20-23.
赵光贤, 张雷康. 无机阻燃剂: 氢氧化铝 [J]. *特种橡胶制品*, 2003, 24(5): 20-23.
- [19] Esaulkov M N, Khodan A N, Nazarov M M, *et al.* Bulk, structural and interfacing water in the nanostructured alumina hydroxide studied by THz-TDS spectroscopy [C] // 2009 34th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, September 21-25, 2009, Busan, Korea. New York: IEEE, 2009: 5324667.
- [20] Gente R, Rehn A, Probst T, *et al.* Outdoor measurements of leaf water content using THz quasi time-domain spectroscopy [J]. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 2018, 39(10):

- 943-948.
- [21] Born N, Behringer D, Liepelt S, *et al.* Monitoring plant drought stress response using terahertz time-domain spectroscopy [J]. *Plant Physiology*, 2014, 164(4): 1571-1577.
- [22] Zhao H W, Ge M, Wang W F, *et al.* Application of terahertz time domain spectroscopy in chemistry and biology[J]. *Chemistry*, 2005, 68(2): 87-93.
赵红卫, 葛敏, 王文锋, 等. 太赫兹时域光谱技术在化学和生物学研究中的应用 [J]. *化学通报*, 2005, 68(2): 87-93.
- [23] Shang J Z, Wang B, Ren R B, *et al.* Nondestructive quantitative analysis of aluminum hydrochloride powder drug via near-infrared spectroscopy combined with partial least squares [J]. *Life Science Instruments*, 2009, 7(6): 43-45.
商金卓, 王彬, 任瑞冰, 等. PLS-近红外漫反射光谱法对氢氧化铝粉末药品非破坏定量分析 [J]. *生命科学仪器*, 2009, 7(6): 43-45.
- [24] Zhang G, Liang Z, Yuan B, *et al.* Detection and application of chemical elements of alumina [J]. *Chemical Engineering Design Communications*, 2018, 44(2): 150.
张歌, 梁征, 袁波, 等. 氧化铝化学元素的检测与应用 [J]. *化工设计通讯*, 2018, 44(2): 150.
- [25] Xu X H, Fu X H, Xia Y, *et al.* Research on detection of antibiotic drugs based on terahertz time-domain spectroscopy [J]. *Modern Scientific Instruments*, 2012(6): 42-45.
徐贤海, 付秀华, 夏焱, 等. 基于太赫兹光谱技术的抗生素类药物检测研究 [J]. *现代科学仪器*, 2012(6): 42-45.
- [26] Qu F F, Lin L, Cai C Y, *et al.* Molecular characterization and theoretical calculation of plant growth regulators based on terahertz time-domain spectroscopy [J]. *Applied Sciences*, 2018, 8(3): 420.
- [27] Zhang Y Q, Liang Y M, Zhou J X. Recent progress of graphene doping [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2014, 72(3): 367-377.
张芸秋, 梁勇明, 周建新. 石墨烯掺杂的研究进展 [J]. *化学学报*, 2014, 72(3): 367-377.
- [28] He G Q, Stiens J. Enhanced terahertz absorption of graphene composite integrated with double circular metal ring array [J]. *Plasmonics*, 2018, 13(5): 1705-1710.
- [29] Faraji M, Moravvej-Farshi M K, Yousefi L. Tunable THz perfect absorber using graphene-based metamaterials [J]. *Optics Communications*, 2015, 355: 352-355.
- [30] Yang X X, Kong X T, Dai Q. Optical properties of graphene plasmons and their potential applications [J]. *Acta Physica Sinica*, 2015, 64(10): 106801.
杨晓霞, 孔祥天, 戴庆. 石墨烯等离子激元的光学性质及其应用前景 [J]. *物理学报*, 2015, 64(10): 106801.
- [31] Koppens F H L, Chang D E, de Abajo F J G. Graphene plasmonics: a platform for strong light-matter interactions [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(8): 3370-3377.
- [32] Ju L, Geng B S, Horng J, *et al.* Graphene plasmonics for tunable terahertz metamaterials [J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(10): 630-634.
- [33] Chen J N, Badioli M, Alonso-González P, *et al.* Optical nano-imaging of gate-tunable graphene plasmons [J]. *Nature*, 2012, 487(7405): 77-81.