

二维黑磷对太赫兹波调控特性的理论研究*

宋克超¹⁾ 霍帅楠¹⁾ 涂冬明¹⁾ 侯新富¹⁾ 吴晓静²⁾ 王明伟^{1)†}

1) (南开大学电子信息与光学工程学院, 天津 300350)

2) (南开大学附属人民医院, 生物医学与纳米光子学实验室, 天津 300121)

(2020年1月15日收到; 2020年5月5日收到修改稿)

根据 Drude 模型在理论上计算了太赫兹 (THz) 波段二维黑磷 (2D BP) 在扶手椅方向 (X) 和锯齿方向 (Y) 上电导率随频率的色散及吸收. 发现 2D BP 在 X 和 Y 两个方向上电导率不同, 从而导致了其介电常数的不同, 进而可以对不同偏振方向的 THz 波起到不同的调制作用. 利用 2D BP 对 THz 波具有偏振依赖的特性, 设计了 2D BP-SiO₂ 三明治周期结构, 通过三维电磁场仿真软件 CST Microwave Studio 计算了这种结构对 THz 波的调控特性, 研究发现, 这种结构对不同偏振方向入射的 THz 波有不同的吸收; 改变结构中底层 SiO₂ 层的厚度, 结构的吸收率也发生了相应的变化. 基于此, 研究提出了这种结构对偏振平行于 2D BP 扶手椅方向和锯齿方向的 THz 脉冲有最大吸收率差时的底层 SiO₂ 层厚度. 结果表明这种结构可以用于设计新型结构紧凑的 THz 吸收器和偏振器.

关键词: 黑磷, 偏振, 太赫兹**PACS:** 42.50.Wk, 42.25.Ja, 42.15.-i**DOI:** 10.7498/aps.69.20200105

1 引言

黑磷 (black phosphorus, BP) 是具有正交结构且反应活性最低的磷同素异形体, 其晶格是一个相互链接的六元环^[1], 图 1 所示为单层 BP 的结构示意图, X 方向被称为扶手椅方向, Y 方向被称为锯齿方向^[2]. 块状黑磷于 1914 年被首次成功合成^[3], 在随后的几十年中, BP 研究取得了一定进展, 研究内容包括结构^[4,5]、输运、光学^[6-10]、声子、电学性能^[11,12]、超导性能、以及在电池电极中的应用^[13]等. 然而, 由于 BP 亲水性很强, 易被空气中的水分腐蚀, 而且在可见光和水汽条件下会发生光化反应, 多层 BP 的反应速率随层数减少而递增^[14], 这使得一百余年来, BP 并没有获得半导体工业界的青睐, 也没有引起光电领域的普遍关注^[15].

随着石墨烯等二维材料制备技术的发展, BP 因具有二维层状薄膜结构与生俱来的材料特性被人们所认识, 并引起了物理、化学、半导体、材料甚至光电领域科学家的广泛关注^[5]. 与石墨烯和过

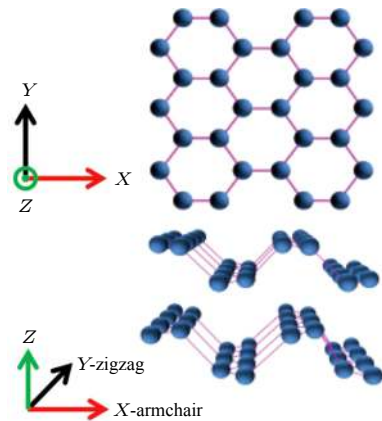


图 1 单层 BP 结构示意图

Fig. 1. Schematic diagram of single-layer BP structure.

* 国家自然科学基金 (批准号: 11574159)、强场激光物理国家重点实验室开放基金 (中国科学院上海光学精密机械研究所) 和南开大学中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 63191108) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wangmingwei@nankai.edu.cn

渡金属硫化物 (transition metal dichalcogenides, TMDs) 类似, BP 具有层状结构, 但其层状结构为独特的单层褶皱蜂巢结构^[16]. 虽然石墨烯由于无质量的狄拉克费米子的诱导具有极高载流子迁移率, 但因为其带隙为零, 导致电流通断比很低. TMDs 虽然具有足够的直接带隙 (0.4—2.3 eV) 和极高的电流通断比, 但其载流子迁移率却很低. BP 介于石墨烯和 TMDs 之间, 既具有足够高的载流子迁移率又有很高的电流通断比, 而且 BP 的直接电子带隙依赖于其厚度, 在 0.3 eV (块状 BP) 到接近 2 eV (单层 BP) 的范围之间变化. 因此有望在纳米光电子学领域成为不同于石墨烯和 TMDs 的新型二维材料^[13].

近年来, 二维材料是科学界的研究热点, 特别是刚刚掀起研究热潮的二维黑磷 (two-dimensional black phosphorus, 2D BP) 材料. 对于 2D BP 的研究, 大部分研究集中在可见光到红外波段. 最近虽然有一些学者已经开始在太赫兹 (terahertz, THz) 波段研究二维 BP, 但是这些研究都是关于 2D BP 作为新型 THz 探测器的尝试, 本文在理论上创新性地研究了 2D BP 作为 THz 功能器件的可能性.

2 太赫兹波段二维黑磷响应特性的理论模型及数值计算分析

等离子波可以仅沿电介质和金属之间的界面激发, 这与金属和入射电磁波相互作用的响应相关. 在很宽的频率范围内, 金属的介电特性可以用 Drude 模型描述, 该模型假定金属为自由电子气:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma}, \quad (1)$$

其中 ω_p 代表金属的等离子体频率, ω 代表入射电磁波的频率, γ 是碰撞频率, 典型的等离子体频率 ω_p 与可见光的频率 (10^{15} — 10^{16} Hz) 相当. 在 Drude 模型中, 不考虑电子之间的相互作用. 响应施加电磁场振荡的电子通过碰撞频率 $\gamma = 1/\tau$ 与核碰撞而衰减, τ 被称为自由电子的平均碰撞时间. 在室温下, τ 的典型值约为 10^{-14} s, 对应于 $r \approx 10^{14}$ Hz.

当频率达到中红外之后, 金属中的自由电子与太赫兹波相互耦合, 形成等离子体共振, 在金属表面附近来回振动, 形成电导率. 2D BP 的电导率可近似用 Drude 模型描述^[17]:

$$\sigma_{jj}(\omega) = \frac{iD_{jj}}{\pi(\omega + i\eta/\hbar)}, \quad D_{jj} = \pi e^2 \frac{n}{m_{jj}}, \quad (2)$$

其中 D_{jj} 代表 j 方向上 Drude 质量, $j = X, Y$, 分别对应 2D BP 的扶手椅方向和锯齿方向, 如图 1 所示; $\sigma_{jj}(\omega)$ 为 2D BP 的面内电导率; $i = \sqrt{-1}$; e 为电子电量, $e = 1.602 \times 10^{-19}$ C, $\hbar = h/(2\pi)$, h 为 Planck 常数, m_{jj} 为哈密顿模型中 Γ 点附近的面内有效电荷质量, 其计算公式为^[18]

$$m_X = \frac{\hbar^2}{2\gamma^2/\Delta + \eta_c}, \quad m_Y = \frac{\hbar^2}{2v_c}, \quad (3)$$

其中 Δ 为 2D BP 的带隙宽度, 对于单层 BP, $\Delta = 2$ eV; 两层 BP, $\Delta = 1.3$ eV; 三层 BP, $\Delta = 1.07$ eV; 当层数大于 10 时, Δ 接近块状 BP 的带隙宽度, $\Delta \approx 0.3$ eV; γ 描述了价带和导带之间的有效耦合^[17], 对于单层 BP, $\gamma = 4\pi/a$ V·m, 这里 π/a 是单层 BP 在 X 方向的第一布里渊区宽度, $a \approx 0.223$ nm; η_c 和 v_c 与 BP 中导带的有效电子质量有关, $\eta_c = \hbar^2/(1.4m_0)$, m_0 为电子的静止质量, $m_0 = 9.10938 \times 10^{-31}$ kg. 将这些参数代入 (3) 式, 可以得到单层 BP 在 Y 方向有效电子质量为 X 方向的近 5 倍, 即 $m_X \approx 0.15m_0$, $m_Y \approx 0.7m_0$. 对于二维材料, 其介电函数的表达式为

$$\varepsilon_{jj} = \varepsilon_{\pi} + \frac{i\sigma_{jj}}{\varepsilon_0\omega d}, \quad (4)$$

其中 ε_{jj} 为 2D 材料在 j 方向的介电常数, ε_{π} 为相对介电常数, 对于 2D BP, $\varepsilon_{\pi} = 5.76$ ^[17], 是真空介电常数, $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ F/m, d 是 2D BP 的厚度.

Rodin 等^[19] 的理论表明, 2D BP 具有可调的直接带隙, 在垂直其层面方向的单向应力作用下可以从半导体转变为 2D 金属, 进而具备在 THz 波的激发下产生表面等离激元的条件. Low 等^[17] 的理论表明, 由于 BP 独特的蜂窝式层状结构, 其表面等离激元在不同方向上具有高度的各项异性, 在 $j = X, Y$ 方向上等离激元色散公式为

$$\omega_{\text{pi},jj} = \sqrt{\left(\frac{D_{jj}}{2\pi\varepsilon_0\kappa}\right)q}, \quad (5)$$

其中 κ 为两种半无限介质的有效相对介电常数. 2D BP 的等离激元在不同方向色散不同, 这是由于有效电子质量的各向异性造成的, 沿 2D BP 的 X 方向的等离激元共振频率比沿 Y 方向更高^[17].

根据 (2) 式, 在理论上计算 THz 波段 2D

BP 在 X 和 Y 两个正交方向上电导率随频率的色散. 为了观察不同电子掺杂浓度下 2D BP 的电导率在两个方向的变化规律, 取 3 组不同的值, 分别是 $n = 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $n = 5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $n = 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, 假定 2D BP 的厚度 $d = 1 \text{ nm}$, 另外选择参数 $\eta = 10 \text{ meV}$. 图 2 是理论计算的不同电子掺杂的 2D BP 在 0.1—6.0 THz 之间的电导率色散曲线. 由 (4) 式可以看出, 2D BP 电导率的虚部对应介电常数的实部, 代表对电磁波的色散; 电导率的实部对应介电常数的虚部, 代表对电磁波的衰减和损耗. 从图 2 可以看到, 实部电导率随频率的增加逐渐减小, X 方向的实部电导率是 Y 方向的 1.5 倍以上, 表明了 2D BP 在 X 方向的吸收大于 Y 方向的吸收; 虚部电导率随频率的增加表现为先增加再减小, 在 2 THz 左右达到最大值, X 方向的虚部电导率大于 Y 方向的. 另外, 电子掺杂浓度越高 2D BP 的电导率越大, 从图 2 可以看到 X 方向电导率对电子掺杂浓度表现得更加敏感.

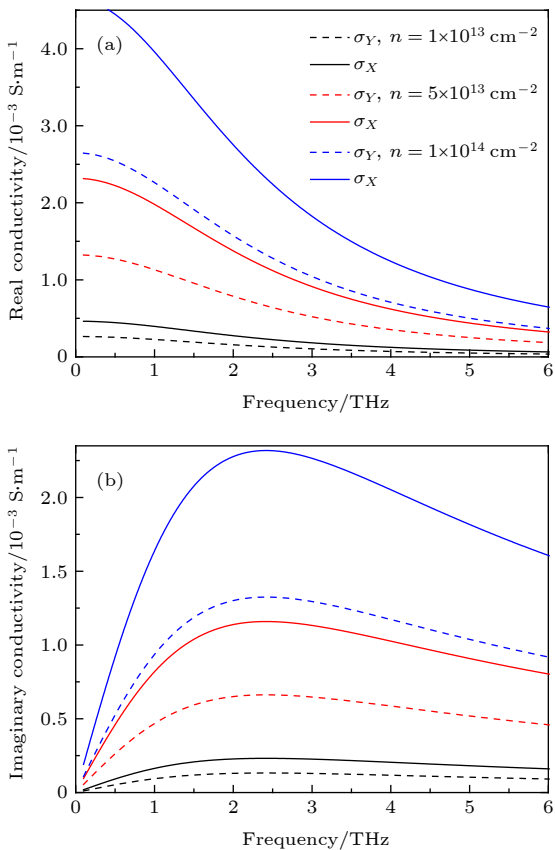


图 2 2D BP 的电导率色散曲线 (a) 电导率的实部; (b) 电导率的虚部

Fig. 2. Conductivity dispersion curve for two-dimensional BP: (a) The real part of the conductivity; (b) the imaginary part of the conductivity.

将电导率的实部和虚部代入 (3) 式, 发现 2D BP 实部介电常数随频率的增加而增加, 表现为正色散, X 方向的色散小于 Y 方向的色散 (X, Y 方向如图 1 所示); 虚部介电常数随频率的增加而减小, X 方向的吸收大于 Y 方向的吸收. 通过计算, 得出 X 方向的实部介电常数在频率小于 132.2 THz 时为负数, Y 方向的介电常数在频率小于 99.95 THz 时为负数. 2D BP 在 X 和 Y 两个方向电导率的不同导致了其介电常数的不同, 进而可以对不同偏振方向的光起到不同的调制作用.

3 模型设计

基于 2D BP 的偏振依赖特性, 本文在理论上设计了一种 2D BP-SiO₂ 三明治周期结构, 如图 3 所示, 并使用三维电场仿真软件 CST Microwave Studio 模拟该结构对 THz 波的调控.

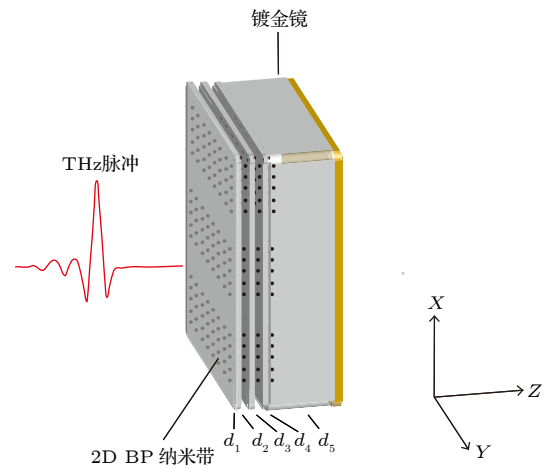


图 3 2D BP-SiO₂ 三明治周期结构示意图

Fig. 3. Schematic diagram of 2D BP-SiO₂ sandwich structure.

在 CST 中建好结构模型后需要设定结构中各材料的参数, 结构由四层厚度相同的 2D BP, 五层 SiO₂ 和一层镀金镜组成, BP 和 SiO₂ 交替排列, 2D BP 的厚度为 1 nm, 周期为 250 nm, 宽度和长度都为 215 nm, 扶手椅方向平行于结构的 X 方向, 锯齿方向平行于结构的 Y 方向, 如图 1 所示, $d_1 = 20 \text{ nm}$, $d_2 = d_3 = d_4 = 0.5 \mu\text{m}$. SiO₂ 在 THz 波段的介电参数利用 MiraNaftaly [17] 文章中的数据. 为了简化计算模型, 取 SiO₂ 的折射率为 1.96, 且忽略其色散. 在计算这种结构对 THz 波的吸收时, 通过改变底层 SiO₂ 的厚度 d_5 调节结构对 THz 波的吸收, 以找出最大吸收时底层 SiO₂ 的厚度. 仿真计

算中, THz 脉冲沿结构的 Z 方向正入射, 厚度 d_5 取五组不同参数, 分别为 6.5, 7.5, 8.5, 9.5 和 10.5 μm , 每组厚度参数下, 分别计算入射 THz 脉冲的偏振方向沿 X 和 Y 两种情况下的吸收曲线, 如图 4 所示. 很显然, 该结构具有很强的偏振依赖性, 对偏振方向平行 X 轴的 THz 脉冲有很大的吸收. 可以发现, 随着底层 SiO_2 厚度的增加, 这种结构对两种不同偏振方向的 THz 脉冲表现出不同的变化趋势吸收率, 当 THz 脉冲的偏振方向平行 X 轴时, 吸收率先增加后减小, 在 $d_5 = 9.5 \mu\text{m}$ 时, 吸收率在 3.86 THz 附近达到 93%; 当 THz 脉冲的偏振方向平行 Y 轴时, 吸收率逐渐增加, 而且吸收峰有明显的红移. 为了得出这种结构的底层 SiO_2 在多大厚度下对两种不同偏振方向的 TH 脉冲有最大的吸收率差, 进一步将不同底层厚度下两个偏

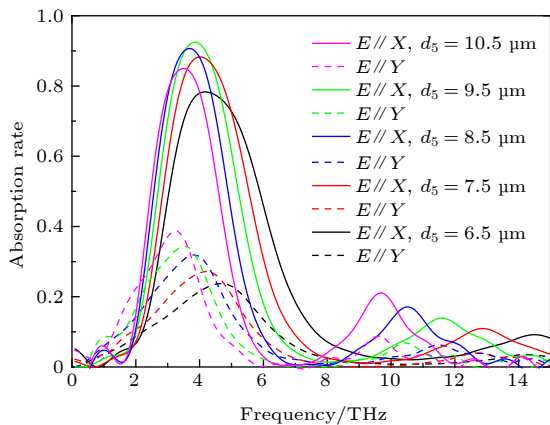


图 4 在不同厚度的底层 SiO_2 下, 2D BP- SiO_2 三明治周期结构的吸收率

Fig. 4. Absorptivity of a 2D BP- SiO_2 sandwich periodic structure with different thicknesses of the underlying SiO_2 .

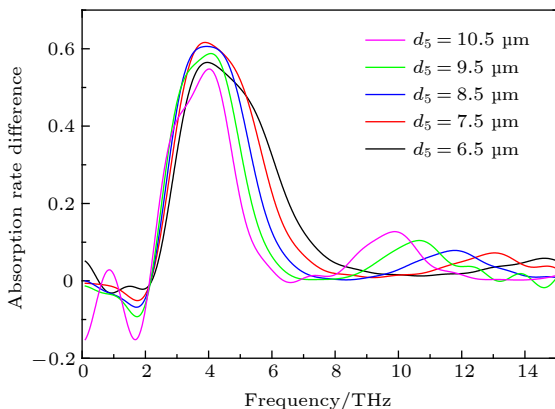


图 5 在不同厚度的底层 SiO_2 下, 2D BP- SiO_2 三明治周期结构在 X 和 Y 两个方向的吸收率差随频率的变化

Fig. 5. Absorption rate difference of 2D BP- SiO_2 sandwich periodic structure in two directions of X and Y under different thicknesses of SiO_2 .

振方向的吸收率相减, 得到如图 5 所示的结果. 可以看到当厚度 $d_5 = 7.5 \mu\text{m}$ 时, 这种结构对沿 X 和 Y 方向偏振的 THz 脉冲有最大的吸收率差, 而且这条吸收率差曲线的峰覆盖了最宽的 THz 频段. 因此, 这种结构可以用来设计偏振依赖型 THz 吸收器, 也可以设计结构紧凑的新型 THz 偏振器.

4 结 论

本文的设计基于 2D BP- SiO_2 三明治周期结构, 结果发现这种结构对两种不同偏振方向的 THz 脉冲表现出不同的变化趋势吸收率, 仿真结果表明, 通过改变结构中底层的 SiO_2 厚度, 可以改变结构的吸收率, 并找到了吸收率最大时的底层厚度. 理论研究结果表明, 这种结构可以用来设计偏振依赖型 THz 吸收器, 也可以设计结构紧凑的新型 THz 偏振器, 但是这种结构对 THz 波的偏振调控特性有限, 还有很大的提升空间, 因此一方面需要进一步在理论设计并优化 2D BP 人工特异材料 THz 调控器件的性能, 另一面也需要在实验上不断尝试.

参考文献

- [1] Asahina H, Shindo K, Morita A 1982 *Phys. Soc. Jpn.* **51** 1193
- [2] Viti L, Hu J, Coquillat D, et al. 2015 *Adv. Mater.* **27** 5567
- [3] Bridgman P 1914 *JACS* **36** 1344
- [4] Li S, Zhang Y, Wen W, et al. 2019 *Biosens. Bioelectron.* **133** 223
- [5] Zhao J, Zhu J, Cao R 2019 *Nat. Commun.* **10** 4062
- [6] Bolognesi M, Brucale M, Lorenzoni A, et al. 2019 *Nat. Nanotechnol.* **11** 17252
- [7] Izquierdo N, Myers Jason C, Seaton Nicholas C A 2019 *ACS Nano* **13** 7091
- [8] Wang J, Jiang Y, Hu Z 2017 *Opt. Express* **25** 22149
- [9] Jimin K, Seung S B, Sung W J 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 226801
- [10] Liu X, Lee M A, Sungjo P 2019 *ACS Appl. Mater. Inter.* **11** 23558
- [11] Li L, Yang F, Ye G J 2016 *Nat. Nanotechnol.* **10** 593
- [12] Liu X, Wood Joshua D, Chen K 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 773
- [13] Wang H, Zhang X, Xie Y 2018 *ACS Nano* **12** 9648
- [14] Favron A, Gauffrès E, Fossard F, et al. 2015 *Nat. Mater.* **14** 826
- [15] Ling X, Wang H, Huang S, et al. 2015 *PNAS* **112** 4523
- [16] Wang X, Jones A M, Seyler K L 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 517
- [17] Low T, Roldán R, Wang H, et al. 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 106802
- [18] Naftaly M, Miles R E 2007 *Proc. IEEE* **95** 1658
- [19] Rodin A, Carvalho A, Neto A C S 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 176801

Theoretical study on the modulation characteristics of THz wave by two-dimensional black phosphorus*

Song Ke-Chao¹⁾ Huo Shuai-Nan¹⁾ Tu Dong-Ming¹⁾ Hou Xin-Fu¹⁾
Wu Xiao-Jing²⁾ Wang Ming-Wei^{1)†}

1) (*College of Electronic Information and Optical Engineering, Nankai University, Tianjing 300350, China*)

2) (*Nankai University Affiliated Hospital, Laboratory of Biomedicine and Nanophotonics, Tianjin 300121, China*)

(Received 15 January 2020; revised manuscript received 5 May 2020)

Abstract

Using the Delude model, we theoretically calculate the dispersion of conductivity with frequency in the orthogonal direction of the two-dimensional black phosphorus (2D BP) x and y direction in the THz band. We find that the conductivity in the x direction is more sensitive to the electron doping concentration. The difference between 2D BP conductivities in both directions leads to the difference in dielectric constant which in turn can modulate light in different polarization directions. Using 2D BP to polarize the THz wave, the 2D BP-SiO₂ periodic sandwich structure is designed. The three-dimensional electromagnetic field simulation software CST Microwave Studio can be used to calculate the regulation characteristics of this structure to THz wave. It is found that this structure has different polarization directions, and the incident THz wave has different absorption. By changing the thickness of the underlying SiO₂ layer in the structure it is found that the absorption rate of this structure also changes accordingly. When the polarization direction of the THz pulse is parallel to the x axis, the absorption rate first increases and then decreases. When $d_s = 9.5 \mu\text{m}$, the absorption rate reaches 93% near 3.86 THz; when the polarization direction of the THz pulse is parallel to the y axis, the absorption rate gradually increases. The absorption peak has a significant red shift.

Keywords: black phosphorus, polarization, THz

PACS: 42.50.Wk, 42.25.Ja, 42.15.-i

DOI: 10.7498/aps.69.20200105

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11574159), the Open Fund of the State Key Laboratory of High Field Laser Physics, China (Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics), and the Special Research Foundation for the Central University of Nankai University, China (Grant No. 63191108).

† Corresponding author. E-mail: wangmingwei@nankai.edu.cn