

引用格式: LUO Peng, WEI Wei, LAN Guilian, 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

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共振光谱及红外传感特性(特邀)[J]. 光子学报, 2021, 50(10): 1024001

基于石墨烯/黑磷异质结构的各向异性表面等离子共振光谱及红外传感特性(特邀)

骆鹏¹, 韦玮^{1,2}, 兰桂莲¹, 陈溶¹, 张晓健¹, 农金鹏¹, 刘艳³, 韩根全³

(1 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 重庆大学 资源与安全学院 煤矿灾害动力学与控制国家重点实验室, 重庆 400044)

(3 西安电子科技大学 微电子学院 宽带隙半导体技术国家重点学科实验室, 西安 710071)

摘要: 针对单层黑磷表面等离子器件存在吸光效率低的难题, 提出了一种基于石墨烯/黑磷异质结构的各向异性表面等离子器件, 系统研究了其共振光谱及红外传感特性。所设计的石墨烯/黑磷异质结构和非对称类法珀腔结构能够有效提高器件的吸光效率, 通过优化器件中谐振腔的厚度将器件在 x 和 y 偏振方向上的吸光效率提高至 95.54% 和 97.44%。此外, 通过改变入射光的偏振方向动态调控器件的共振波长, 实现了对 8 nm 厚聚环氧乙烷分子 $\nu(\text{COC})_s$ 和 $\nu(\text{CH}_2)_a$ 振动模式的选择性探测, 其最高增强倍数分别为 88 和 155。该各向异性表面等离子器件具有工作波段可调谐、增强倍数高等优点, 在痕量物质分析中具有广阔的应用前景。

关键词: 表面等离子元; 偏振选择型器件; 各向异性光学材料; 红外光谱; 光学传感器; 石墨烯; 黑磷

中图分类号: O433.4

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20215010.1024001

Anisotropic Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Infrared Sensing Properties Employing Graphene-Black Phosphorus Heterostructure (Invited)

LUO Peng¹, WEI Wei^{1,2}, LAN Guilian¹, CHEN Rong¹, ZHANG Xiaojian¹,

NONG Jinpeng¹, LIU Yan³, HAN Genquan³

(1 Key Laboratory of Optoelectronic Technology & Systems, Ministry of Education of China, College of Optoelectronic Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

(2 State Key Laboratory for the Coal Mine Disaster Dynamics and Controls, School of Resources and Safety Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

(3 State Key Discipline Laboratory of Wide Band Gap Semiconductor Technology, School of Microelectronics, Xidian University, Xi'an 710071, China)

Abstract: The surface plasmon device based on single-layer black phosphorous exhibits low light absorption. To address this issue, an anisotropic graphene-black phosphorus heterostructure plasmonic

基金项目: 国家自然科学基金(No. 61875025), 重庆市杰出青年基金(No. cstc2020jcyj-jqX0015), 重庆英才计划(No. CQYC201905010), 重庆市自然科学基金创新研究群体科学基金项目(No. cstc2020jcyj-exttX0005)

第一作者: 骆鹏(1993—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为红外光谱传感技术。Email: 20133055@cqu.edu.cn

导师(通讯作者): 韦玮(1982—), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为红外探测器件及传感系统、智能传感技术、光电仪器。Email: wei@cqu.edu.cn

收稿日期: 2021-07-21; 录用日期: 2021-08-27

<http://www.photon.ac.cn>

resonator is proposed, and the resonance spectrum and infrared sensing characteristic are studied. The designed graphene-black phosphorus heterostructure and asymmetric Fabry-Perot-like structure can improve the excitation efficiency of surface plasmons. It is found that the absorption of the proposed device can reach to 95.54% and 97.44% along x - and y -directions, respectively, by optimizing the thickness of dielectric layer of optical resonator. In addition, by changing the polarization direction of incident light to dynamically adjust the resonant wavelength, the maximum enhancement factor of 88 and 155 can be achieved for detecting $\nu(\text{COC})_s$ and $\nu(\text{CH}_2)_a$ modes of polyethylene oxide molecular film with the thickness of 8 nm. The proposed anisotropic device with waveband tunable, high enhancement factor is expected to have the great potential applications in the detection of trace level samples.

Key words: Surface plasmons; Polarization-selective devices; Anisotropic optical materials; infrared Spectroscopy; Optical sensing and sensors; Graphene; Black phosphorus

OCIS Codes: 240.6680; 240.5440; 160.1190; 300.6340; 280.4788

0 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($<10\text{ nm}$)尺寸失配,红外光波与分子相互作用极其微弱,使得传统红外光谱技术存在检测灵敏度较低的难题,极大限制了其在痕量分子检测中的应用^[3-4]。基于表面等离激元效应发展起来的表面增强红外吸收光谱(Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy, SEIRAS)技术能够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重要途径。近年来,基于各种金属纳米结构的表面等离激元(Surface Plasmon Polariton, SPP)器件(天线阵列结构^[5-6],三角形阵列结构^[7]和圆孔阵列结构^[8-9]等)被广泛应用到表面增强红外光谱技术中。通过设计器件的几何结构参数激发金属表面等离激元谐振模式,使其与分子振动模式匹配,从而增强特定分子的振动模式信号。然而,金属表面等离激元在红外波段存在本征损耗大、电磁场局域能力差^[10-11]等问题,导致基于金属表面等离激元的SEIRAS增强倍数较低。而且,金属表面等离激元存在共振波长难以动态调谐的难题。

新型二维材料(例如石墨烯和黑磷)具有优异的光学特性,能够在红外波段支持表面等离激元的传播,引起了研究人员的极大关注^[12-13]。相比于金属表面等离激元,石墨烯表面等离激元具有电磁场局域能力强,共振波长电学可调谐等优点,在SEIRAS中得到了广泛应用^[14-18]。黑磷作为另一种新兴二维层状纳米材料,因其本征损耗低、载流子迁移率高和生物兼容性好等显著优势,迅速发展成为微纳光学、生命科学等交叉领域的研究热点^[19]。特别是,黑磷具有褶皱蜂窝状的六方晶格结构,其沿扶手椅方向和锯齿形方向的面内有效电子质量相差一个数量级,表现出面内各向异性的光学特性^[20-21],从而支持各向异性表面等离激元的传播^[22]。这种各向异性表面等离激元特性为共振波长动态调谐提供了额外的自由度^[23-24],为实现宽波段表面增强红外光谱技术提供了一个新的思路。然而,单层黑磷表面等离激元器件吸光效率低,难以实现对痕量分子红外吸收光谱的高灵敏度检测。

本文提出了一种基于石墨烯/黑磷异质结构的各向异性表面等离激元器件,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,从而实现对8 nm厚聚环氧乙烷(Polyethylene Oxide, PEO)分子振动模式的探测。首先基于时域有限差分法建立了传感器的物理模型,研究了金纳米光栅结构参数对各向异性表面等离激元特性的影响;然后研究了石墨烯/黑磷异质结构与金反射层之间的谐振腔介质层厚度对吸光效率的调制作用,通过优化谐振腔的厚度提高了器件的吸光效率;最后将该器件应用于痕量分子的振动模式信号探测,通过改变入射光的偏振方向动态调谐器件的共振波长,拓宽器件的工作波段,实现对PEO分子 $\nu(\text{COC})_s$ 和 $\nu(\text{CH}_2)_a$ 振动模式的选择性探测,并评估器件的增强倍数。

1 结构和模型

提出的基于石墨烯/黑磷异质结构的表面等离激元器件结构示意图如图1(a)所示,其结构从上至下分别为待测分子、石墨烯/黑磷异质结构、 CaF_2 介质层、金光栅阵列、谐振腔介质层、金反射层及衬底。光波入

射到器件上会被金光栅调制不同衍射级次的光波,当衍射光波波矢与等离激元面内波矢匹配时,在石墨烯/黑磷异质结构上激发出高度局域的表面等离激元谐振。该高度局域的电磁谐振模式能够有效提高入射光波与分子之间的相互作用,从而增强分子的振动模式信号。

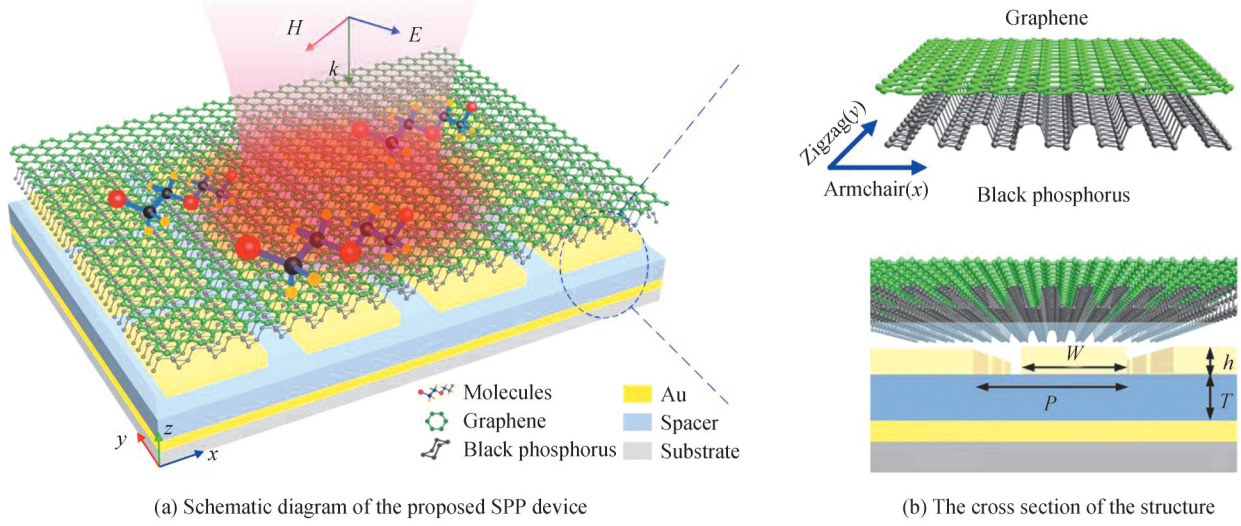


图1 基于石墨烯/黑磷异质结构的表面等离激元传感器结构示意图

Fig.1 The schematic diagram of graphene-black phosphorus (G-BP) heterostructure SPP sensor

利用时域有限差分仿真分析软件FDTD Solutions,建立石墨烯/黑磷异质结构表面等离激元器件的物理模型,对其共振光谱及红外传感特性进行分析。器件中金光栅阵列沿 x 偏振方向周期为 $P_x=250$ nm,宽度为 $W_x=125$ nm,沿 y 偏振方向为 $P_y=250$ nm, $W_y=125$ nm,金光栅厚度为 $h=30$ nm,谐振腔介质层厚度为 $T=1.5$ μm ,金属反射层厚度为 $D=500$ nm。沿 x 与 y 方向采用周期性边界条件,沿 z 方向采用完美匹配层边界条件。仿真区域中采用非均匀网格,网格尺寸在石墨烯/黑磷异质结构中设置为最小(0.1 nm),沿着石墨烯/黑磷异质结构向外逐渐增大。在红外波段,单层石墨烯的表面电导率主要由带内跃迁决定,可以用Drude模型描述^[16],即

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

式中, ω 为入射光的角频率, $e=1.602\ 189\ 2 \times 10^{-19}$ C为单位电荷, E_F 为石墨烯费米能级, $\hbar=1.054\ 572\ 66 \times 10^{-34}$ J·s为约化普朗克常量, $\tau=5 \times 10^{-13}$ s为电子弛豫时间。入射光波的电场矢量分别沿 x 方向(扶手椅方向,armchair)和 y 方向(Z字形方向,Zigzag)时,单层黑磷的各向异性电导率 σ_{jj} 可以由Drude模型得到^[20]

$$\sigma_{jj}(\omega) = \frac{iD_j}{\pi(\omega + i\eta/\hbar)}, D_j = \pi e^2 \frac{n}{m_j} \quad (2)$$

式中, $j=x$ 或 y 对应入射光偏振方向, D_j 为Drude weight, $\eta=10$ meV为弛豫速率, $n=1.9 \times 10^{13}$ cm^{-2} 为载流子掺杂浓度; $m_x \approx 0.15m_0$, $m_y \approx 0.7m_0$ 为沿 x 方向和 y 方向的电子质量,其中 $m_0=9.109\ 38 \times 10^{-31}$ kg为电子静止质量。

金属中的电子可视为自由移动的理想电子气体,忽略金属中电子的振荡阻尼,金属的相对介电常数可表示为 $\epsilon_m(\omega)=1-\omega_p^2/(\omega^2+i\omega\gamma_m)$,其中 $\omega_p=1.32 \times 10^{16}$ rad/s, $\gamma_m=1.2 \times 10^{14}$ rad/s^[25]。分子薄膜的介电常数可用Drude-Lorentz模型描述^[25]

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_{k=1}^K \frac{e^2 N_k / (\epsilon_0 m_0)}{\omega_k^2 - \omega^2 - i\gamma_k \omega} \quad (3)$$

式中, ϵ_∞ 为分子高频介电常数, N_k 为分子体积密度, ω_k 为分子共振频率, γ_k 为分子阻尼。介质层的非色散折射率设置为 $n=1.45$ 。

通过对比分析无谐振腔条件下单层石墨烯、单层黑磷、石墨烯/黑磷异质结构三种SPP器件的吸收光谱图,研究了石墨烯/黑磷异质结构SPP器件的各向异性表面等离激元特性,如图2所示。其中,金光栅的结构

参数均设置为 $P_x=P_y=250$ nm, $W_x=W_y=125$ nm。从图 2(a)中可以看出,由于石墨烯具有面内各向同性的光学特性,导致该器件在 x 和 y 两个偏振方向上具有相同的光谱响应,吸收峰的中心波长位于 9.25 μm ,吸光效率为 24.22% 。从图 2(b)中可以看出,由于黑磷面内各向异性的光学特性,其在 x 方向和 y 方向产生表面等离子激元吸收峰的中心波长分别为 12.00 μm 和 25.96 μm ,但是其吸光效率相对较弱,仅分别为 9.83% 和 4.39% 。为此,结合石墨烯和黑磷两种二维材料的优势,设计了基于石墨烯/黑磷异质结构的 SPP 器件,其吸收光谱图如图 2(c)所示。从图中可以看出,该器件在 x 和 y 方向都激发了较强的各向异性表面等离子激元共振,吸收峰的中心波长分别位于 8.92 μm 和 11.81 μm ,吸光效率分别为 18.24% 和 23.57% ,相对于黑磷 SPP 器件的吸光效率分别提高了 1.9 倍和 5.4 倍。此外,由于黑磷沿 x 方向的电子质量小于沿 y 方向的电子质量,导致石墨烯/黑磷异质结构 SPP 器件沿 x 方向的共振波长 (8.92 μm) 小于沿 y 方向的共振波长 (11.81 μm)。结果表明,基于石墨烯/黑磷异质结构的 SPP 器件能够激发各向异性表面等离子激元,并在两个偏振方向的吸光效率均高于单层黑磷 SPP 器件。

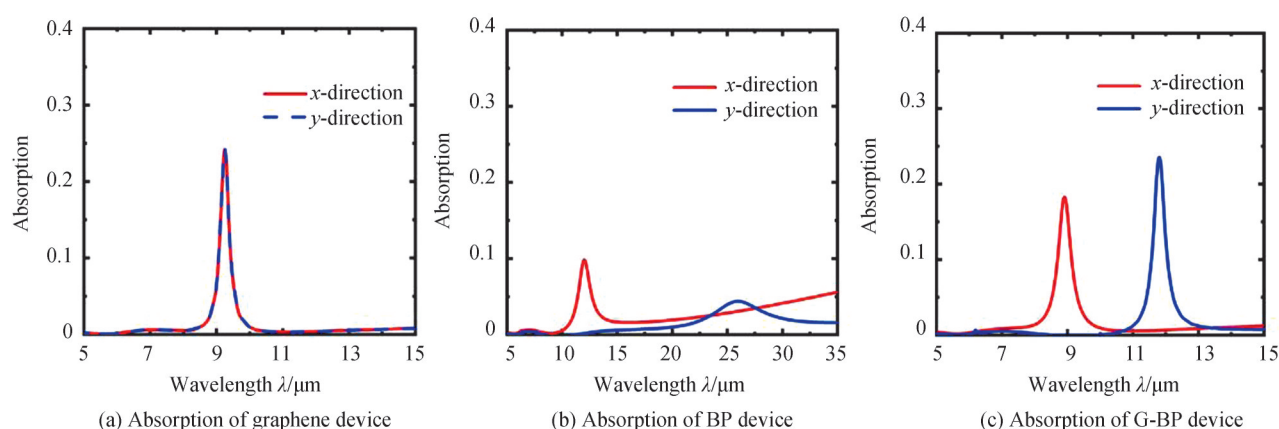
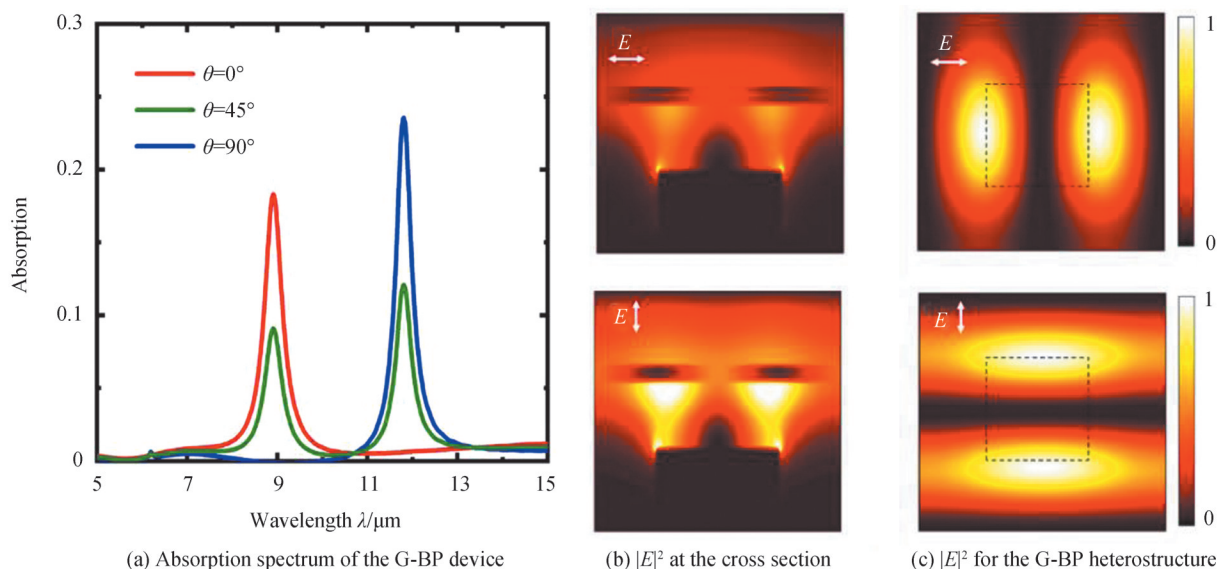


图 2 不同材料 SPP 器件的吸收光谱
Fig.2 The absorption of SPP device with different materials

2 结果和讨论

2.1 石墨烯/黑磷异质结构的各向异性表面等离子激元特性

首先研究了无金属反射层情况下石墨烯/黑磷异质结构 SPP 器件的各向异性表面等离子激元特性,仿真得到器件的吸收光谱图及对应共振波长处的电场分布如图 3 所示。从图 3(a)中可以观察到,当入射光偏振角 $\theta=0^\circ$ 时,器件在 8.92 μm 处的吸光效率为 18.24% 。当偏振角增加至 45° 时,器件在 8.92 μm 处的吸光效率



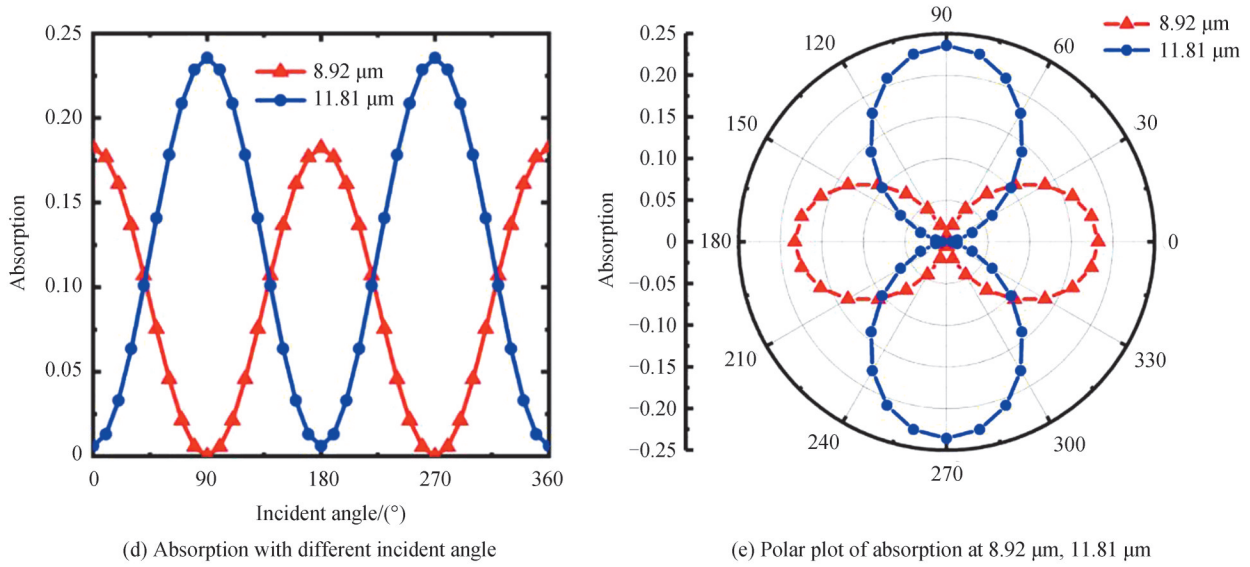


图3 石墨烯/黑磷异质结构表面等离子元器件吸收光谱及共振波长处电场
Fig.3 The absorption of G-BP SPP sensor and the field distributions at resonance wavelengths

下降至9.09%,并在11.81 μm处出现共振峰,其吸光效率为12.09%。当偏振角 $\theta=90^\circ$ 时,器件在8.92 μm处共振峰消失,仅在11.81 μm处出现共振峰,其吸光效率为23.57%。为了探究表面等离子元共振峰的形成机理,分析了器件表面等离子元谐振模式的电场能量空间分布。器件横截面的电场能量分布如图3(b)所示。从图中可以看出,电场能量被高度局域在金光栅和石墨烯/黑磷异质结构附近,这是由金光栅与异质结构近场耦合作用引起。此外,沿y偏振方向的电场能量高于x偏振方向,导致y偏振方向共振峰吸收率更高。石墨烯/黑磷异质结构表面的电场能量分布如图3(c)所示。其电场能量被高度局域在金光栅脊(黑色虚线)上方对应的石墨烯/黑磷异质结构表面。这种高度局域电场能够显著增强光与吸附在异质结构表面的分子之间的相互作用,从而增强分子振动模式信号强度。

通过改变入射光偏振角度,探究了器件在8.92 μm和11.81 μm处吸光效率的变化规律如图3(d)和(e)所示。当 θ 从 0° 增加至 90° 时,器件在8.92 μm处吸光效率呈下降趋势,在 90° 时达到最小值0.25%,在11.81 μm处吸光效率呈上升趋势,在 90° 时达到最大值23.57%。当 θ 继续增加至 180° ,器件在8.92 μm处的吸光效率从0.25%增加至18.24%,在11.81 μm处的吸光效率从23.57%下降至0.62%。器件的吸光效率随入射光偏振角呈周期性变化,调制周期为 180° 。

进一步分析了金光栅结构参数(线宽和周期)对器件表面等离子元效应的影响规律。固定金光栅周期 $P=250$ nm,仿真得到不同线宽 W 条件下器件的吸收光谱图如图4(a)和(c)所示。对于x偏振方向,当金光栅线宽从60 nm增加到240 nm时,器件共振波长满足关系式 $\lambda \propto \sqrt{\bar{\epsilon}P}$ ^[26-27],其中,将光栅和介质层等效为一层均匀介质层, $\bar{\epsilon}$ 为均匀介质层等效介电常数, P 为光栅周期。 $\bar{\epsilon}$ 随线宽增加而增加,因而器件共振波长从8.23 μm红移至9.14 μm。此外,器件的吸光效率主要由一级衍射级次光波的强度决定^[26],一级衍射级次光波的强度随线宽增加先增加后减小,因而器件吸光效率随线宽增加呈现先增加后减小的趋势,其在 $W=220$ nm时达到最高(28.65%)。对于y偏振方向,当金光栅线宽从60 nm增加到240 nm时,器件共振波长从10.92 μm红移至12.11 μm,同时吸光效率呈现先增加后减小的趋势,在 $W=220$ nm时达到最高(34.37%)。固定金光栅线宽 $W=125$ nm,仿真得到不同周期条件下器件的吸收光谱图如图4(b)和(d)所示。对于x偏振方向,当金光栅周期从250 nm增加至500 nm时,器件共振波长满足关系式 $\lambda \propto \sqrt{\bar{\epsilon}P}$,因而共振波长从8.92 μm红移至12.64 μm。同时,一级衍射级次光波的强度随周期增加而减小,因而器件吸光效率从18.24%减小至10.28%。对于y偏振方向,当金光栅周期从250 nm增加至500 nm时,共振波长从11.81 μm红移至16.73 μm,同时,器件吸光效率从23.57%减小至13.54%。结果表明,通过调整金光栅的结构参数可以有效地对器件的共振波长和吸光效率进行调制。

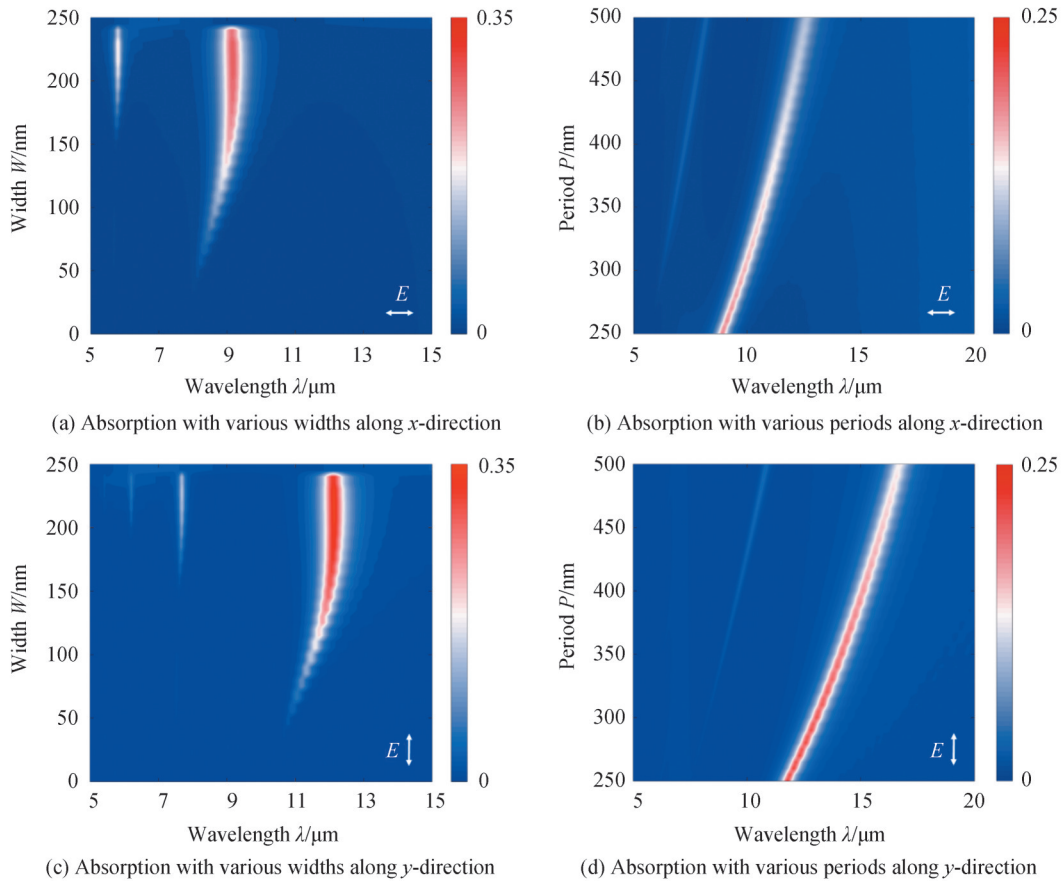
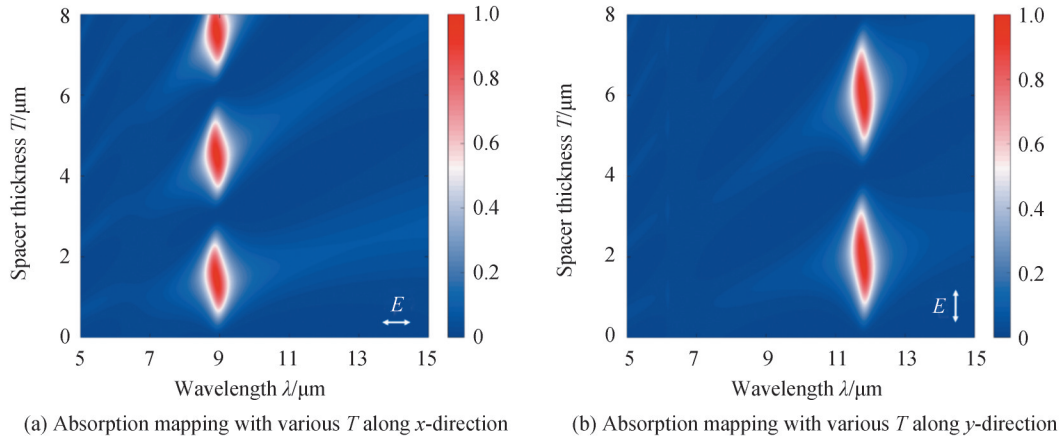


图4 光栅线宽和周期对石墨烯/黑磷异质结构器件吸收光谱的影响

Fig.4 The absorption spectra of G-BP device with various grating widths and periods

2.2 谐振腔对各向异性吸收的调制作用

表面增强红外光谱技术的增强倍数 EF_{SEIRA} 与入射光功率 P_{in} 和吸收率 A 有关, 在入射光功率 P_{in} 不变的条件下, 提高系统的吸收率 A 能够有效提高表面增强红外光谱技术的增强倍数 EF_{SEIRA} ^[16]。从图 3(a) 中可以看到, 器件沿 x 和 y 偏振方向的最大吸收率仅为 18.24% 和 23.57%。因此, 进一步设计了非对称类法珀腔结构, 利用类法珀腔效应增强器件吸光效率, 以增强表面等离激元模式能量, 从而提高器件对分子表面等离激元增强红外光谱的增强倍数。为了提高器件在两个极化方向上的吸光效率, 进一步研究了谐振腔腔长(介质层厚度) T 对器件吸光效率的调制作用。固定金光栅的周期和线宽为 $P_x = P_y = 250 \text{ nm}$, $W_x = W_y = 125 \text{ nm}$, 仿真分析了器件在 x 和 y 偏振条件下吸光效率随介质层厚度变化的趋势, 分别如图 5(a) 和 (b) 所示。由图可知, 器件共振波长沿 x 和 y 方向分别位于 $8.92 \mu\text{m}$ 和 $11.81 \mu\text{m}$, 几乎不随介质层厚度变化, 而器件吸光效率随



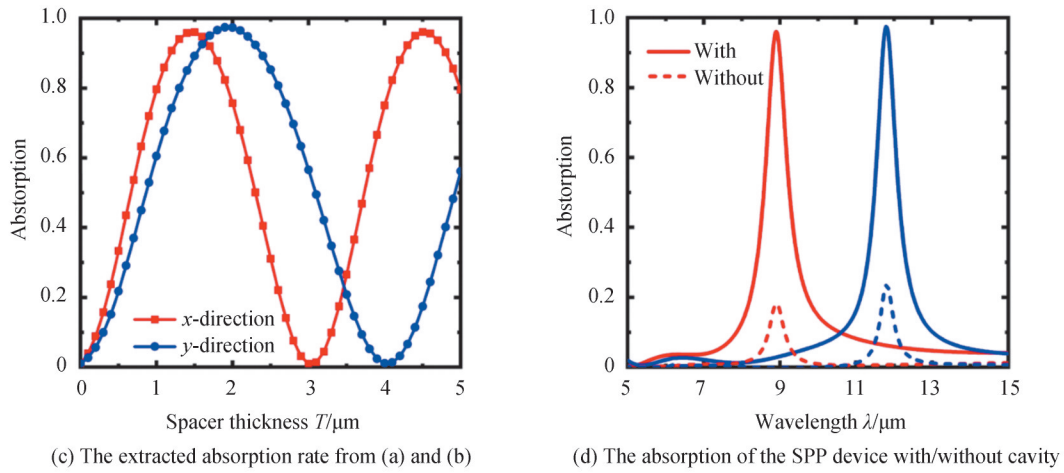
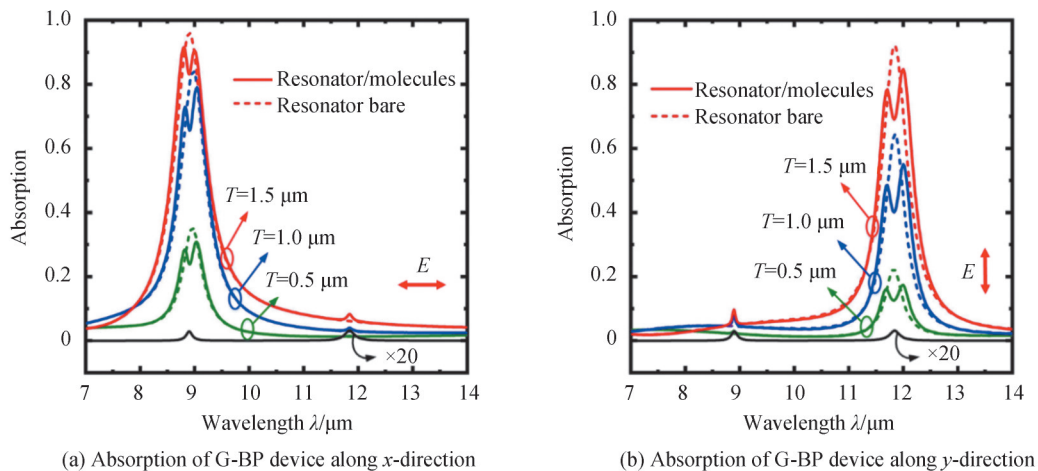


图5 谐振腔厚度对石墨烯/黑磷异质结构器件吸收光谱的影响
Fig.5 The absorption spectra of G-BP device with various spacer thickness

着介质层厚度的变化呈现周期性变化。器件吸光效率的调制周期 T 与共振波长 λ 之间的关系可表示为 $T = \frac{\lambda}{2n}$, 其中 n 为介质层折射率。通过该式计算得到,沿 x 和 y 偏振方向器件吸收率变化周期分别为 $3.08 \mu\text{m}$ 和 $4.07 \mu\text{m}$, 与图 5(a) 和 (b) 仿真结果一致,表明该调制作用是由非对称法布里-珀罗谐振腔引起的^[25]。进一步提取器件在共振波长处吸光效率随介质层厚度变化的曲线,如图 5(c) 所示。由于石墨烯/黑磷异质结构的各向异性表面等离子元特性,在 x 和 y 偏振方向下,器件在介质层厚度分别为 $T=1.54 \mu\text{m}$ 和 $T=2.04 \mu\text{m}$ 时吸光效率最高。图 5(d) 对比了有(实线)和无(虚线)反射层条件下器件的吸收光谱。从图中可以看出,器件在 x 和 y 偏振方向下的最高吸光效率分别为 95.54% 和 97.44% , 相对于无谐振腔增强器件提高了 5.26 和 4.13 倍。结果表明,器件吸光效率随介质层厚度的变化呈现周期性变化,通过设计合适的介质层厚度可以有效增强器件的吸光效率。

2.3 各向异性黑磷表面等离子元传感器的 SEIRAS 性能

为了评估器件的 SEIRAS 性能,以 8 nm 厚的 PEO 分子薄膜为探测对象,对 PEO 分子薄膜中的两种典型振动模式 $\nu(\text{COC})_s$ 和 $\nu(\text{CH}_2)_a$ 进行探测。其中, $\nu(\text{COC})_s$ 代表 COC 官能团的对称伸缩振动模式,振动频率位于 1123 cm^{-1} , $\nu(\text{CH}_2)_a$ 代表 CH_2 官能团的不对称摇摆振动模式,振动频率位于 844 cm^{-1} ^[28]。该分子的介电常数可由式(3)进行描述,其参数设定为 $\omega_{\text{COC}}=1123 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{\text{CH}_2}=844 \text{ cm}^{-1}$, $N_{\text{COC}}=N_{\text{CH}_2}=5 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$, $\gamma_{\text{COC}}=4.0 \times 10^{12} \text{ rad/s}$, $\gamma_{\text{CH}_2}=3.2 \times 10^{12} \text{ rad/s}$ 。仿真得到厚度为 8 nm 的 PEO 分子薄膜本征红外吸收光谱如图 6(a) 和 (b) 中黑色曲线所示。从图中可以看出,由于入射光波长比分子薄膜的吸收截面大 3 个数量级,光波与分子薄膜相互作用较弱,导致分子薄膜在 $8.90 \mu\text{m}$ (1123 cm^{-1}) 和 $11.85 \mu\text{m}$ (844 cm^{-1}) 处的本征吸收率极低,分别仅为



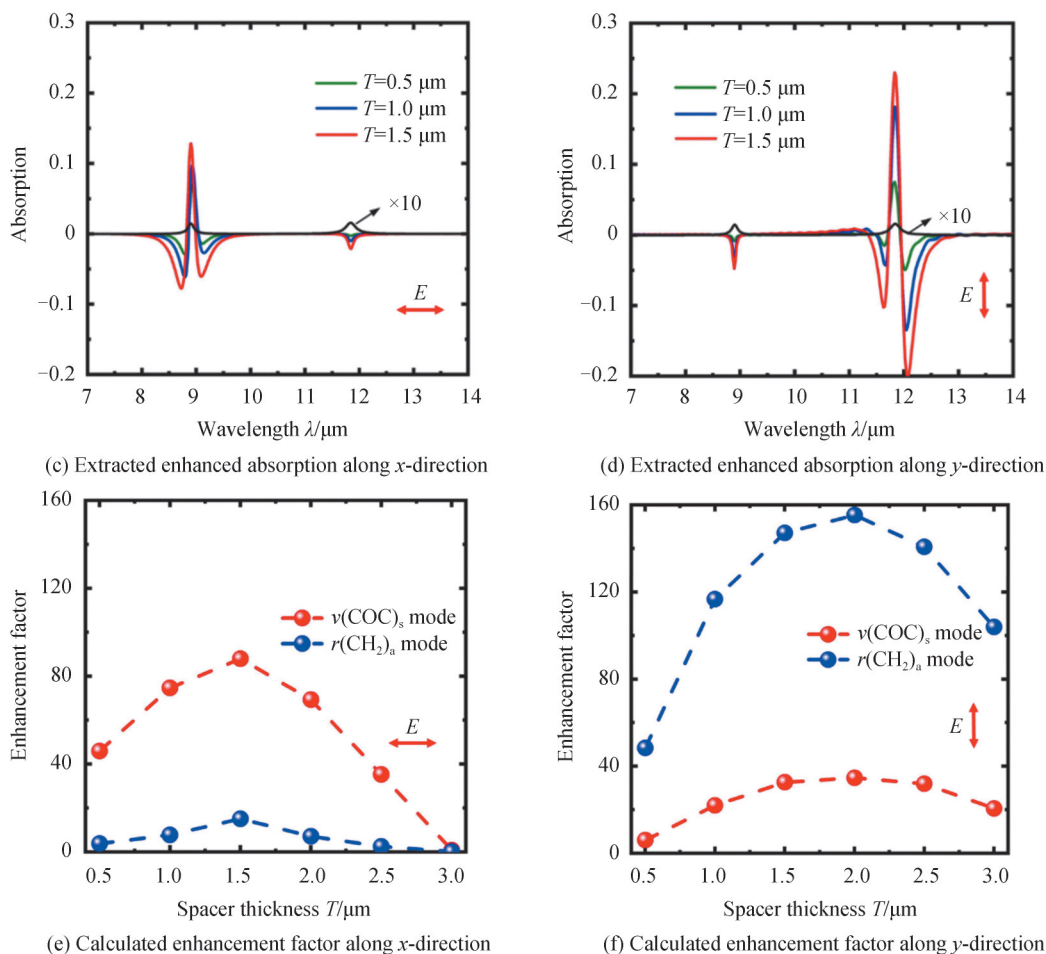


图6 覆盖8 nm厚PEO分子薄膜前(虚线)和后(实线)的SPP器件吸收光谱

Fig.6 Absorption spectra of the SPP device covered with (dashed lines) and without (solid lines) 8 nm-thick PEO molecular

0.146%和0.156%。

仿真得到不同介质层厚度条件下覆盖分子薄膜前后器件沿 x 和 y 偏振方向的吸收光谱,如图6(a)和(b)所示。覆盖PEO分子薄膜后,异质结构表面等离激元谐振模式与分子振动模式耦合,在吸收光谱上产生凹陷峰,其频率对应PEO分子的振动频率。当入射光沿 x 方向入射时,器件的共振波长位于 $8.92 \mu\text{m}$ (1121 cm^{-1}), $\nu(\text{COC})_s$ 模式振动频率与石墨烯/黑磷异质结构表面等离激元共振频率接近,使得该振动模式信号得到显著增强;当入射光沿 y 方向入射时,器件的共振波长由 $8.92 \mu\text{m}$ 红移至 $11.81 \mu\text{m}$ (847 cm^{-1}), $\nu(\text{COC})_s$ 模式振动频率与表面等离激元共振频率的差值增大,表面等离激元谐振模式与分子振动模式之间耦合作用减小,导致其振动模式信号减弱。而对于 $r(\text{CH}_2)_a$ 振动模式,当入射光沿 x 方向入射时,其振动频率与表面等离激元共振频率的差值较大,振动模式信号较弱;当入射光沿 y 方向入射时, $r(\text{CH}_2)_a$ 模式振动频率与表面等离激元共振频率接近,其振动模式信号显著增加。因此,器件共振频率与分子振动频率的差值越小,分子的振动模式信号越强。

将覆盖分子薄膜前后器件的吸收光谱作差得到PEO分子的振动模式信号,如图6(c)和(d)所示。从图中可以观察到,振动模式信号随器件吸光效率增加而增加。对于 x 偏振方向,当介质层厚度从 $0.5 \mu\text{m}$ 增加至 $1.5 \mu\text{m}$ 时,器件吸光效率从35.18%提升至94.93%, $\nu(\text{COC})_s$ 模式的振动信号从6.70%增加至12.84%。对于 y 偏振方向,当介质层厚度从 $0.5 \mu\text{m}$ 增加至 $1.5 \mu\text{m}$ 时,器件吸光效率从22.27%提升至92.06%, $r(\text{CH}_2)_a$ 模式的振动信号从7.55%增加至22.95%。因此,提高器件吸光效率能够有效增强分子振动模式信号强度。

为了优化器件的SEIRA性能,仿真得到不同介质层厚度条件下器件沿 x 和 y 偏振方向时分子振动模式信号的增强倍数,如图6(e)和(f)所示。表面增强红外吸收光谱技术的增强倍数可由公式 $EF_{\text{SEIRA}} = I_{\text{SEIRA}}/I_0$ [14] 计算得到,其中, I_{SEIRA} 为表面等离激元增强的分子振动模式信号强度, I_0 为未增强的分子振动模式信号强度。

由图可知,当介质层厚度从 $0.5\ \mu\text{m}$ 增加至 $3.0\ \mu\text{m}$ 时,器件沿 x 和 y 偏振方向的增强倍数均呈现出现增大后减小的趋势。在 x 偏振方向条件下,当 $T=1.5\ \mu\text{m}$ 时, $\nu(\text{COC})_s$ 振动模式信号的增强倍数最高(88倍);在 y 偏振方向条件下,当 $T=2.0\ \mu\text{m}$ 时, $\nu(\text{CH}_2)_a$ 振动模式信号的增强倍数最高(155倍)。因此,通过优化介质层的厚度,能够有效提高 $\nu(\text{COC})_s$ 振动模式信号和 $\nu(\text{CH}_2)_a$ 振动模式信号的增强倍数。研究表明,通过改变入射光偏振方向能够动态调控器件共振频率,当器件共振频率与分子振动频率的差值较小时,表面等离子共振模式与分子振动模式的相消干涉耦合作用可以有效增强分子的振动模式信号,从而实现了对分子振动模式的选择性探测。

3 结论

本文提出了一种基于石墨烯/黑磷异质结构的各向异性表面等离子激元器件,该器件由石墨烯/黑磷异质结构、 CaF_2 介质层、金光栅阵列、谐振腔介质层和金反射层组成。通过设计石墨烯/黑磷异质结构和非对称类法珀腔结构显著增强了器件的吸光效率,提高了表面等离子激元的模式能量,从而提高了器件对分子振动模式信号的增强倍数。仿真结果表明,该器件能够激发具有高度局域特性的各向异性表面等离子激元。通过调节法珀腔腔长,在 x 和 y 偏振方向下分别实现了高达95.54%和97.44%的吸光效率,相对于无法珀腔增强的SPP器件提高了5.26和4.13倍。通过改变入射光的偏振方向动态调控器件的共振波长,实现了对8 nm厚PEO分子 $\nu(\text{COC})_s$ 和 $\nu(\text{CH}_2)_a$ 振动模式的选择性探测,其最高增强倍数分别为88和155。本文提出的各向异性表面等离子激元器件为宽波段表面增强红外吸收光谱技术提供了一个新的思路。

参考文献

- [1] LIU L, JI M, DONG 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, SUN Z, LOW T, et al. Nanomaterial-based plasmon-enhanced infrared spectroscopy[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(20): 1704896.
- [3] NONG J, WEI W, LAN G, et al. Resolved infrared spectroscopy of aqueous molecules employing tunable graphene plasmons in an otto prism[J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92(23): 15370-15378.
- [4] OH S H, ALTUG H, JIN X, et al. Nanophotonic biosensors harnessing van der Waals materials [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 3824.
- [5] RODRIGO D, TITTL 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(1): 2160.
- [6] JOHN-HERPIN A, KAVUNGAL D, MUCKE LVON, et al. Infrared metasurface augmented by deep learning for monitoring dynamics between all major classes of biomolecules[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(14): 2006054.
- [7] WALLACE G Q, TABATABAEI M, HOU R, et al. Superimposed arrays of nanoprisms for multispectral molecular plasmonics[J]. *ACS Photonics*, 2016, 3(9): 1723-1732.
- [8] PRAKASH G, SRIVASTAVA R K, GUPTA S N, et al. Plasmon-induced efficient hot carrier generation in graphene on gold ultrathin film with periodic array of holes: Ultrafast pump-probe spectroscopy[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2019, 151(23): 234712.
- [9] GARG V, KAMALIYA B, MOTE R G, et al. Enhanced light-matter interactions in size tunable graphene-gold nanomesh [J]. *MRS Communications*, 2019, 10(1): 135-140.
- [10] LU Mengjia, WANG Yueke, YAO Zhifei, et al. Graphene surface plasmon anderson localization based on one-dimensional random Si gratings[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2019, 48(4): 424001.
陆梦佳,王跃科,姚志飞,等.基于一维随机硅光栅的石墨烯表面等离子体安德森局域[J].*光子学报*,2019,48(4): 0424001.
- [11] DENG Xuesong, FANG Ming, REN Xingang, et al. Ultra-sensitive bio-sensor based on trapped mode all-dielectric metasurface coating with graphene layer [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2019, 48(12): 1248005.
邓学松,方明,任信钢,等.基于陷模的全介质石墨烯超表面在超敏生物检测中的应用[J].*光子学报*,2019,48(12): 1248005.
- [12] NOVOSELOV K S, FAL'KO V I, COLOMBO L, et al. A roadmap for graphene [J]. *Nature*, 2012, 490(7419): 192-200.
- [13] ZHOU R, ULLAH K, YANG S, et al. Recent advances in graphene and black phosphorus nonlinear plasmonics [J]. *Nanophotonics*, 2020, 9(7): 1695-1715.
- [14] HU H, YANG X, GUO X, et al. Gas identification with graphene plasmons[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1131.

-
- [15] 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.
- [16] NONG J, TANG L, LAN G, et al. Enhanced graphene plasmonic mode energy for highly sensitive molecular fingerprint retrieval[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2020, 15(1): 2000300.
- [17] NONG J, TANG L, LAN G, et al. Wideband tunable perfect absorption of graphene plasmons via attenuated total reflection in Otto prism configuration[J]. *Nanophotonics*, 2020, 9(3): 645-655.
- [18] NONG J, TANG L, LAN G, 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*, 2020, 17(1): 2004640.
- [19] HUANG Y, LIU X, LIU Y, et al. Nanostructured multiple-layer black phosphorus photodetector based on localized surface plasmon resonance[J]. *Optical Materials Express*, 2019, 9(2): 739-750.
- [20] MA T, HUANG Q, HE H, et al. All-dielectric metamaterial analogue of electromagnetically induced transparency and its sensing application in terahertz range[J]. *Optics Express*, 2019, 27(12): 16624-16634.
- [21] LIU C, LI H, XU H, et al. Slow light effect based on tunable plasmon-induced transparency of monolayer black phosphorus[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2019, 52(40): 405203.
- [22] HUANG Y, LIU Y, SHAO Y, et al. Actively tunable fano resonance based on a bowtie-shaped black phosphorus terahertz sensor[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(6): 1442.
- [23] HONG Q, XIONG F, XU W, et al. Towards high performance hybrid two-dimensional material plasmonic devices: strong and highly anisotropic plasmonic resonances in nanostructured graphene-black phosphorus bilayer [J]. *Optics Express*, 2018, 26(17): 22528-22535.
- [24] NONG J, 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.
- [25] GUO X, HU H, LIAO B, et al. Perfect-absorption graphene metamaterials for surface-enhanced molecular fingerprint spectroscopy[J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(18): 184004.
- [26] WEI W, NONG J, TANG L, et al. Coupling of graphene plasmonics modes induced by near-field perturbation at terahertz frequencies[J]. *Plasmonics*, 2015, 11(4): 1109-1118.
- [27] WEI W, NONG J, ZHU Y, et al. Cavity-enhanced continuous graphene plasmonic resonator for infrared sensing[J]. *Optics Communications*, 2017, 395: 147-153.
- [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.