

激光与光电子学进展

二维材料极化激元增强红外光谱技术
研究进展(特邀)韦玮^{1*}, 兰桂莲^{1,2}, 骆鹏^{1,2}, 汤林龙²¹重庆大学光电工程学院光电技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400044;²中国科学院重庆绿色智能技术研究院微纳制造与系统集成研究中心, 重庆 400714

摘要 表面增强红外吸收光谱技术能够将红外光波高度局域在探测分子周围,极大增强光波与分子的相互作用,为实现微弱分子红外振动光谱信号的高灵敏探测提供了新思路。其中,二维材料极化激元由于具有高度局域化光场和低固有损耗等独特性质,为表面增强红外光谱提供了一种有效的方案。本文综述了二维材料极化激元增强红外光谱技术的研究进展:首先从不同材料体系出发介绍极化激元基本特性,论述极化激元与分子模式耦合机理;在此基础上总结二维材料极化激元增强红外光谱技术的几个重要研究方向,主要包括等离激元增强红外光谱技术、声子极化激元增强红外光谱技术和近场红外光谱增强技术;最后展望极化激元增强红外光谱技术未来可能的发展方向。

关键词 表面增强光谱; 二维材料; 等离激元; 声子极化激元; 红外光谱

中图分类号 O433

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP232219

Research Progress of Infrared Spectroscopy Technology Enhanced by
Polaritons in Two-Dimensional Materials (Invited)Wei Wei^{1*}, Lan Guilian^{1,2}, Luo Peng^{1,2}, Tang Linlong²¹Key Laboratory of Optoelectronic Technology & Systems, Ministry of Education of China, College of Optoelectronic Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;²Chongqing Key Laboratory of Multi-scale Manufacturing Technology, Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology, Chinese Academy of Sciences, Chongqing 400714, China

Abstract Surface-enhanced infrared absorption spectroscopy technology substantially boosts the interaction between light and molecules by confining the infrared light around the detection molecules, enabling susceptible detection of weak molecular vibration signals. Recent advancements in polariton in two-dimensional materials offer an effective strategy for enhancing surface-enhanced infrared spectroscopy because of their unique properties, such as highly confined electric field and low intrinsic loss. This study reviews the ongoing research progress of infrared spectroscopy technology enhanced by polaritons in two-dimensional materials. We begin by outlining the fundamental characteristics of polaritons in various materials and discussing the coupling mechanisms between polaritons and molecular modes. Building on this, we summarize the key research interests in polariton-enhanced infrared spectroscopy technology, including plasmon-enhanced, phonon polariton-enhanced, and near-field enhancement infrared spectroscopy technology. In conclusion, we provide a prospective outlook on the future development directions of polariton-enhanced infrared spectroscopy technology.

Key words surface-enhanced spectroscopy; two-dimensional materials; plasmon; phonon polariton; infrared spectroscopy

1 引言

红外吸收光谱技术能够精准探测各种分子的振动信息,具有无需样品标记、无损原位检测,以及高“指纹”

特征性等显著优势,在生物医疗、食品安全、分析化学和环境监测等领域具有重要的研究价值和广阔的应用前景^[1-2]。然而,由于中远红外光波长(4~25 μm)与被测分子直径(<10 nm)尺寸失配,红外光波与分子相互作

收稿日期: 2023-10-07; 修回日期: 2023-11-24; 录用日期: 2023-11-29; 网络首发日期: 2023-12-19

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFF0708000)、国家自然科学基金(62275037)、重庆市杰出青年基金(cstc2020jcyj-jqX0015)

通信作者: *wwei@cqu.edu.cn

用极其微弱,使得传统红外光谱技术存在检测灵敏度较低的难题,限制了其在痕量分子检测中的应用^[3-4]。

表面增强红外吸收光谱(SEIRAS)技术利用金属亚波长结构可突破光学衍射极限的特性,将红外光波局域在探测分子周围,极大增强光波与分子的相互作用,为解决传统红外光谱技术所面临的技术难题提供了新的方法^[5-6]。1980年,Hartstein等^[7]观察到当硝基苯甲酸、苯甲酸和4-吡啶甲酸单分子膜吸附在Ag纳米颗粒上时,其红外吸收光谱信号增强倍数达20倍,由此提出了SEIRA的概念。在这以后,SEIRA技术取得了显著的进展,包括对SEIRA机制的深入理解、新颖金属增强结构的设计,以及新型制备技术的突破等方面的重要成就^[8-10]。最近,研究人员不断探索除金属以外的其他材料,如Si^[11]、Ge^[12-13]、InAs^[14-15]、InSb^[16]、InAsSb^[17]、氧化物^[18-19]和碳纳米管^[20]等,利用这些材料独特的极化激元特性进一步提高SEIRA的灵敏度。其中,二维材料因其极化激元高度局域化的光场效应、低固有损耗等优异特性^[21-22],在SEIRA领域中展示了重要的应用潜力,极大推动了SEIRA的发展。

二维材料的电子传输被限制在二维平面内,表现出独特的光电特性^[21, 23-25],如高电子迁移率、带隙可调等。这些特性使得二维材料能够支持红外波段的高光场压缩极化激元模式(主要包括等离激元^[26]、声子极化激元^[27]和杂化激元^[28]等),其模体的尺寸比激发波长小几个数量级^[29]。利用二维材料极化激元与分子振动模式的耦合能够有效增强光与分子相互作用,从而实现分子振动模式的高灵敏度检测,在SEIRA领域表现出了广阔的应用前景^[2]。近年来,在理论上研究人员们通过先进的计算方法和模拟技术,深入地了解极化激元与分子振动模式之间的耦合作用机制^[30-31]。这些深入的理解不仅有助于优化现有的增强技术,还为开发新的增强方法提供了思路。在实验上研究人员已经开发出了一系列具有高增强效果的二维材料极化激元器件^[32-34]。这些器件不仅具有高灵敏度、高分辨率的优点,而且还有良好的稳定性和可重复性。这些重要进展为推动二

维材料极化激元增强红外光谱领域的发展奠定了坚实的基础。因此,对于二维材料极化激元增强红外光谱领域的发展进行系统的总结和讨论具有重要的意义。

本文聚焦于二维材料的极化激元特性,重点关注不同二维材料的极化激元增强红外光谱的发展情况与技术优势。首先,介绍极化激元基本特性,阐述极化激元与分子模式耦合机理;其次,对低维材料中有代表性的等离激元增强红外光谱技术与声子极化激元增强红外光谱技术逐一进行介绍,主要包括石墨烯等离激元增强红外光谱技术、黑磷等离激元增强红外光谱技术、氮化硼声子极化激元增强红外光谱技术和三氧化钼声子极化激元增强红外光谱技术等。此外,对基于二维材料极化激元增强的近场红外光谱技术进行论述。最后对基于二维材料的极化激元增强红外光谱技术进行总结,并针对其潜在应用及未来可能的发展方向进行展望。

2 极化激元基本特性

极化激元是光与物质中的电子、声子、激子或磁振子等发生强耦合形成的一种集体振荡模式^[35]。这种高度局域的振荡模式能够突破衍射极限将自由空间光束缚在亚波长尺度内,具有高空间压缩比、低损耗等显著优点,被广泛应用于光电传感、光电调制、光电探测等领域^[36-38]。近年来,基于极化激元发展起来的红外光谱增强技术能够在纳米尺度上增强光波与物质的相互作用,突破传统光谱检测技术难以检测痕量分子的技术瓶颈,已迅速发展成为微纳光学、纳米技术、生命科学等交叉领域的研究热点。相比于传统的红外光谱技术,极化激元增强红外光谱技术能够克服红外光波波长(4~25 μm)与分子尺寸(<10 nm)失配的难题,增强被测物质分子在红外波段微弱的分子振动信号,进而提高红外光谱的检测灵敏度,为实现痕量物质的高灵敏检测提供了全新的研究思路。

极化激元主要包括表面等离激元及声子极化激元,如图1所示。表面等离激元是材料表面自由电荷

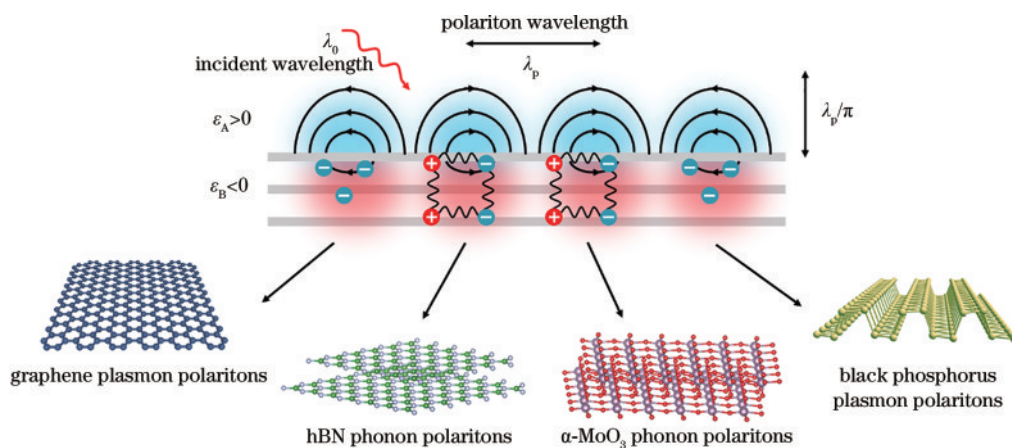


图1 二维材料极化激元分类示意图

Fig. 1 Schematic diagram of polaritons in two-dimensional materials

集体振动形成的一种电磁波,其能够突破光学衍射极限,将自由空间光波高度局域在纳米尺度内,显著增强光与物质的相互作用。金属表面等离子元最早被用于增强分子的红外吸收光谱信号。金属表面等离子元是由入射光子与金属表面的自由电子相互耦合形成的一种沿着金属表面传播的电磁谐振模式^[39-41]。各种金属纳米结构(金属纳米岛膜^[42-43]、金属纳米颗粒^[44-45]、金属十字天线^[46-47]、金属对数周期天线^[48]等)被广泛应用到表面增强红外光谱技术中。然而,受限于金属自由电子气的固有特性,金属表面等离子元存在两个难以逾越的障碍:1)谐振频率位于紫外及可见光波段,在红外波段光场局域能力有限^[2];2)谐振频率无法动态调谐,其增强的光谱波段十分狭窄^[49]。研究表明,具有原子层厚度的二维材料(石墨烯^[40, 50-52]、黑磷^[53]等)能够在红外波段支持高度局域的极化激元谐振模式,具有更高空间压缩比、更低本征损耗且光学可调的独特优势,为实现宽波段高灵敏增强红外光谱技术提供了一条崭新道路。除了石墨烯、黑磷等二维材料表面等离子元以外,二维极性材料六方氮化硼(hBN)、 α 相三氧化钼(α -MoO₃)支持的声子极化激元也引起了研究者的广泛关注。声子极化激元是一种在固体材料中产生的独特准粒子,它们是由光子和声子(材料晶格的量子化振动)之间的相互作用产生的。这种相互作用引起了电磁波和晶格振动之间的耦合,从而使声子极化激元能够在材料内部以波的形式传播(图1)^[35]。这一现象不仅在物理学的基础理论研究中具有重要意义,而且声子极化激元由于其中远红外波段的特殊介电响应、高度的空间局域化能力和较低的光学损耗特性^[54-57],在如表面增强红外光谱等领域展现出了显著的应用潜力。这些特性使其成为未来光子学研究中的一个有前景的方向。

3 极化激元与分子模式耦合机理

自表面增强红外光谱现象被发现以来,已经有大约 40 年的研究历程,其增强机理一直是研究关注的热

点。早期,Osawa^[58]引入了有效介质理论来解释表面增强红外光谱的增强机理,即通过 Maxwell-Garnett 和 Bruggemann 等模型对不同覆盖度金属纳米薄膜的表面增强效应进行阐释。随着增强基底制备技术的不断精进以及表面等离子体共振研究的逐步发展,研究人员对于红外增强机理的认识得以逐渐深入。Neubrech 等^[30, 59-61]研究了阵列金纳米线的红外增强效应,深入探讨了表面等离子体共振吸收及散射、Fano 共振、表面声子极化等因素对增强效应的作用。Adato 等^[31]利用耦合谐波振荡器模型对分子与金属纳米材料的相互作用进行了深入研究,并指出辐射损耗与固有内部损耗的比值是引发分子电磁场增强吸收或透射现象的关键因素。这些研究使我们对红外增强机理有了新的认识。

极化激元与分子振动模式的耦合可用经典耦合谐波振荡器模型近似描述^[62]。首先光与极化激元的作用可看作是外力驱动阻尼谐振子振动,如图 2(a)所示。运动质点的位置 x_1 遵循运动方程:

$$m_1 \ddot{x}_1 + \frac{m_1 \dot{x}_1}{\tau_1/2} + k_1 x_1 = F \cos(\omega t), \quad (1)$$

式中: m_1 是质点的质量; τ_1 是共振寿命(对应极化激元的寿命); k_1 是弹簧常数; F 是驱动力(由频率为 ω 的入射光提供)。该方程的解为 $x_1(t) = a_1 \cos(\omega t + \varphi_1)$, 其中

$$a_1 = -\frac{F}{m_1} \cdot \frac{1}{\sqrt{(\omega^2 - \omega_1^2)^2 + (\omega \delta \omega_1)^2}}, \quad (2)$$

$$\varphi_1 = \arctan\left(\frac{\delta \omega_1}{\omega^2 - \omega_1^2}\right), \quad (3)$$

式中: a_1 是谐振子的振荡幅度; φ_1 是相对于入射光的振荡相位; $\omega_1 = \sqrt{k_1/m_1}$, 是极化激元的谐振频率; $\delta \omega_1 = 2/\tau_1$, 是阻尼率, 决定了振幅谱的半峰宽度。阻尼的存在使 a_1 的最大值位于频率 $\omega_{\max} = \sqrt{(\omega_1^2 - \delta \omega_1^2/2)}$ 处, 即谐振频率 ω_{\max} 相对于极化激元的固有频率 ω_1 发生了偏移, 当 $\omega_1 \gg \delta \omega_1$ 时, 可以认为 $\omega_{\max} \approx \omega_1$ 。

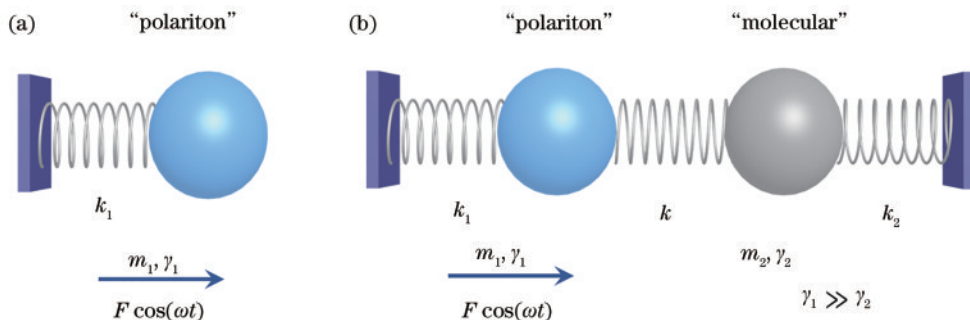


图 2 耦合谐波振荡器模型示意图。(a)极化激元的振荡器模型;(b)极化激元与分子耦合的振荡器模型

Fig. 2 Schematic diagrams of coupled harmonic oscillator model. (a) The oscillator model of polariton; (b) the coupled oscillator model of the polariton and molecular

图 2(b)为光与极化激元以及分子振动三者相互的作用过程,其中,振子 1 代表的极化激元由光场驱动,振子 2 代表分子振动。设两个振子之间的耦合率为 k , γ_1 、 γ_2 分别代表振子 1 和振子 2 的阻尼率, m_2 代表振子 2 的质量, x_1 、 x_2 分别代表振子 1 和振子 2 的位移。则运动方程^[62-63]可写成:

$$m_1 \ddot{x}_1 + \frac{m_1 \dot{x}_1}{\tau_1/2} + k_1 x_1 - k_2 x_2 = F \cos(\omega t), \quad (4)$$

$$m_2 \ddot{x}_2 + \frac{m_2 \dot{x}_2}{\tau_2/2} + k_2 x_2 - k x_1 = 0. \quad (5)$$

从式(4)、(5)可以看出,只有极化激元有驱动项[即 $F \cos(\omega t)$],而分子振动没有驱动项。这说明该方程组近似认为极化激元与入射光有相互作用,而分子振动与入射光没有相互作用。在该情况下,极化激元常被称作“亮模式”或“超辐射模式”,而分子振动模式常被称作“暗模式”或“亚辐射模式”。该模型认为分子振动是通过极化激元耦合间接与光场发生作用,实际上分子振动也可以直接和光场发生耦合,只是耦合较弱而在该模型中被忽略了。通常情况下,我们对振子 1 吸收的平均功率感兴趣(它与光吸收率相关),所以我们需求出 a_1 :

$$a_1 = \frac{F(\alpha_2^2 + \beta_2^2)}{\sqrt{(k^2 \alpha_2 - \alpha_1 \alpha_2^2 - \alpha_1 \beta_2^2)^2 + (k^2 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2^2 - \beta_1 \beta_2^2)^2}}, \quad (6)$$

式中: $\alpha_j = m_j(\omega_j^2 - \omega^2 + k/m_j)$ 且 $\beta_j = m_j \omega \delta \omega_j$, 该公式反映了吸收光谱与耦合系数之间的关系,能够直观描述表面增强红外光谱系统中分子吸收信号的增强过程。同时还可以看出,随着极化激元共振频率和分子振动频率之间的失谐,远离极化激元共振频率的分子振动模式的红外吸收会减弱。因此为了实现分子振动模式和极化激元的强耦合,分子的振动频率需要与极化激元共振频率接近^[64]。此外,极化激元与分子振动模式的相互作用强度还受分子偶极子的体积密度、分子弛豫时间和分子层厚度等因素影响^[65]。

总的来说,耦合谐波振荡器模型直观地描述了表面增强红外光谱系统中分子吸收信号的增强过程,该模型能够帮助我们理解和预测表面增强红外光谱的不对称线性演变^[64]。此外,耦合谐波振荡器模型揭示了重要参数(包括耦合常数和阻尼率等)对增强振动信号和红外光谱线形的影响,对设计和优化表面等离激元器件有指导作用。

4 等离激元增强红外光谱技术

4.1 石墨烯等离激元增强红外光谱技术

石墨烯是一种由单层碳原子紧密堆积形成的二维碳纳米材料,其导带和价带相交于一点,具有载流子迁

移率高、载流子浓度动态可调等优异特性。相比于金属表面等离激元,石墨烯表面等离激元本征模式的谐振峰位于红外波段,表现出了独特的电磁特性。一方面,其在红外波段电磁场局域能力强^[66-67],对入射光波的体积压缩比高达 10^6 ,比金属表面等离激元高 2 个数量级。另一方面,其谐振峰可宽波段动态调谐,通过施加外电场改变石墨烯的费米能级,能够实现表面等离激元谐振频率的宽波段动态调谐^[68],突破了金属等离激元无法被外电场调谐的限制。这一系列新颖的光学特性为表面增强红外光谱技术带来了崭新机遇。目前,国内外研究人员围绕石墨烯等离激元增强红外光谱技术开展了一系列研究工作,并取得了一系列突破性成果。

2014 年,美国 IBM 研究中心 Li 等^[69]制备了基于石墨烯纳米带的石墨烯等离激元红外光谱器件,通过激发石墨烯等离激元局域电磁谐振模式,首次实现了有机分子聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)红外振动吸收信号的增强探测。2015 年,瑞士洛桑联邦理工学院 Daniel 等^[26]提出了一种可调谐的石墨烯表面等离激元器件,如图 3(a)所示,用于重组蛋白 A/G 和山羊抗小鼠免疫球蛋白 G(IgG)双层蛋白质分子的高灵敏度探测。通过施加偏置电压调节石墨烯费米能级,对石墨烯等离激元谐振峰进行动态调谐,实现了蛋白质酰胺带振动吸收信号的选择性增强,如图 3(b)所示。然而,通常使用的 SiO_2/Si 衬底存在声子模式,当衬底声子模式与石墨烯表面等离激元谐振模式发生耦合时,石墨烯表面的局域电磁场强度被削弱,限制了石墨烯表面等离激元红外光谱器件的检测灵敏度。为此,2016 年国家纳米科学中心 Hu 等^[70]提出了一种基于 CaF_2 衬底的石墨烯等离激元生物传感器,如图 3(c)所示。该传感器使用无声子干扰的介电材料作为衬底,克服了表面声子模式的干扰,实现了对厚度为 8 nm 的薄层聚环氧乙烷(PEO)分子振动模式的高灵敏检测[图 3(d)]。同时该传感器可以对复杂分子的面内和面外振动模式进行探测,拓展了石墨烯表面等离激元在红外光谱增强技术的应用范围。

2019 年,国家纳米中心 Hu 等^[29]进一步将石墨烯纳米带等离激元器件应用于气体传感。他们发现图形化加工的石墨烯纳米带边缘存在大量的缺陷和悬挂键,能够实现气体分子的有效吸附,制备了微型化气体腔室封装的石墨烯等离激元气体传感器[图 3(e)],实现了对 SO_2 、 NO_2 、 N_2O ,以及 NO 气体的红外指纹光谱识别,如图 3(f)所示。此外,该器件能够实现气体化学反应过程的实时监控,为发展新型红外光谱气体传感器提供了新思路。随后,该课题组^[22]针对液相环境中水的背景吸收会干扰生物分子振动信号的难题,提出了一种基于微流控系统的可调谐石墨烯等离激元生物传感器,通过施加外电压调控石墨烯等离激元红外吸收光谱,原位去除水分子的背景吸收,在液相环境下实

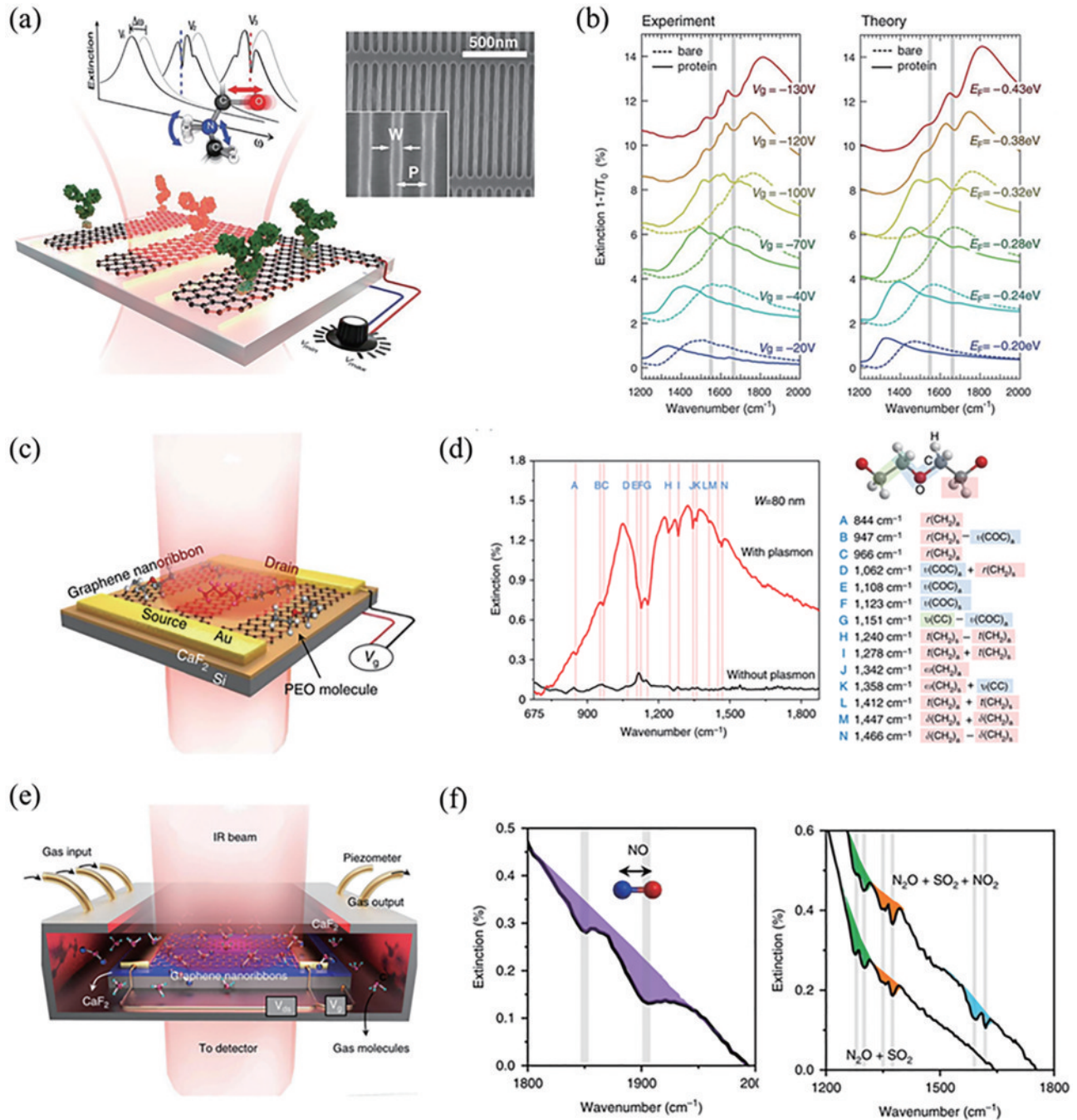


图 3 石墨烯等离激元传感器。(a)可调谐石墨烯表面等离激元生物传感器^[26]；(b)不同外电压条件下器件的红外吸收光谱^[26]；(c)基于CaF₂衬底的石墨烯等离激元生物传感器^[70]；(d) PEO分子振动模式^[70]；(e)石墨烯等离激元气体传感器^[29]；(f)吸附气体分子后的石墨烯等离激元红外吸收光谱^[29]

Fig. 3 Graphene plasmonic sensors. (a) Tunable graphene plasmonic biosensor^[26]; (b) infrared absorption spectra of devices with varying voltages^[26]; (c) graphene plasmonic biosensor based on CaF₂ substrate^[70]; (d) PEO molecular vibrational mode^[70]; (e) graphene plasmonic gas sensor^[29]; (f) infrared absorption spectra of graphene plasmon after adsorbing gas molecules^[29]

现了 2 nm 厚 IgG 蛋白的高灵敏度检测。此外,基于衰减全反射结构激发石墨烯等离激元是另一种抑制水分子干扰的有效方法。2018年,南京大学 Zheng 等^[50]提出了一种基于衰减全反射结构的红外光谱传感器,该传感器采用硼掺杂的石墨烯纳米盘阵列激发石墨烯等离激元,实现了液相环境下蛋白质分子的原位检测分析。2020年,Nong 等^[71]提出了一种基于石墨烯纳米带

衰减全反射结构的红外光谱传感器,将高度局域的石墨烯等离激元与衰减全反射结构相结合,其较小的电场衰减深度极大减弱了水分子与等离激元的相互作用,从而抑制水分子红外吸收信号干扰,实现了液相环境中生物分子的特征指纹识别。

研究表明,石墨烯等离激元红外光谱技术通过高度局域的谐振模式增强分子振动吸收信号,提高等离

激元谐振模式的模式能量是发展更高性能石墨烯表面等离激元红外光谱传感器的重要途径。2018年,中国科学院重庆绿色智能技术研究院 Tang 等^[74]基于含时耦合模理论研究了一种法珀腔增强的反射型石墨烯等激元器件,定量分析了石墨烯等激元谐振模式本征损耗率和耦合率对石墨烯等激元红外光谱的影响。在此基础上,该课题组^[75]进一步研究了石墨烯等激元的模式能量在局部电场中的作用,得到了器件增强倍数与石墨烯表面等激元吸收率的关系式,证明了通过提高石墨烯表面等激元的吸收率能够提高器件的增强倍数。2021年,重庆大学 Nong 等^[72]开展了腔增强石墨烯等激元红外光谱技术的实验研究,通过光学谐振腔增强石墨烯等激元谐振模式与自由空间光的耦合,提高其模式能量及增强倍数[图 4(a)]。该器件在 5~12 μm 波段范围内实现了等激元谐振峰的动态

调谐,将器件吸光效率从 2.3% 提高到 92%,完成了 8 nm PEO 分子薄膜红外光谱的高灵敏度探测[图 4(b)],增强倍数高达 162 倍。同年,该课题组^[73]进一步提出了一种金属/石墨烯表面等激元混合结构,如图 4(c)所示,将 Ag 纳米颗粒与石墨烯纳米带纵向集成,实现了拉曼和红外光谱双增强,罗丹明 6G 分子的拉曼增强倍数达到 10⁵, PEO 分子的红外光谱最大增强倍数达 170 [图 4(d)]。此外,2023年重庆大学 Lan 等^[76]针对透射型石墨烯等激元器件光谱调控效率低的难题,提出了非对称耦合结构增强的新方法,研制出基于石墨烯等激元增强的红外光谱调制器,如图 5 所示,实现了中红外光谱的动态调制和选择性探测。通过介电环境和石墨烯结构设计,将调制效率从 4% 提高到 41%,调制带宽高达 230 cm⁻¹,为发展高集成度的石墨烯等激元红外光谱器件提供了新的研究思路。

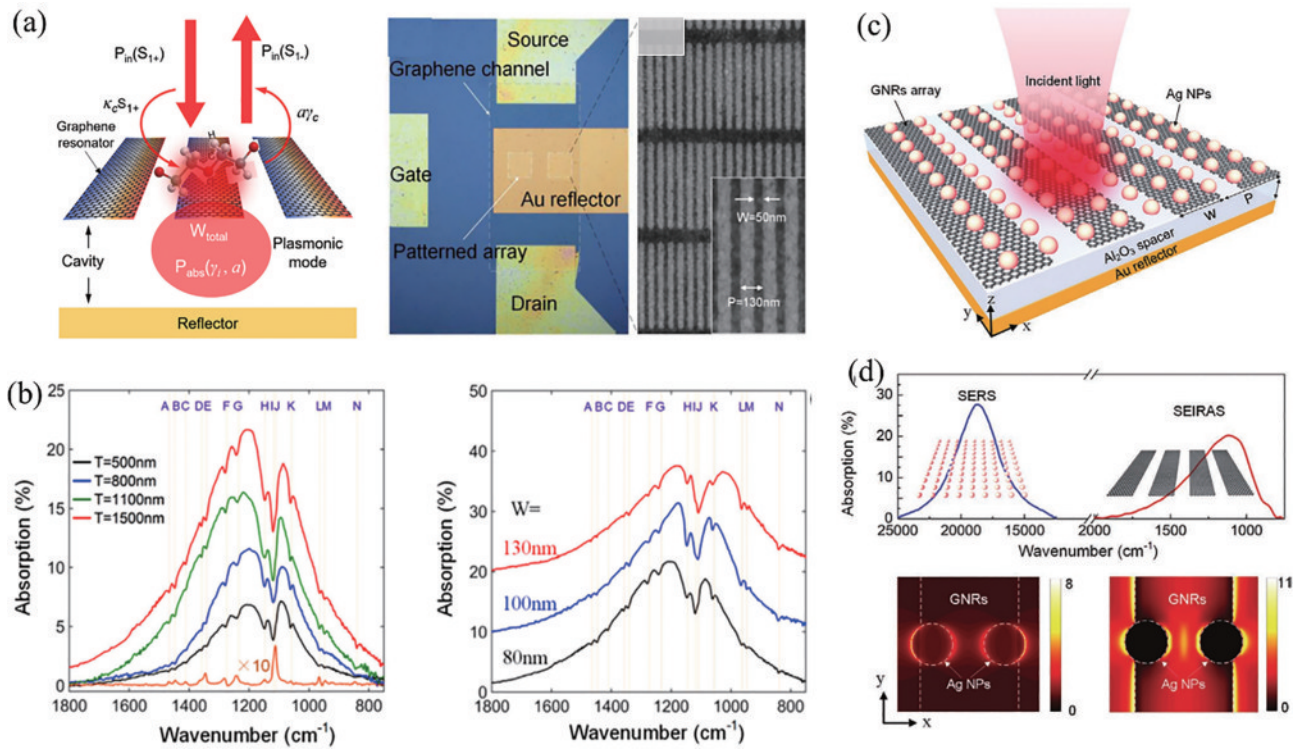


图 4 腔增强石墨烯等激元器件。(a) 腔增强石墨烯等激元红外光谱器件原理图及 SEM 图^[72]; (b) 探测的 8 nm PEO 分子薄膜红外吸收光谱^[72]; (c) 金属/石墨烯表面等激元混合结构^[73]; (d) 拉曼/红外光谱双增强器件工作原理图^[73]

Fig. 4 Cavity enhanced graphene plasmonic devices. (a) Principle diagram and SEM image of cavity enhanced graphene plasmon infrared spectroscopy device^[72]; (b) infrared absorption spectra of 8 nm PEO molecular^[72]; (c) metal/graphene surface plasmon hybrid structure^[73]; (d) schematic diagram of the working principle of the graphene plasmonic device for enhancing Raman and infrared spectroscopy^[73]

最近,采用周期性金属纳米结构激发的声学石墨烯等激元(AGP)^[77-80]因其超强的场局域能力引起了研究人员的关注。通过设计,石墨烯/绝缘体/金属纳米谐振腔能够激发具有线性色散的超紧密约束等激元模式,该模式被高度压缩在纳米级的间隙中,约束能力和场增强得到进一步提升。2019年,美国明尼苏达大学 Lee 等^[34]设计了一种声学石墨烯表面等激元谐

振器,将厚度仅为 0.8 nm 的蚕丝蛋白置于具有高局域电磁场的纳米间隙中,实现了超薄蛋白质分子 amide I 和 amide II 振动模式的增强红外探测。相比于局域型石墨烯等激元,基于声学石墨烯等激元的红外光谱传感器探测厚度达到了亚纳米量级,为超小体积分子的红外光谱传感提供了一条新的途径。然而,该类器件激发的声学石墨烯等激元电场强度高度局域在

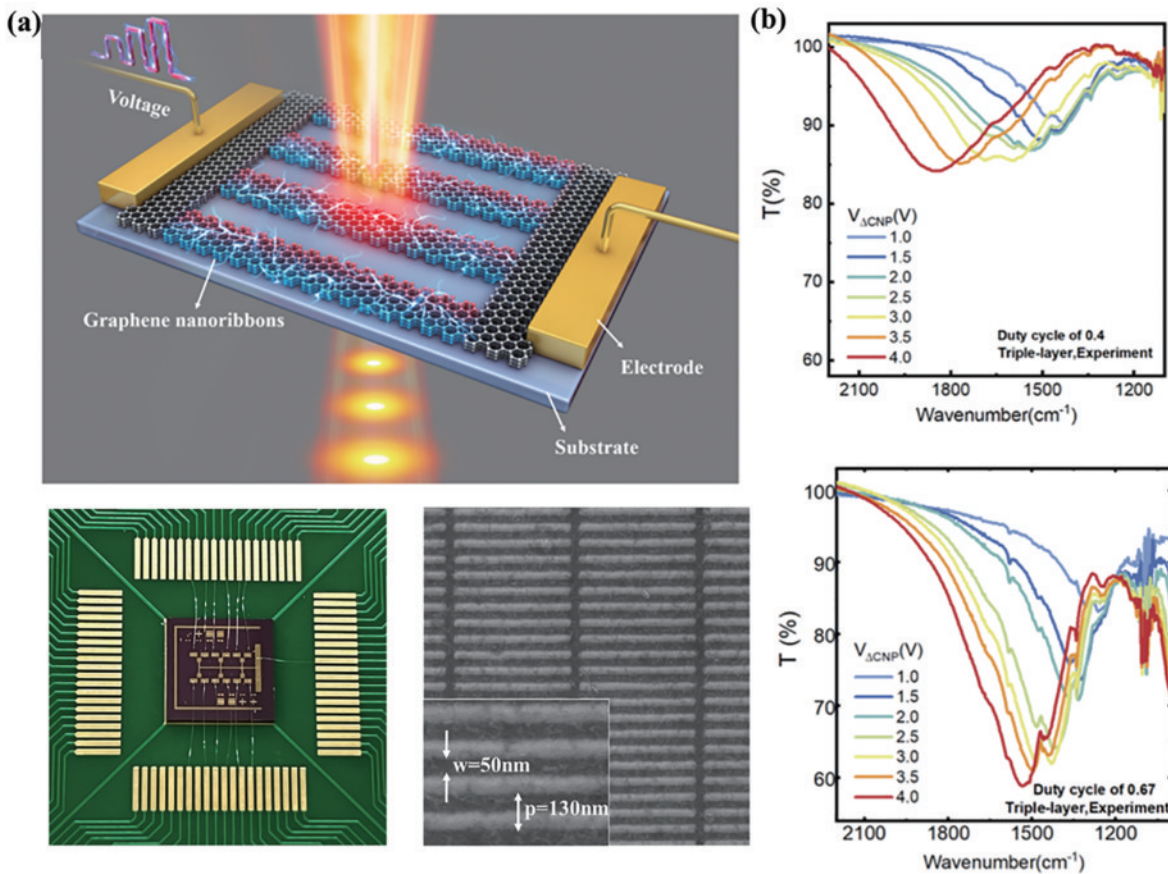


图5 透射型石墨烯等离激元器件。(a)透射型石墨烯等离激元红外光谱调制器^[76]；(b)不同栅极电压下器件红外光谱曲线^[76]
Fig. 5 Transmission-type graphene plasmonic device. (a) Transmission-type graphene plasmonic infrared modulator^[76]；(b) infrared spectra of devices with varying gate voltages^[76]

石墨烯与光栅之间的纳米缝隙处,在实验中需要将生物分子旋涂在纳米缝隙间,实验操作条件复杂,在气相、液相分子的探测中仍然存在诸多挑战。

4.2 黑磷等离激元增强红外光谱技术

黑磷(BP)是由单层磷原子组成的具有褶皱蜂窝状晶格结构的二维材料。相比于单层石墨烯,黑磷具有独特的面内各向异性光学特性^[81],能够支持各向异性表面等离激元的传播^[82],提供额外的红外光谱调控自由度,为表面增强红外光谱技术带来了新的机遇。

2014年,美国IBM研究中心Low等^[83]理论计算了黑磷的能量损失函数和等离激元色散关系,阐释了黑磷表面等离激元的各向异性特性。2016年,美国西北大学Liu等^[84]通过数值仿真研究了单层黑磷纳米结构的局域表面等离激元共振特性。通过激发黑磷纳米结构高度各向异性的表面等离激元,实现了入射光波的偏振选择性探测。当偏振光从沿扶手椅方向切换至沿锯齿形方向时,黑磷纳米结构的共振波长发生红移,并且吸光效率降低。此外,由于入射光波与黑磷的相互作用,电场能量被高度局域在黑磷边缘附近。2018年,新加坡国立大学Huang等^[85]实验制备了基于碳掺杂技术的黑磷纳米带等离激元器件[图6(a)]。通过

调节入射光波偏振角度,实现了黑磷表面等离激元谐振峰的强度调制,并利用黑磷能量损失函数曲线获得了黑磷等离激元的角度依赖特性[图6(b)~(c)],实现了功能化的各向异性表面等离激元器件。黑磷表面等离激元具备高光场压缩、光学可调、各向异性等优异特性^[86-88],在痕量分子检测领域具有重要潜力。

单层黑磷材料吸光效率很低,限制了黑磷表面等离激元器件在增强红外光谱探测领域的应用^[28, 90]。针对该难题,2021年重庆大学骆鹏等^[89]数值研究了基于石墨烯/黑磷异质结构的等离激元传感器[图6(d)],通过设计石墨烯/黑磷异质结构和非对称类法珀腔结构提高器件的吸光效率,实现了8 nm厚PEO分子 $\nu(\text{COC})_s$ 和 $r(\text{CH}_2)_s$ 振动模式的选择性探测[图6(e)~(f)]。在 x 偏振方向条件下,传感器对 $\nu(\text{COC})_s$ 振动模式信号的增强倍数最高(88倍);在 y 偏振方向条件下,传感器对 $r(\text{CH}_2)_s$ 振动模式信号的增强倍数最高(155倍)。然而,黑磷在空气中易被氧化,其稳定性差,导致目前针对黑磷表面等离激元增强红外光谱技术的实验研究较少。利用氮化硼、硫化钼等其他二维材料封装黑磷以提高黑磷稳定性,从而实现分子振动模式的增强探测,将会是后续各向异性表面等离激元增强红外光谱技术的一个研究方向。

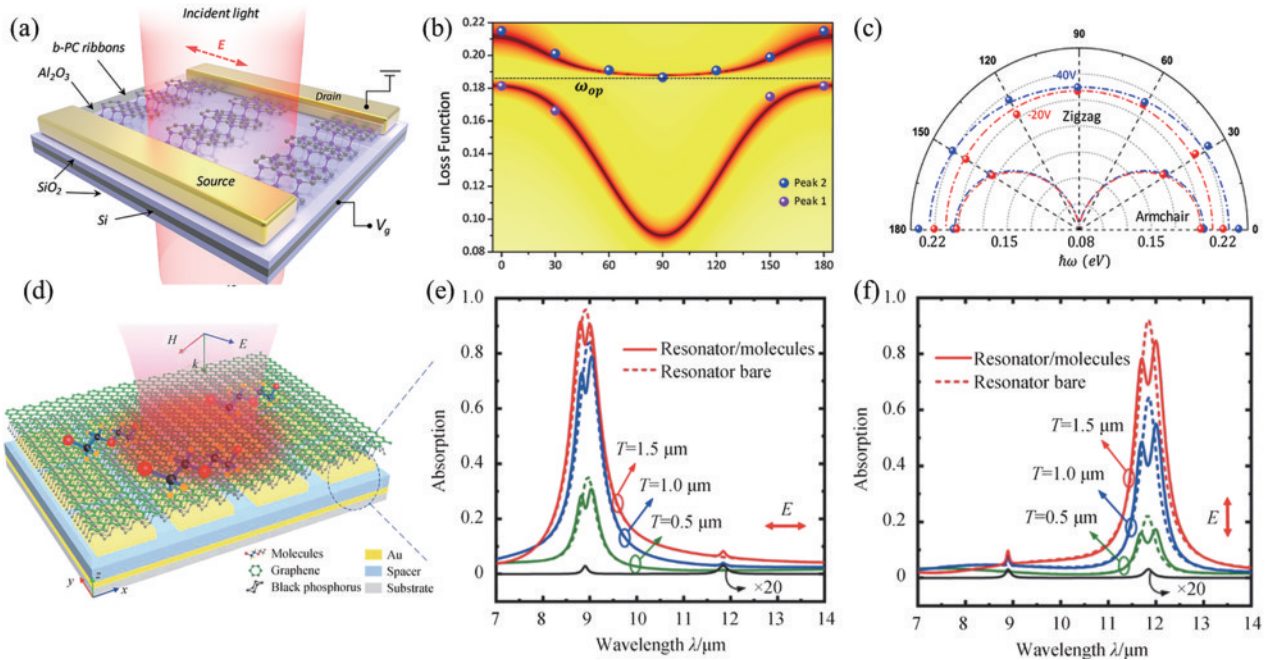


图 6 黑磷各向异性表面等离激元器件。(a)黑磷纳米带阵列器件结构示意图^[85];(b)不同入射角度条件下黑磷双谐振峰的能量损失函数曲线^[85];(c)不同入射角度条件下表面等离激元共振峰强度^[85];(d)基于石墨烯/黑磷异质结构的表面等离激元传感器结构示意图^[89];(e)(f)不同介质层厚度条件下器件沿 x 和 y 偏振方向时覆盖 PEO 分子薄膜前(虚线)后(实线)器件的吸收光谱图^[89]

Fig. 6 BP-based anisotropic plasmonic devices. (a) Schematic diagram of BP nanoribbon array device^[85]; (b) the loss function of resonant peaks of BP plasmon at various incident angles^[85]; (c) the intensity of resonance peaks of BP plasmon at various incident angles^[85]; (d) the schematic diagram of graphene-black phosphorus heterostructure sensor^[89]; (e) (f) absorption spectra of the device covered with (dashed lines) and without (solid lines) PEO molecular along the x - and y -direction^[89]

5 声子极化激元增强红外光谱技术

5.1 氮化硼声子极化激元增强红外光谱技术

二维极性材料中的声子极化激元是由光子与光学声子耦合产生的电磁谐振模式,相比于表面等离激元,声子极化激元能够提供强光场束缚、高光场增强和更低的本征损耗,在增强红外光波与物质相互作用方面也表现出了优异的性能^[91-92]。六方氮化硼是一种典型的声子极化激元材料,其层状性质使得其介电函数具有很强的单轴各向异性^[93]。此外,hBN声子极化激元表现出面外的双曲色散以及面内各向同性色散特性,这使得六方氮化硼可以支持强局域的极化激元模式^[94-95]。

2014年,美国加利福尼亚大学 Dai 等^[96]利用红外纳米成像研究了六方氮化硼晶体中表面声子极化激元的性质。hBN面内声子模式附近可观察到强的声子极化激元响应,并且该极化激元谐振频率由厚度决定。2018年,西班牙 Donostia 国际物理中心 Autore 等^[97]利用微纳加工技术制备了六方氮化硼纳米带声子极化激元谐振器[图 7(a)],结合近场与远场实验观察到了单层 hBN 支持的声子极化激元。他们将设计的谐振器应用于表面增强红外光谱技术,研究了声子极化激元和分子振动模式之间强耦合机理。通过改变 hBN 厚

度,随着双曲声子极化激元与分子振动吸收光谱信号的重叠,红外光谱的线形发生了明显的变化,观察到分子振动和声子-极化激元共振之间的强耦合[图 7(b)],为声子极化激元在红外光谱技术的应用奠定了研究基础。2021年,该课题组^[98]进一步提出单同位素¹⁰B 六方氮化硼声子极化激元纳米谐振器,并分析了 hBN 中光学声子寿命对声激元谐振器品质因数的影响。他们通过对比研究发现,与天然的 hBN 相比,该纳米谐振器的品质因数相对提高了 50%,从而能够实现纳米级厚度 4,4'-二(N-咔唑)-1,1'-联苯(CBP)分子的红外光谱检测。

2022年,西班牙巴塞罗那科学技术研究院 Barez 等^[99]提出了一种基于 hBN 声子极化激元增强的红外气体传感器,该传感器基于功能化的单同位素 hBN 纳米带阵列实现了 CO₂ 气体的特异性吸附。他们将传感器暴露于密度范围为 0.76~1.96 g/m³ 的二氧化碳环境中,发现 CO₂ 气体密度能够实现对声子极化激元谐振频率和强度的调制。上述研究表明,hBN 声子极化激元已经实现对有机分子和气体分子的增强红外光谱传感,然而其谐振频率主要依赖于 hBN 结构参数,光谱可调谐范围狭窄,仍需更深入的研究工作与现有的表面增强红外光谱技术进行对比分析,以评估其应用潜力。

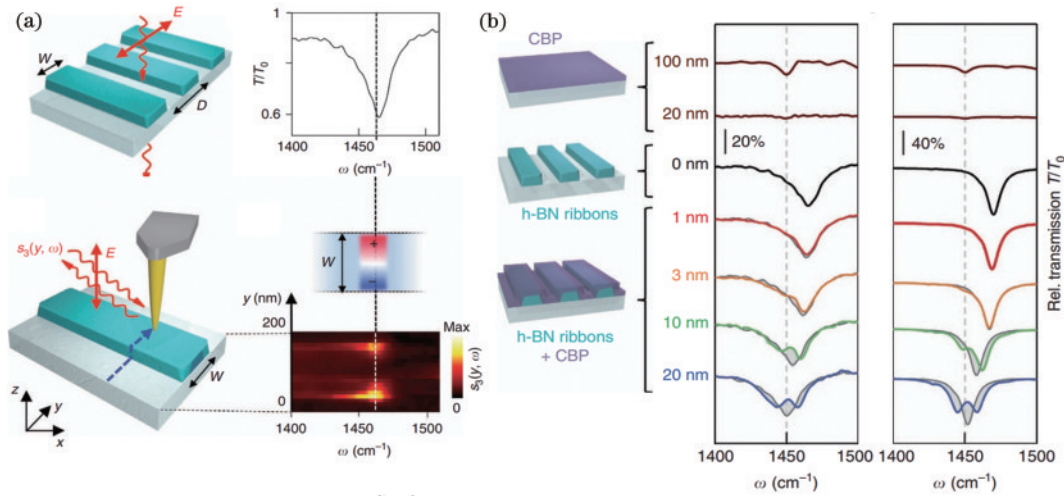


图 7 氮化硼声子极化激元器件。(a)氮化硼纳米带谐振器示意图^[97];(b)不同厚度CBP分子的红外光谱^[97]

Fig. 7 Boron nitride phonon polariton devices. (a) Schematic diagram of boron nitride nanoribbon resonator^[97]; (b) infrared spectra of CBP molecules with different thicknesses^[97]

5.2 三氧化钼声子极化激元增强红外光谱技术

α 相三氧化钼(α -MoO₃)是另一种新兴的声子极化激元材料,其独特的晶体结构使其在中红外和远红外波长范围内表现出双曲线声子极化激元响应,为基于声子极化激元增强的红外光谱技术提供了另一种思路^[100-101]。

2018年,苏州大学Ma等^[102]实验观察到了二维 α -MoO₃纳米片的声子极化激元,其具有独特的椭圆和双曲面内色散特性。2021年,哈尔滨师范大学隋超等^[103]设计了基于 α -MoO₃声子极化激元增强的完美吸收器,数值研究结果表明,通过改变 α -MoO₃的晶轴方向,器件分别在19.36 μ m、12.64 μ m、10.61 μ m等3个波长处实现了窄带完美吸收。此外, α -MoO₃在红外波段具有3个不同的Reststrahlen(RS)声子响应波段,2023年江南大学Pian等^[104]进一步设计了基于 α -MoO₃金字塔阵列和法珀腔组成的宽波段完美吸收器[图(8)],数值研究结果表明,沿 x 和 y 偏振方向激发了 α -MoO₃中的多个双曲声子极化激元模式,从而实现了 α -MoO₃声子极化激元器件的宽带吸收。2021年,美国国家标准与技术研究所Schwartz等^[105]制备了一种 α -MoO₃/SiO₂光栅复合结构的声子极化激元谐振器,用于有机物分子的红外吸收光谱信号检测。他们通过实验研究了MoO₃中的极化激元色散关系、传播长度、寿命和群速度,有效检测并识别了 α -MoO₃区域下方有机物PDMS分子的红外吸收光谱。2023年,印度理工学院克勒格布尔分校Yadav等^[106]设计了 α -MoO₃/Ag光栅复合结构的声子极化激元谐振器,用于多种分析物的分子指纹光谱的检测。他们数值研究了金属等离激元与 α -MoO₃的声子极化激元强耦合形成的杂化激元谐振模式,发现当待测分子的振动吸收信号与杂化激元响应重叠时,分子的红外吸收信号被极大增强,成功实现了苯乙烯、聚乙烯和聚苯乙烯等有机物分子红

外光谱增强探测。目前,基于 α -MoO₃声子极化激元增强的红外光谱技术主要集中在理论研究工作,尚需突破材料制备及加工技术。

6 极化激元的杂化

许多研究者已对二维材料中单一极化激元呈现的独特光学特性产生浓厚兴趣,而将其与其他二维材料进行异质集成能够形成全新的杂化极化激元的传播模式,从而实现更为丰富多样的新颖特性^[107-108]。

当两层二维材料被一层纳米级厚度的介电层隔开并垂直堆叠时,表面等离激元发生耦合,生成杂化极化激元传播模式,从而为实现极化激元的高效调控提供了更多的可能性。Nong等^[28]从理论上研究了石墨烯表面等离激元模式和黑磷表面等离激元模式的强耦合作用。通过动态改变石墨烯的费米能量将两种模式调谐为共振,可以沿黑磷扶手椅和锯齿形方向实现26.5 meV和19 meV的Rabi分裂的强耦合,从而实现杂化极化激元的调控。Qing等^[87]基于黑磷/金属光栅杂化结构研究了黑磷表面等离激元和磁激元之间的强耦合作用。通过调控黑磷载流子浓度调控两种模式之间的耦合,可以选择性地将电场强度局域在间隔介质层或金属狭缝中。这种杂化极化激元结构能够增强二维材料的吸光效率并选择性增强电场强度,有望应用于新型二维材料表面等离激元光学器件。

当石墨烯与六方氮化硼形成异质结构时,石墨烯中的等离激元与六方氮化硼中的声子极化激元在特定条件下发生耦合,形成等离-声子杂化激元。2016年,Yang等^[109]深入研究了单层六方氮化硼面外横向光学(o-TO)声子极化激元与石墨烯等离激元的耦合作用。通过傅里叶变换红外光谱,他们发现石墨烯/六方氮化硼异质结构的反交叉能量中心位于820 cm⁻¹,对应于六方氮化硼的o-TO声子。这种新的反交叉现象对应

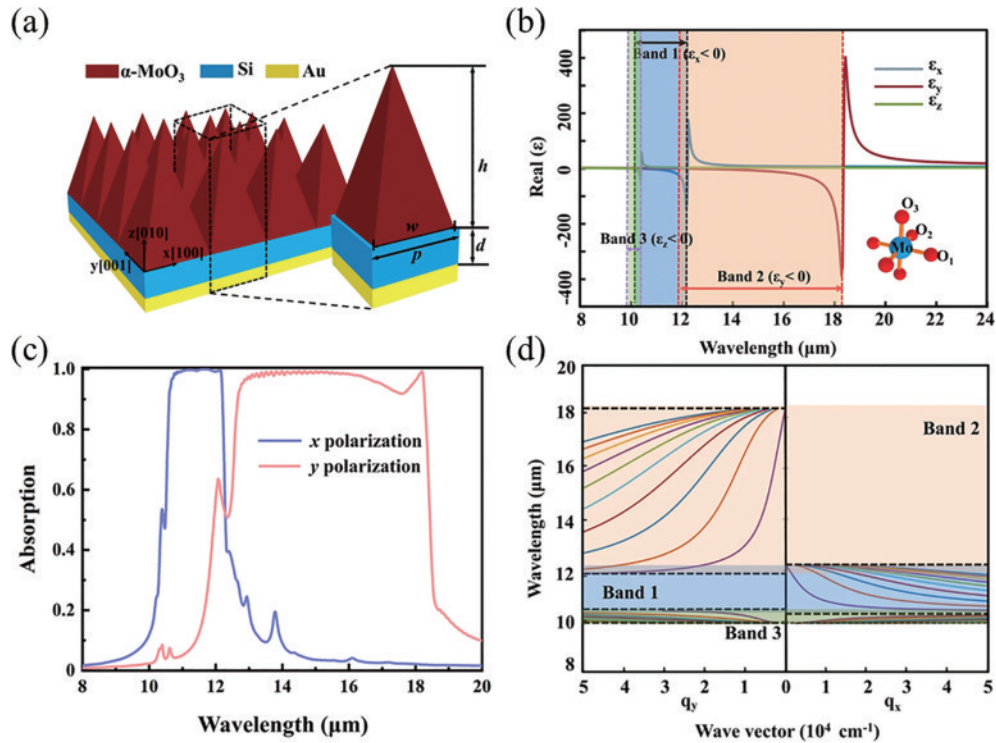


图 8 α -MoO₃ 声子极化激元器件。(a) 基于 α -MoO₃ 金字塔阵列的完美吸收器器件示意图^[104]；(b) α -MoO₃ 沿不同晶轴的介电常数实部^[104]；(c) α -MoO₃ 金字塔阵列在正常入射 x 和 y 偏振波照射下的吸收响应^[104]；(d) α -MoO₃/Si 结构在 q_x 横截面和 q_y 横截面的色散分布曲线^[104]

Fig. 8 α -MoO₃ phonon polariton devices. (a) Schematic diagram of the α -MoO₃ pyramid arrays based perfect absorber^[104]; (b) the real part of the dielectric constant of α -MoO₃ along different crystalline axes^[104]; (c) absorption responses of the α -MoO₃ pyramid arrays under the illuminations of normally incident x and y polarized waves^[104]; (d) dispersion of α -MoO₃/Si structure in q_x and q_y cross sections^[104]

的模式是 o-TO 声子与石墨烯等离激元的耦合模式，通过调节纳米阵列器件的宽度和费米能级，可以进一步调控这种耦合作用，显著提高石墨烯等离激元的寿命。因此，通过多种极化激元进行耦合，能够产生新奇的现象，从而为新型光电传感器件的设计与开发提供新的思路。

7 基于其他二维材料的极化激元

除上述介绍的石墨烯、黑磷、hBN 和 α -MoO₃ 等二维材料外，二维材料家族的拓扑材料同样可以支持极化激元模式，利用拓扑材料开发的极化激元器件有望推动新颖特性表面增强红外光谱技术的发展。拓扑材料具有奇异的电子性质和光学特性^[110-112]。拓扑材料包括拓扑绝缘体和拓扑半金属，接下来介绍基于拓扑绝缘体和拓扑半金属的极化激元。

拓扑半金属的价带和导带在某些动量点上接触形成“狄拉克”点。拓扑半金属是一种在“狄拉克”点附近表现出金属性，而在其他区域表现出绝缘性的二维材料。最近的研究表明，拓扑半金属材料可以支持极化激元模式。Hofmann 等^[113]理论预测了拓扑半金属中存在表面等离激元模式。Politano 等^[114]利用电子能量损失谱在拓扑半金属 PtTe₂ 中测量到了由狄拉克费米

子贡献的体等离激元色散模式。Chiarello 等^[115]利用超高分辨电子能量损失谱在拓扑半金属 NbAs 和 TaAs 晶体中测量到了表面等离激元模式，等离激元的响应波长可以主动调谐。Wang 等^[116]利用化学气相沉积方法制备了不同厚度的 WTe₂ 薄膜，研究发现 WTe₂ 薄膜中存在等离激元和等离激元-声子杂化激元模式，并且这些模式与温度相关。Tan 等^[117]利用拓扑半金属 WTe₂ 晶片上的纳米光栅激发了 WTe₂ 在可见波长范围内的表面等离激元，等离激元响应波长可以通过改变纳米光栅的宽度来调谐。

拓扑绝缘体是一种内部是绝缘体，但表面或边缘却能导电的二维材料，这种特性源于其特殊的拓扑量子态。拓扑绝缘体材料因其存在线性色散的表面态而受到研究人员的广泛关注，当光与其表面态电子耦合时，会产生等离激元振动模式。Nascimento 等^[118]利用电子能量损失谱测量到了拓扑绝缘体 Bi₂Se₃ 中存在的体等离激元模式。Di Pietro 等^[119]将拓扑绝缘体 Bi₂Se₃ 制备成微带阵列来激发 Bi₂Se₃ 的等离激元，结果表明该等离激元模式与二维边缘态的狄拉克准粒子相关。此外，通过改变微带阵列的宽度和周期可以实现等离激元响应波长的调谐。Autore 等^[120]将拓扑绝缘体 Bi₂Se₃ 制备成圆环阵列来激发 Bi₂Se₃ 的等离激元，通过

改变圆环的直径可以对等离子激元的响应波长进行调谐。Wu 等^[121]理论研究了两层 Bi₂Se₃ 薄膜(两层薄膜中间为真空)的表面态,发现表面态支持的狄拉克等离子体与体态支持的多个声子极化激元发生了耦合,包括双曲声子极化激元和表面声子极化激元等模式。拓扑材料表现出不同于传统金属的一些特性,比如线性色散、高载流子迁移率和各向异性的电子结构等,为进一步研究极化激元提供了全新的平台。

8 近场红外光谱增强技术

上述基于极化激元增强的红外光谱检测技术主要基于傅里叶红外光谱仪进行远场光谱探测,实现了薄层分子振动吸收信号的检测,但目前在单分子探测方面还存在一些不足。相较于远场红外光谱探测方法,基于散射型近场光学显微镜(s-SNOM)的近场成像探测方法能在超高光学分辨率(~20 nm)下进行纳米尺度成像与光谱研究,是一种探索纳米尺度分子信息的独特工具^[122-126],成为了实现单分子探测的潜力研究方向。在远场光谱探测中,傅里叶变换红外(FTIR)光谱仪是目前记录红外光谱的标准仪器。FTIR 显微光谱仪由传统的 FTIR 光谱仪与显微镜光学系统组成。其光源发出的红外光通过干涉仪形成干涉图案,然后由探测器接收并转换为电信号,最后由计算机系统进行傅里叶变换,得到光谱数据,主要用于定性分析、定量分析、动态研究和物理性质研究等。近场成像探测方

法通过高分辨率的散射型扫描近场光学显微镜进行直接观测,主要由光学系统及原子力显微系统(AFM)两大部分组成。光源发出的光被探针局部耦合到样品表面,形成近场光,然后由探测器接收并转换为电信号,最后由计算机系统处理,得到超分辨图像或光谱,主要用于超高分辨率成像、多模态成像、光谱分析和纳米光学性质研究等。两种探测技术之间的区别如表 1 所示。

表 1 傅里叶显微红外光谱仪与近场散射型扫描近场光学显微镜对比

Table 1 Comparison between FTIR and s-SNOW

Index	Micro-FTIR	s-SNOW
Detection signal	Radiation field	Evanescent field
Spatial resolution	2.5–10 μm (λ/2)	10–30 nm
Spectral range	Wide spectral range	Single wavelength
Penetration depth	Single wavelength	Tip radius

2014 年,华中科技大学 Li 等^[127]利用 s-SNOM 探测到了单层石墨烯倏逝场的近场增强。通过在直径为 1.5 μm Au 微米孔上转移单层石墨烯[图 9(a)],当入射红外激光束照射在 s-SNOM 的针尖上时,观察到了石墨烯等离子激元的近场模式分布。他们进一步将覆盖有 PMMA 分子的石墨烯转移至周期性的 Au 光栅阵列上,通过近场成像实验探测石墨烯表面倏逝场的增强效果[图 9(b)],其表面倏逝场增强倍数高达 7 倍。2021 年,西班牙 Donostia 国际物理中心 Bylinkin 等^[128]

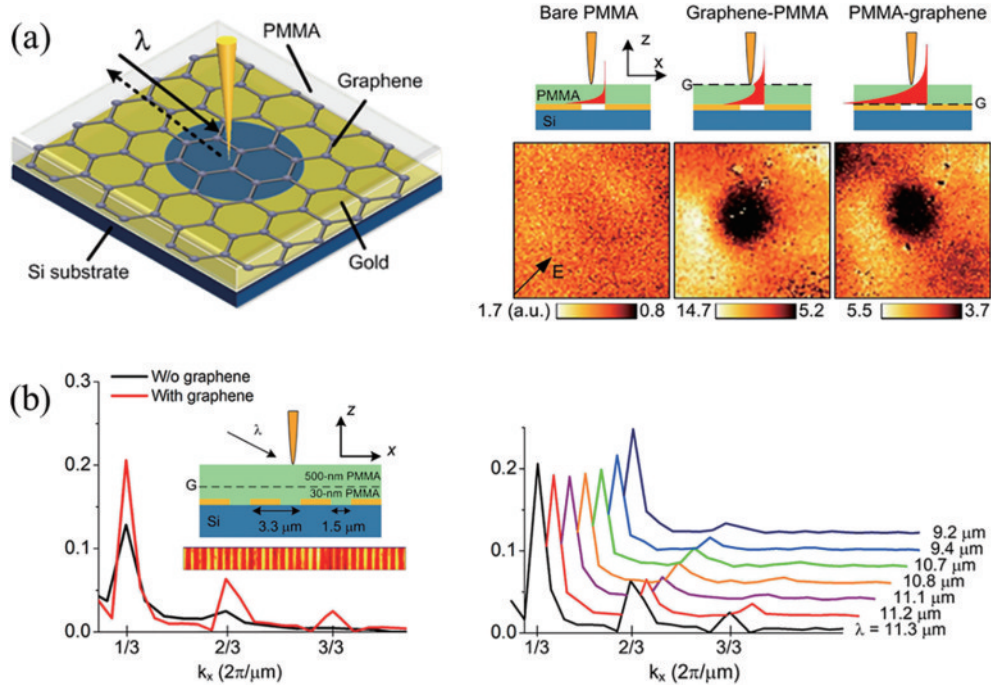


图 9 石墨烯等离子激元增强近场红外成像。(a)单层石墨烯覆盖金微米孔近场成像探测示意图及模式分布^[127];(b)单层石墨烯覆盖金光栅增强倏逝场强度图^[127]

Fig. 9 Graphene plasmon near-field infrared nano-imaging. (a) Schematic diagram of near-field imaging detection using single-layer graphene covering gold micron holes and its mode distribution^[127]; (b) enhanced evanescent field intensity of single-layer graphene covering gold gratings^[127]

利用近场成像探测到了传导型的 hBN 声子激元,直观地研究了声子极化激元和分子振动模式之间的强耦合作用。他们通过近场成像检测了分子振动模式与声子极化激元强耦合导致的传导型混合模式,这项研究表明近场增强的传导型声子极化激元有望成为超灵敏分子检测平台。2021 年,国家纳米中心 Lyu 等^[27]设计了单层 α -MoO₃/分子/Au 异质结构,该结构能够激发 α -MoO₃ 中高度受限的各向异性声子极化激元,具有极高的电磁能量增强 ($>10^7$),极大地增强了光与物质的相互作用。他们仿真分析了单个分子的近场增强模式分布,发现基于近场成像探测的声子极化激元增强红外光谱技术能够检测偏振方向垂直于针尖轴的分子,而无声子极化激元增强的近场成像技术只能检测沿针尖轴的分子信号。这项研究表明,各向异性声子极化激元不仅可以增强单分子信号,还可以作为探针来识别单分子的面内振动偶极子方向,为未来单分子检测奠定了理论基础。

9 总结和展望

二维材料极化激元增强红外光谱技术能够极大增强光波与分子相互作用,为解决红外光波与被测分子尺寸失配导致的检测灵敏度低的难题提供了有效途径。本文从二维材料极化激元的基本特性出发,对极化激元增强红外光谱技术进行系统回顾,阐述了极化激元与分子模式耦合机理。基于这些特性,相继讨论了不同二维材料极化激元在红外光谱增强技术领域的应用及研究进展。

目前,随着二维材料制备技术及微纳加工技术的迅猛发展,基于二维材料极化激元增强的红外光谱技术已经实现了痕量水平分子检测,在生物、医疗、化学及环境等领域展现出巨大的应用潜力。然而,极化激元增强红外光谱技术在实际应用中仍面临挑战。例如:对二维材料进行纳米图形化加工,会引入大量杂质和缺陷,显著降低材料的质量,影响器件性能;具有高品质因数、低损耗特性的声子极化激元难以进行动态调谐,工作波段受限。

未来关于二维材料极化激元在增强红外光谱技术中的研究可以从以下方面进一步探索;

1) 不同类型极化激元之间的杂化可以进一步丰富极化激元物理特性,为纳米尺度下的电磁场调控带来更多维度。例如将具有等离激元特性的石墨烯与具有声子极化激元特性的氮化硼进行堆叠,可以诱导表面等离激元和声子极化激元之间的杂化,降低衬底引起的等离激元损耗,有效提高极化激元的载流子寿命。同时,通过极化激元杂化效应可以将原本为各向同性的极化激元重构为具有各向异性的杂化激元,进一步增加器件功能,拓展其应用前景。

2) 二维材料的质量是影响其极化激元特性的关键,提升二维材料质量能够获得更低损耗、更高局域强

度的电磁谐振模式,是进一步提高红外光谱器件检测性能的重要途径。例如目前石墨烯等离激元器件使用的大面积石墨烯主要来自化学气相沉积,在石墨烯转移及加工过程中,容易引入缺陷及杂质使其载流子迁移率大幅降低,导致石墨烯等离激元器件性能下降。进一步提升及优化石墨烯的生长、转移及封装工艺流程,例如发展大面积单晶石墨烯生长转移和边缘钝化技术、发展氮化硼/石墨烯封装技术等,从而提升石墨烯的载流子迁移率,有望获得更高性能的石墨烯等离激元增强红外光谱器件。

3) 二维材料极化激元具有高度局域性、光学可谐谐性和光学各向异性,到目前为止,仅有少数二维材料(例如石墨烯、黑磷、hBN、 α -MoO₃等)的极化激元被应用于表面增强红外光谱技术。然而,也有许多二维层状材料具有相似的特性,例如过渡金属硫化物、硼烯、拓扑绝缘体等材料,开发基于这些新型二维材料的极化激元器件有望发展具有多光谱调控特性(例如光强、相位、偏振)的表面增强红外光谱技术。

4) 近场成像技术能够提取传统光学显微镜无法探测的痕量分子样品的局部极化特性,已成为研究纳米尺度分子信息的独特工具。然而,对于近场光学信号的定量解读目前还存在困难,纳米红外光谱的信噪比还需提高。因此,研究能够适应特殊场景如超真空、超低温、强磁场等极端环境的 s-SNOM 仪器,提升近场成像光学信号的信噪比以实现单分子的精准检测具有重要意义。

参 考 文 献

- [1] Liu L F, Ji M, Dong Y Y, et al. Quantitative retrieval of organic soil properties from visible near-infrared shortwave infrared (vis-NIR-SWIR) spectroscopy using fractal-based feature extraction[J]. *Remote Sensing*, 2016, 8 (12): 1035.
- [2] Yang X X, Sun Z P, Low T, et al. Nanomaterial-based plasmon-enhanced infrared spectroscopy[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(20): 1704896.
- [3] Rodrigo D, Tittel A, Ait-Bouziad N, et al. Resolving molecule-specific information in dynamic lipid membrane processes with multi-resonant infrared metasurfaces[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 2160.
- [4] Oh S H, Altug H, Jin X J, et al. Nanophotonic biosensors harnessing van der Waals materials[J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 3824.
- [5] Altug H, Oh S H, Maier S A, et al. Advances and applications of nanophotonic biosensors[J]. *Nature Nanotechnology*, 2022, 17(1): 5-16.
- [6] Wilcken R, Nishida J, Triana J F, et al. Antenna-coupled infrared nanospectroscopy of intramolecular vibrational interaction[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2023, 120(20): e2220852120.
- [7] Hartstein A, Kirtley J R, Tsang J C. Enhancement of

- the infrared absorption from molecular monolayers with thin metal overlayers[J]. *Physical Review Letters*, 1980, 45(3): 201-204.
- [8] Osawa M, Ikeda M. Surface-enhanced infrared absorption of p-nitrobenzoic acid deposited on silver island films: contributions of electromagnetic and chemical mechanisms[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1991, 95(24): 9914-9919.
- [9] 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]. *Applied Spectroscopy*, 2000, 54(3): 371-377.
- [10] Enders D, Pucci A. Surface enhanced infrared absorption of octadecanethiol on wet-chemically prepared Au nanoparticle films[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(18): 184104.
- [11] Ginn J C, Jarecki R L, Jr, Shaner E A, et al. Infrared plasmons on heavily-doped silicon[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 110(4): 043100.
- [12] Fischer M P, Schmidt C, Sakat E, et al. Optical activation of germanium plasmonic antennas in the mid-infrared[J]. *Physical Review Letters*, 2016, 117(4): 047401.
- [13] 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.
- [14] Law S, Yu L, Rosenberg A, et al. All-semiconductor plasmonic nanoantennas for infrared sensing[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(9): 4569-4574.
- [15] Law S, Adams D C, Taylor A M, et al. Mid-infrared designer metals[J]. *Optics Express*, 2012, 20(11): 12155-12165.
- [16] Law S, Liu R Y, Wasserman D. Doped semiconductors with band-edge plasma frequencies[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2014, 32(5): 052601.
- [17] 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]. *Optics Express*, 2016, 24(14): 16175-16190.
- [18] Sachet E, Shelton C T, Harris J S, et al. Dysprosium-doped cadmium oxide as a gateway material for mid-infrared plasmonics[J]. *Nature Materials*, 2015, 14(4): 414-420.
- [19] Matsui H, Ho Y L, Kanki T, et al. Mid-infrared plasmonic resonances in 2D VO₂ nanosquare arrays[J]. *Advanced Optical Materials*, 2015, 3(12): 1759-1767.
- [20] Falk A L, Chiu K C, Farmer D B, et al. Coherent plasmon and phonon-plasmon resonances in carbon nanotubes[J]. *Physical Review Letters*, 2017, 118(25): 257401.
- [21] Grigorenko A N, Polini M, Novoselov K S. Graphene plasmonics[J]. *Nature Photonics*, 2012, 6(11): 749-758.
- [22] Wu C C, Guo X D, Duan Y, et al. Ultrasensitive mid-infrared biosensing in aqueous solutions with graphene plasmons[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(27): 2110525.
- [23] 肖发俊, 赵建林. 基于矢量光场的等离激元模式调控[J]. *光学学报*, 2023, 43(16): 1623002.
Xiao F J, Zhao J L. Plasmonic mode control based on vector beams[J]. *Acta Optica Sinica*, 2023, 43(16): 1623002.
- [24] 徐光耀, 马晓飞, 盛冲, 等. 采用人工表面等离激元电极的慢光铌酸锂电光调制器[J]. *光学学报*, 2023, 43(19): 1923001.
Xu G Y, Ma X F, Sheng C, et al. Slow-light lithium niobate electro-optic modulators with spoof surface plasmon polaritons electrodes[J]. *Acta Optica Sinica*, 2023, 43(19): 1923001.
- [25] 平安, 倪海彬, 成建新, 等. 偏振响应纳米狭缝阵列制备与光学性质[J]. *光学学报*, 2022, 42(20): 2024002.
Ping A, Ni H B, Cheng J X, et al. Preparation and optical properties of polarization-dependent nano-gap array[J]. *Acta Optica Sinica*, 2022, 42(20): 2024002.
- [26] Daniel R, Odeta L, Davide J, et al. Mid-infrared plasmonic biosensing with graphene[J]. *Science*, 2015, 349(6244): 165-168.
- [27] Lyu W, Teng H C, Wu C C, et al. Anisotropic acoustic phonon polariton-enhanced infrared spectroscopy for single molecule detection[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(29): 12720-12726.
- [28] Nong J P, Wei W, Wang W, et al. Strong coherent coupling between graphene surface plasmons and anisotropic black phosphorus localized surface plasmons [J]. *Optics Express*, 2018, 26(2): 1633-1644.
- [29] Hu H, Yang X X, Guo X D, et al. Gas identification with graphene plasmons[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 1131.
- [30] Neubrech F, Huck C, Weber K, et al. Surface-enhanced infrared spectroscopy using resonant nanoantennas[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(7): 5110-5145.
- [31] Adato R, Artar A, Erramilli S, et al. Engineered absorption enhancement and induced transparency in coupled molecular and plasmonic resonator systems[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(6): 2584-2591.
- [32] Bareza N, Wajs E, Paulillo B, et al. Quantitative mid-infrared plasmonic biosensing on scalable graphene nanostructures[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2023, 10(2): 2201699.
- [33] Marini A, Silveiro I, García de Abajo F J. Molecular sensing with tunable graphene plasmons[J]. *ACS Photonics*, 2015, 2(7): 876-882.
- [34] Lee I H, Yoo D, Avouris P, et al. Graphene acoustic plasmon resonator for ultrasensitive infrared spectroscopy [J]. *Nature Nanotechnology*, 2019, 14(4): 313-319.
- [35] 马赛群, 邓奥林, 吕博赛, 等. 低维材料极化激元及其耦合特性[J]. *物理学报*, 2022, 71(12): 127104.
Ma S Q, Deng A L, Lü B S, et al. Polaritons in low-dimensional materials and their coupling characteristics [J]. *Acta Physica Sinica*, 2022, 71(12): 127104.
- [36] Caldwell J D, Vurgaftman I, Tischler J G. Probing hyperbolic polaritons[J]. *Nature Photonics*, 2015, 9(10): 638-640.
- [37] Sun Z Y, Basov D N, Fogler M M. Adiabatic

- amplification of plasmons and demons in 2D systems[J]. *Physical Review Letters*, 2016, 117(7): 076805.
- [38] Liu X Z, Galfsky T, Sun Z, et al. Strong light-matter coupling in two-dimensional atomic crystals[J]. *Nature Photonics*, 2015, 9(1): 30-34.
- [39] Oh S H, Altug H. Performance metrics and enabling technologies for nanoplasmonic biosensors[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 5263.
- [40] Nong J P, Tang L L, Lan G L, et al. Wideband tunable perfect absorption of graphene plasmons via attenuated total reflection in Otto prism configuration[J]. *Nanophotonics*, 2020, 9(3): 645-655.
- [41] Wei W, Chen N, Nong J P, et al. Graphene-assisted multilayer structure employing hybrid surface plasmon and magnetic plasmon for surface-enhanced vibrational spectroscopy[J]. *Optics Express*, 2018, 26(13): 16903-16916.
- [42] Nakashima H, Sasaki Y, Osozawa R, et al. Surface enhanced infrared absorption spectra on pulsed laser deposited silver island films[J]. *Thin Solid Films*, 2013, 536: 166-171.
- [43] Enders D, Nagao T, Pucci A, et al. Surface-enhanced ATR-IR spectroscopy with interface-grown plasmonic gold-island films near the percolation threshold[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(11): 4935-4941.
- [44] 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): 707-718.
- [45] Srajer J, Schwaighofer A, Ramer G, et al. Double-layered nanoparticle stacks for surface enhanced infrared absorption spectroscopy[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(1): 127-131.
- [46] Huck C, Neubrech F, Vogt J, et al. Surface-enhanced infrared spectroscopy using nanometer-sized gaps[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(5): 4908-4914.
- [47] Chen K, Adato R, Altug H. Dual-band perfect absorber for multispectral plasmon-enhanced infrared spectroscopy[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(9): 7998-8006.
- [48] Aouani H, Rahmani M, Šípová H, et al. Plasmonic nanoantennas for multispectral surface-enhanced spectroscopies[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(36): 18620-18626.
- [49] Rodrigo D, Tittel A, John-Herpin A, et al. Self-similar multiresonant nanoantenna arrays for sensing from near-to mid-infrared[J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(12): 4903-4911.
- [50] Zheng B, Yang X, Li J, et al. Graphene plasmon-enhanced IR biosensing for in situ detection of aqueous-phase molecules with an attenuated total reflection mode[J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(18): 10786-10794.
- [51] Chen S, Autore M, Li J, et al. Acoustic graphene plasmon nanoresonators for field-enhanced infrared molecular spectroscopy[J]. *ACS Photonics*, 2017, 4(12): 3089-3097.
- [52] Hu H, Zhai F, Hu D B, et al. Broadly tunable graphene plasmons using an ion-gel top gate with low control voltage[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(46): 19493-19500.
- [53] Srivastava T, Jha R. Black phosphorus: a new platform for gaseous sensing based on surface plasmon resonance[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2018, 30(4): 319-322.
- [54] Low T, Chaves A, Caldwell J D, et al. Polaritons in layered two-dimensional materials[J]. *Nature Materials*, 2017, 16(2): 182-194.
- [55] Dubrovkin A M, Qiang B, Salim T, et al. Resonant nanostructures for highly confined and ultra-sensitive surface phonon-polaritons[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 1863.
- [56] Caldwell J D, Glembocki O J, Francescato Y, et al. Low-loss, extreme subdiffraction photon confinement via silicon carbide localized surface phonon polariton resonators[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(8): 3690-3697.
- [57] Li N, Guo X D, Yang X X, et al. Direct observation of highly confined phonon polaritons in suspended monolayer hexagonal boron nitride[J]. *Nature Materials*, 2021, 20(1): 43-48.
- [58] Osawa M. Dynamic processes in electrochemical reactions studied by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy (SEIRAS) [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1997, 70(12): 2861-2880.
- [59] Pucci A, Neubrech F, Weber D, et al. Surface enhanced infrared spectroscopy using gold nanoantennas[J]. *Physica Status Solidi (b)*, 2010, 247(8): 2071-2074.
- [60] Neubrech F, Kolb T, Lovrincic R, et al. Resonances of individual metal nanowires in the infrared[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(25): 253104.
- [61] Neubrech F, Pucci A. Plasmonic enhancement of vibrational excitations in the infrared[J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2013, 19(3): 4600809.
- [62] Garrido Alzar C L, Martinez M A G, Nussenzveig P. Classical analog of electromagnetically induced transparency[J]. *American Journal of Physics*, 2002, 70(1): 37-41.
- [63] Yan H G, Low T, Guinea F, et al. Tunable phonon-induced transparency in bilayer graphene nanoribbons[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(8): 4581-4586.
- [64] Fano U. Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts[J]. *Physical Review*, 1961, 124(6): 1866-1878.
- [65] Liu F, Cubukcu E. Tunable omnidirectional strong light-matter interactions mediated by graphene surface plasmons[J]. *Physical Review B*, 2013, 88(11): 115439.
- [66] Ye L F, Sui K H, Zhang Y, et al. Broadband optical waveguide modulators based on strongly coupled hybrid graphene and metal nanoribbons for near-infrared applications[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(7): 3229-3239.
- [67] Liao B X, Guo X D, Hu H, et al. Ultra-compact graphene plasmonic filter integrated in a waveguide[J]. *Chinese Physics B*, 2018, 27(9): 094101.
- [68] Zhu J F, Li C W, Ou J Y, et al. Perfect light absorption in graphene by two unpatterned dielectric layers and

- potential applications[J]. Carbon, 2019, 142: 430-437.
- [69] Li Y L, Yan H G, Farmer D B, et al. Graphene plasmon enhanced vibrational sensing of surface-adsorbed layers[J]. Nano Letters, 2014, 14(3): 1573-1577.
- [70] Hu H, Yang X X, Zhai F, et al. Far-field nanoscale infrared spectroscopy of vibrational fingerprints of molecules with graphene plasmons[J]. Nature Communications, 2016, 7: 12334.
- [71] Nong J P, Wei W, Lan G L, et al. Resolved infrared spectroscopy of aqueous molecules employing tunable graphene plasmons in an Otto prism[J]. Analytical Chemistry, 2020, 92(23): 15370-15378.
- [72] Nong J P, Tang L L, Lan G L, et al. Enhanced graphene plasmonic mode energy for highly sensitive molecular fingerprint retrieval[J]. Laser & Photonics Reviews, 2021, 15(1): 2000300.
- [73] Nong J P, Tang L L, Lan G L, et al. Combined visible plasmons of Ag nanoparticles and infrared plasmons of graphene nanoribbons for high-performance surface-enhanced Raman and infrared spectroscopies[J]. Small, 2021, 17(1): 2004640.
- [74] Tang L L, Wei W, Wei X Z, et al. Mechanism of propagating graphene plasmons excitation for tunable infrared photonic devices[J]. Optics Express, 2018, 26(3): 3709-3722.
- [75] Tang L L, Nong J P, Wei W, et al. Mode energy of graphene plasmons and its role in determining the local field magnitudes[J]. Optics Express, 2018, 26(5): 6214-6221.
- [76] Lan G L, Tang L L, Dong J D, et al. Enhanced asymmetric light-plasmon coupling in graphene nanoribbons for high-efficiency transmissive infrared modulation[J]. Laser & Photonics Reviews, 2023: 2300469.
- [77] Pisarra M, Sindona A, Riccardi P, et al. Acoustic plasmons in extrinsic free-standing graphene[J]. New Journal of Physics, 2014, 16(8): 083003.
- [78] Alonso-González P, Nikitin A Y, Gao Y D, et al. Acoustic terahertz graphene plasmons revealed by photocurrent nanoscopy[J]. Nature Nanotechnology, 2017, 12(1): 31-35.
- [79] Wen C C, Chen X Q, Zhang J F, et al. Far-field excitation of acoustic graphene plasmons with a metamaterial absorber[J]. Advanced Photonics Research, 2021, 2(2): 2000066.
- [80] Epstein I, Alcaraz D, Huang Z Q, et al. Far-field excitation of single graphene plasmon cavities with ultracompressed mode volumes[J]. Science, 2020, 368(6496): 1219-1223.
- [81] Kou L Z, Chen C F, Smith S C. Phosphorene: fabrication, properties, and applications[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2015, 6(14): 2794-2805.
- [82] Han L, Wang L, Xing H Z, et al. Active tuning of midinfrared surface plasmon resonance and its hybridization in black phosphorus sheet array[J]. ACS Photonics, 2018, 5(9): 3828-3837.
- [83] Low T, Roldán R, Wang H, et al. Plasmons and screening in monolayer and multilayer black phosphorus [J]. Physical Review Letters, 2014, 113(10): 106802.
- [84] Liu Z Z, Aydin K. Localized surface plasmons in nanostructured monolayer black phosphorus[J]. Nano Letters, 2016, 16(6): 3457-3462.
- [85] Huang X, Cai Y Q, Feng X W, et al. Black phosphorus carbide as a tunable anisotropic plasmonic metasurface[J]. ACS Photonics, 2018, 5(8): 3116-3123.
- [86] Ni X Y, Wang L, Zhu J X, et al. Surface plasmons in a nanostructured black phosphorus flake[J]. Optics Letters, 2017, 42(13): 2659-2662.
- [87] Qing Y M, Ma H F, Cui T J. Strong coupling between magnetic plasmons and surface plasmons in a black phosphorus-spacer-metallic grating hybrid system[J]. Optics Letters, 2018, 43(20): 4985-4988.
- [88] Wu L M, Wang Q K, Ruan B X, et al. High-performance lossy-mode resonance sensor based on few-layer black phosphorus[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(13): 7368-7373.
- [89] 骆鹏, 韦玮, 兰桂莲, 等. 基于石墨烯/黑磷异质结构的各向异性表面等离子体共振光谱及红外传感特性(特邀)[J]. 光子学报, 2021, 50(10): 1024001.
- Luo P, Wei W, Lan G L, et al. Anisotropic surface plasmon resonance spectroscopy and infrared sensing properties employing graphene-black phosphorus heterostructure (invited) [J]. Acta Photonica Sinica, 2021, 50(10): 1024001.
- [90] Cai Y J, Xu K D, Feng N X, et al. Anisotropic infrared plasmonic broadband absorber based on graphene-black phosphorus multilayers[J]. Optics Express, 2019, 27(3): 3101-3112.
- [91] Li P N, Dolado I, Alfaro-Mozaz F J, et al. Infrared hyperbolic metasurface based on nanostructured van der Waals materials[J]. Science, 2018, 359(6378): 892-896.
- [92] Yuan Z, Chen R K, Li P N, et al. Extremely confined acoustic phonon polaritons in monolayer-hBN/metal heterostructures for strong light-matter interactions[J]. ACS Photonics, 2020, 7(9): 2610-2617.
- [93] Liu S, He R, Xue L J, et al. Single crystal growth of millimeter-sized monoisotopic hexagonal boron nitride[J]. Chemistry of Materials, 2018, 30(18): 6222-6225.
- [94] Giles A J, Dai S Y, Vurgaftman I, et al. Ultralow-loss polaritons in isotopically pure boron nitride[J]. Nature Materials, 2018, 17(2): 134-139.
- [95] Neubrech F, Huck C, Weber K, et al. Surface-enhanced infrared spectroscopy using resonant nanoantennas[J]. Chemical Reviews, 2017, 117(7): 5110-5145.
- [96] Dai S, Fei Z, Ma Q, et al. Tunable phonon polaritons in atomically thin van der Waals crystals of boron nitride[J]. Science, 2014, 343(6175): 1125-1129.
- [97] Autore M, Li P N, Dolado I, et al. Boron nitride nanoresonators for phonon-enhanced molecular vibrational spectroscopy at the strong coupling limit[J]. Light: Science & Applications, 2018, 7(4): 17172.
- [98] Autore M, Dolado I, Li P N, et al. Enhanced light-matter interaction in ^{10}B monoisotopic boron nitride infrared nanoresonators[J]. Advanced Optical Materials, 2021, 9(5): 2001958.

- [99] Bareza N, Paulillo B, Slipchenko T M, et al. Phonon-enhanced mid-infrared CO₂ gas sensing using boron nitride nanoresonators[J]. ACS Photonics, 2022, 9(1): 34-42.
- [100] Zhao Y Q, Chen J C, Xue M F, et al. Ultralow-loss phonon polaritons in the isotope-enriched α -MoO₃[J]. Nano Letters, 2022, 22(24): 10208-10215.
- [101] Yang J, Tang J B, Ghasemian M B, et al. High-Q phonon-polaritons in spatially confined freestanding α -MoO₃[J]. ACS Photonics, 2022, 9(3): 905-913.
- [102] Ma W L, Alonso-González P, Li S J, et al. In-plane anisotropic and ultra-low-loss polaritons in a natural van der Waals crystal[J]. Nature, 2018, 562(7728): 557-562.
- [103] 隋超, 刘悦, 周胜. 基于 α -MoO₃光栅型吸收控制超表面[J]. 应用物理, 2021(9): 373-379.
Sui C, Liu Y, Zhou S. Grating-type controllable absorption metasurfaces based on α -MoO₃[J]. Applied Physics, 2021(9): 373-379.
- [104] Pian C, Sang T, Li S, et al. Selective excitation of hyperbolic phonon polaritons-induced broadband absorption via α -MoO₃ square pyramid arrays[J]. Discover Nano, 2023, 18(1): 41.
- [105] Schwartz J J, Le S T, Krylyuk S, et al. Substrate-mediated hyperbolic phonon polaritons in MoO₃[J]. Nanophotonics, 2021, 10(5): 1517-1527.
- [106] Yadav A, Varshney S K, Lahiri B. Hybridized phonon polaritons assisted broad range SEIRA-based multimolecular sensing[J]. IEEE Sensors Journal, 2023, 23(18): 21812-21820.
- [107] Nong J P, Feng F, Gan J, et al. Active modulation of graphene near-infrared electroabsorption employing borophene plasmons in a wide waveband[J]. Advanced Optical Materials, 2022, 10(6): 2102131.
- [108] Luo P, Wei W, Lan G L, et al. Dynamical manipulation of a dual-polarization plasmon-induced transparency employing an anisotropic graphene-black phosphorus heterostructure[J]. Optics Express, 2021, 29(19): 29690-29703.
- [109] Yang X 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]. Advanced Materials, 2016, 28(15): 2931-2938.
- [110] Stauber T, Gómez-Santos G, Brey L. Spin-charge separation of plasmonic excitations in thin topological insulators[J]. Physical Review B, 2013, 88(20): 205427.
- [111] Stauber T, Gómez-Santos G, Brey L. Plasmonics in topological insulators: spin-charge separation, the influence of the inversion layer, and phonon-plasmon coupling[J]. ACS Photonics, 2017, 4(12): 2978-2988.
- [112] Stauber T. Plasmonics in Dirac systems: from graphene to topological insulators[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2014, 26(12): 123201.
- [113] Hofmann J, Das Sarma S. Surface plasmon polaritons in topological weyl semimetals[J]. Physical Review B, 2016, 93(24): 241402.
- [114] Politano A, Chiarello G, Ghosh B, et al. 3D Dirac plasmons in the type-II Dirac semimetal PtTe₂[J]. Physical Review Letters, 2018, 121(8): 086804.
- [115] Chiarello G, Hofmann J, Li Z L, et al. Tunable surface plasmons in weyl semimetals TaAs and NbAs[J]. Physical Review B, 2019, 99(12): 121401.
- [116] Wang C, Sun Y Y, Huang S Y, et al. Tunable plasmons in large-area WTe₂ thin films[J]. Physical Review Applied, 2021, 15(1): 014010.
- [117] Tan C, Yue Z J, Dai Z G, et al. Nanograting-assisted generation of surface plasmon polaritons in Weyl semimetal WTe₂[J]. Optical Materials, 2018, 86: 421-423.
- [118] Nascimento V B, de Carvalho V E, Paniago R, et al. XPS and EELS study of the bismuth selenide[J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1999, 104(1/2/3): 99-107.
- [119] Di Pietro P, Ortolani M, Limaj O, et al. Observation of Dirac plasmons in a topological insulator[J]. Nature Nanotechnology, 2013, 8(8): 556-560.
- [120] Autore M, D'Apuzzo F, Di Gaspare A, et al. Plasmon-phonon interactions in topological insulator microrings[J]. Advanced Optical Materials, 2015, 3(9): 1257-1263.
- [121] Wu H H, Liu X C, Cai Y P, et al. Near-field radiative heat transfer modulated by nontrivial topological surface states[J]. Materials Today Physics, 2022, 27: 100825.
- [122] Liu J X, Park S, Nowak D, et al. Near-field characterization of graphene plasmons by photo-induced force microscopy[J]. Laser & Photonics Reviews, 2018, 12(8): 1800040.
- [123] Yang Z B, Tang D Y, Hu J, et al. Near-field nanoscopic terahertz imaging of single proteins[J]. Small, 2021, 17(3): 2005814.
- [124] Li P, Dolado I, Alfaro-Mozaz F J, et al. Optical nanoimaging of hyperbolic surface polaritons at the edges of van der waals materials[J]. Nano Letters, 2017, 17(1): 228-235.
- [125] Elbanna A, Jiang H, Fu Q D, et al. 2D material infrared photonics and plasmonics[J]. ACS Nano, 2023, 17(5): 4134-4179.
- [126] Hu D B, Dai Q. Near-field optical characterization of low-dimensional nanomaterials[J]. Chinese Science Bulletin, 2018, 63(35): 3747-3759.
- [127] Li P N, Wang T, Böckmann H, et al. Graphene-enhanced infrared near-field microscopy[J]. Nano Letters, 2014, 14(8): 4400-4405.
- [128] Bylinkin A, Schnell M, Autore M, et al. Real-space observation of vibrational strong coupling between propagating phonon polaritons and organic molecules[J]. Nature Photonics, 2021, 15(3): 197-202.