

# 石墨烯等离激元增强红外光谱\*

吴晨晨<sup>1)2)</sup> 郭相东<sup>1)2)</sup> 胡海<sup>1)2)</sup> 杨晓霞<sup>1)2)</sup>† 戴庆<sup>1)2)</sup>†

1) (中国科学院纳米科学卓越创新中心, 国家纳米科学中心, 北京 100190, 中国)

2) (材料与光电研究中心, 中国科学院大学, 北京 100049, 中国)

## 摘 要

中文摘要部分: 红外光谱能够精准反映分子振动的信息, 是表征材料成分和结构的重要手段。但是纳米尺度材料与微米尺度红外光波长之间约三个数量级的尺寸失配导致两者之间相互作用十分微弱, 无法直接进行红外光谱表征。因此如何测量获得微量纳米材料的红外光谱信息成为了近年来红外光谱领域面临的关键挑战。等离激元能够将光场压缩实现局域光场增强, 从而增强光与物质的相互作用。其中石墨烯等离激元因其具有高光场压缩、电学动态可调和低本征衰减等优点, 为表面增强红外光谱提供了重要的解决方案。本文首先从不同材料体系出发介绍了红外等离激元, 在此基础上从石墨烯的基本性质出发总结石墨烯等离激元及其在表面增强红外光谱上的优势。接下来重点介绍了石墨烯等离激元增强红外光谱的最新进展和应用, 包括单分子层生物化学探测、气体识别和折射率传感等。文章最后对石墨烯等离激元增强红外光谱的下一步发展方向和应用前景进行了展望。

**关键词:** 石墨烯, 等离激元, 表面增强光谱, 红外光谱

**PACS:** 81.05.ue, 71.36.+c, 78.30.-j, 73.20.Mf

基金:

\*国家重大科学研究计划项目 (项目编号: 2015CB932400), 国家重点研发计划 (项目编号: 2016YFA0201600); 国家自然科学基金面上基金(批准号: 11674073, 11504063, 11704085); 中国科学院前沿科学重点研究项目 (项目编号: QYZDB-SSW-SLH021), 中国科学院重点部署项目 (项目编号: ZDBS-SSW-JSC002)。中国科学院青年创新促进会和中国科学院创新交叉团队项目 (JCTD-2018-03)。

† 通讯作者. 戴庆 E-mail: daiq@nanoctr.cn 电话: 82545720

† 通讯作者. 杨晓霞 E-mail: yangxx@nanoctr.cn 电话: 82545609

## 1 引言

红外光谱 (Infrared spectroscopy) 探测分子振动和振动-转动能级跃迁的特征红外吸收, 是鉴别材料成分和结构的重要手段。红外光谱可以广泛应用于固态、液态或气态样品的快速及无损检测, 在化学、物理、生物、医学和国防安全等领域具有重要和广泛的用途<sup>[1, 2]</sup>。随着纳米科学和技术的发展, 对微量纳米材料甚至单分子成分和结构鉴定的需求日益迫切。然而中远红外光波长(4  $\mu\text{m}$  到 25  $\mu\text{m}$ )与纳米尺度物质(<10 nm)尺寸上的不匹配导致红外光与分子的相互作用非常弱, 导致传统红外光谱方法无法探测微量纳米材料的分子振动模式<sup>[3-5]</sup>。

表面等离子激元能够压缩自由空间光波长，增强光与物质的相互作用，为实现微量纳米材料的红外光谱检测提供了解决途径。表面等离子激元是导体表面自由电荷的光频集体振动，其波长远小于自由空间光波长，且在材料表面获得强度远高于自由空间光强的强局域电磁场。当分子处在该强局域电磁场时，分子的红外光谱响应将得到增强，进而提高红外光谱的检测灵敏度<sup>[3, 6, 7]</sup>。早在1980年，Hartstein等人<sup>[8]</sup>就发现吸附在Ag纳米颗粒上的对硝基苯甲酸、苯甲酸以及4-吡啶甲酸单分子膜的红外吸收都增强了20倍，由此首次提出表面增强红外吸收（Surface enhanced infrared absorption, SEIRA）这一概念。随后，研究人员不断探索提高表面增强红外光谱灵敏度的方法，包括构筑等离子激元共振结构以提高局域光场强度和匹配分子的共振吸收峰位置、探索除金属以外的其他等离子激元材料以解决金属等离子激元不能动态可调的难题等。多种表面等离子激元材料包括半导体如Si、Ge、InAs和InSb等，低维纳米材料如石墨烯和碳纳米管等，拓扑绝缘体和超导体等的中红外波段等离子激元被深入研究，并探索其在表面增强红外光谱领域的应用<sup>[3, 9-11]</sup>。在目前所有已研究的材料中，石墨烯等离子激元因其高光场压缩、动态可调和低本征损耗等优异性能在表面增强红外光谱领域表现出了重要的应用潜力，近年来推动该领域快速发展。

石墨烯是一种sp<sup>2</sup>杂化的半金属材料，具有电学动态可调的载流子浓度和高的室温载流子迁移率<sup>[12]</sup>。这些性质使其等离激元具有高光场压缩（自由空间光波长可被压缩超过100倍）、高度增强的局域电磁场（增强倍数可超过5个数量级）、动态可调的光谱响应及低的本征损耗等优异性质<sup>[13, 14]</sup>。经过近十年的发展，石墨烯等离激元的研究在理论和实验上都取得了重要成果。2007年，E. H. Hwang 通过随机相位近似理论（Random Phase Approximation, RPA）得到了石墨烯等离激元的色散关系<sup>[15]</sup>。2011年，Feng Wang课题组<sup>[16]</sup>利用石墨烯微米条带首次实验验证了石墨烯等离激元的色散关系。2012年，Koppens课题组<sup>[17]</sup>利用散射型近场光学显微镜（scattering scanning near-field optical microscopy, s-SNOM）在实空间直接观测到6H-SiC基底的石墨烯等离激元模式分布，并实现了等离激元模式的开关；同年，美国加州大学的 Basov 课题组<sup>[18]</sup>利用s-SNOM也直接得到SiO<sub>2</sub>基底的石墨烯等离激元的实空间图像。2013年，Phaedon Avouris 课题组实验上解释了石墨烯等离激元的衰减机制<sup>[19]</sup>；Atwater等人在15 nm宽的石墨烯纳米条带上观察到近100倍的红外光波长压缩比，体积压缩比约10<sup>6</sup> <sup>[2]</sup>。随后多个小组深入研究了石墨烯等离激元的性质，如衰减模式<sup>[19]</sup>、非线性效应<sup>[20]</sup>以及与声子的耦合模式<sup>[21]</sup>

等，并在此基础上进行了不同的等离激元器件设计，如等离激元波导<sup>[22]</sup>、光电探测器<sup>[23]</sup>、调制器<sup>[21]</sup>、红外传感器<sup>[24]</sup>等。

石墨烯等离激元在表面增强红外光谱领域展现出广阔的应用前景，例如生物化学传感、疾病诊断、环境安全等。近年来，石墨烯等离激元增强红外光谱领域在理论和实验上都取得了关键的研究进展，因此对石墨烯等离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意义。本文首先比较了不同红外等离激元材料的性能，介绍了石墨烯等离激元的性质和石墨烯等离激元增强红外光谱的优势。然后重点总结了近年来石墨烯等离激元增强红外光谱在分子指纹探测<sup>[25, 26]</sup>、气体识别<sup>[27]</sup>、分子振动模式识别<sup>[24]</sup>和折射率传感<sup>[28, 29]</sup>等应用上的重要进展，最后对其未来研究方向及应用前景进行了展望。

## 2 红外表面等离子激元材料

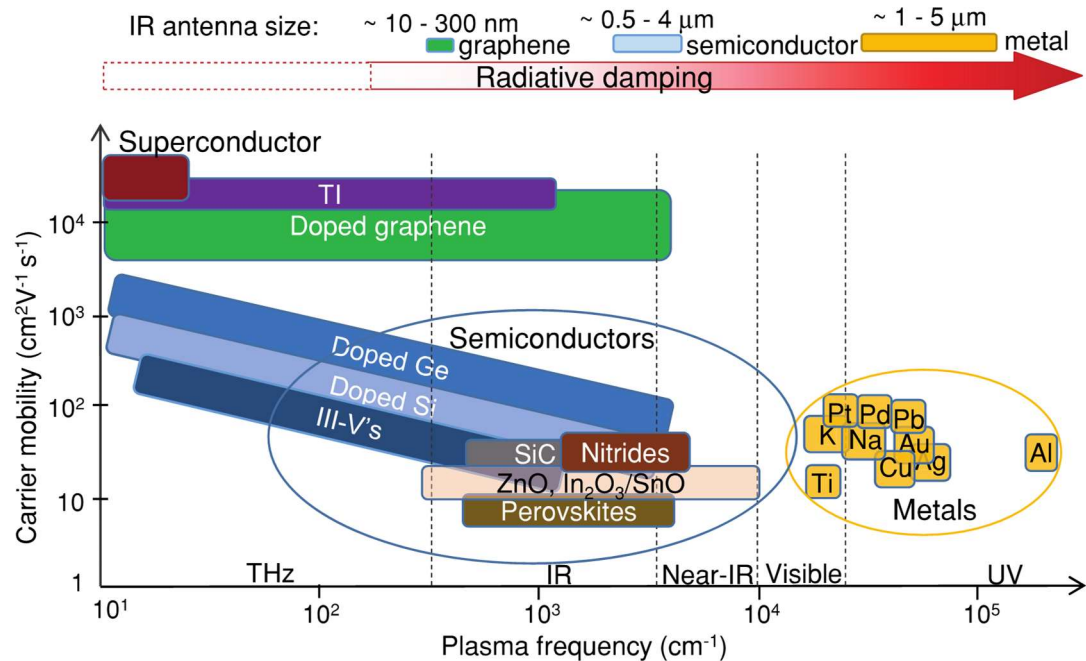


图 1 典型的表面等离子激元材料及其相应的等离子激元响应。等离子激元损耗取决于等离子体响应频段和载流子迁移率。TI: 拓扑绝缘体。图中描述了金属 (Au, Ag, Al, K, Na, Al; Pt, Pb, Pd 和 Ti), 超导体 ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ ), 石墨烯, 拓扑绝缘体 (HgTe 和  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ), 以及各种半导体 ( $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}$ , ZnO, Ge, Si, III-V 族, 和 SiC) 的载流子迁移率、等离子体响应频段。图上方给出石墨烯, 半导体和金属天线的典型尺寸, 并绘制了这些材料的等离子激元天线尺寸与辐射损耗之间的关系。摘自文献<sup>[3]</sup>。

Figure 1. Typical plasmonic materials and their corresponding plasmonic responses.

The plasmon damping largely depends on the plasma frequency and carrier mobility.

TI: topological insulator. We present parameters for metals (Au, Ag, Al, K, Na; Au, Ag, Cu, Na, Al; Pt, Pb, Pd, and Ti), a superconductor ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ ), graphene, two TIs (HgTe and  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ), and various semiconductors ( $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}$ , ZnO, Ge, Si, III–V's, and SiC). The relationship between the size of a dipole plasmon antenna made of these materials and radiative damping is schematically plotted in the upper part. Typical antenna sizes of graphene, semiconductor, and metals are indicated.

为了实现微量纳米材料的高灵敏红外光谱探测，获得高性能的红外表面等离子体材料至关重要。材料的载流子迁移率和载流子浓度决定了等离激元材料的欧姆损耗和辐射阻抗，是影响红外等离激元局域场增强的重要参数。图 1 总结和比较了目前已知的等离激元材料的性质，包括金属（Au、Ag、Al、K、Na、Al、Pt、Pb、Pd 和 Ti）、半导体（ $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}$ 、ZnO、Ge、Si、III-V 族和 SiC）、石墨烯、拓扑绝缘体（HgTe 和  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ）以及超导体（ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ ）的载流子迁移率和等离激元共振频率。红外表面等离激元材料要求其等离激元共振频率大于自由

空间光频率。但是当等离激元共振频率远大于自由空间光频率时，会导致辐射阻抗的增大。从宏观情形上看，等离激元辐射阻抗可以等效为载有交变电流的偶极子天线的辐射阻抗，图一上方绘制了石墨烯、半导体和金属天线的典型尺寸及其与辐射阻抗的关系。金偶极天线长度与自由空间光波长同量级，用半波天线的辐射来表示，具有高的辐射阻抗；而石墨烯和半导体天线长度远小于自由空间光波长，因此它们的辐射阻抗很小。但是半导体由于其载流子迁移率较低导致的本征欧姆损耗不能忽略。表 1 对红外等离激元材料的载流子迁移率、可调性、局域能力以及品质因子进行了总结与比较。

红外表面等离激元材料	载流子迁移率 $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$	可调性	局域能力 $\lambda_{\text{IR}}/\lambda_{\text{p}}$	品质因子
金属（如 Au、Ag）	$\sim 10^0\text{-}10^2$ [30]	电学不可调	$<5$ [31]	$<36$ [32]
半导体（如 Ge、ITO）	$\sim 10^0\text{-}10^3$ [33]	电学可调	$<10$ [32]	$<37$ [32]
超导体（如 FeSe）	$\sim 10^4$ [34]*	电学可调	—	—
拓扑绝缘体（如 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ）	$\sim 10^4$ [35]	电学可调	$<900$ [36, 37]	3 [37]



石墨烯	$\sim 10^3\text{-}10^5$ [32]	电学可调	$\sim 40\text{-}220$ [7, 18, 31, 32, 37]	$<130^*$ [32]
碳纳米管	$\sim 10^3\text{-}10^4$ [38]	电学可调	$\sim 100\text{-}1000$ [39]	$<26$ [39, 40]

表 1 比较红外等离激元材料：金属<sup>[41-43]</sup>、半导体<sup>[33, 44]</sup>、超导体<sup>[45-47]</sup>、拓扑绝缘体<sup>[36, 48-50]</sup>、石墨烯<sup>[17, 32, 41, 51]</sup>及碳纳米管<sup>[39, 52-54]</sup>的载流子迁移率、可调性、局域能力以及传输距离。等离激元波矢可以表示为  $q = q' + iq''$ ,  $q'$  为等离激元波矢实部,  $q''$  为等离激元波矢虚部。等离激元波长通过  $\lambda_p = 2\pi / q'$ , 局域能力:  $\lambda_{IR} / \lambda_p$ ,  $\lambda_{IR}$  为自由空间光波长, 品质因子:  $Q = q' / q''$ 。 [32]\*低温。

Table 1. Comparing carrier mobility, adjustability, confinement ratio, and propagation length of SEIRA materials (metal, semiconductor, superconductor, topological insulator, graphene, and carbon nanotube). Plasmon wave vector  $q = q' + iq''$ , the real part  $q'$  is used to define plasmon wavelength  $\lambda_p = 2\pi / q'$ , and the imagine part  $q''$  is used to define propagation length  $L_p = 1 / (2q'')$ . Confinement ratio  $= \lambda_{IR} / \lambda_p$ ,  $\lambda_{IR}$  free space wavelength, and Quality factor:  $Q = q' / q''$ .

金属等离激元最早被应用于表面增强红外光谱领域，可以追溯到 1980 年，金和银纳米颗粒被发现可以显著增强单分子膜的红外吸收<sup>[8]</sup>。随后多种金属薄膜和共振结构被设计用于实现表面增强红外光谱探测。虽然金属等离激元共振频率

主要分布在可见及紫外波段，但是通过设计不同光频天线结构，也能实现红外波段的金属等离激元共振增强。贵金属 Ag 和 Au 具有较低的光学损耗<sup>[55, 56]</sup>，是最常用的红外表面等离激元材料。然而 Ag 在空气中极易被氧化，影响了其等离激元器件的稳定性。Au 具有优异的化学稳定性，是一种高性能的红外表面等离激元材料。2008 年，Kundu 等人设计的金纳米壳结构实现了红外表面等离激元  $10^4$  的场增强因子<sup>[57]</sup>；2015 年，Brown 等人通过设计扇形金纳米天线/SiO<sub>2</sub>/金反射层结构实现了十八烷硫醇的红外增强探测，场增强因子高达  $10^5$ <sup>[58]</sup>。整体来说，金属等离激元表现出良好的红外光谱透射和反射模式的兼容性、易修饰的表面及优异的光捕获及聚焦能力等优点<sup>[59-62]</sup>。然而，金属等离激元的高欧姆损耗、难以调控、场局域能力差、制造成本高以及缺乏与互补金属氧化物半导体（Complementary Metal Oxide Semiconductor, CMOS）技术的兼容性等缺点限制了其在 SEIRA 领域的应用<sup>[3, 63]</sup>。

为了克服金属等离激元难以动态调制的瓶颈，基于半导体的红外表面等离激元得到了研究人员的关注，这是因为半导体材料不仅兼容 CMOS 工艺，还可以通过电学调控等手段实现动态可调的等离激元响应。Huang 等人研究了一种在近红外波段有等离激元响应的导电玻璃（ITO）超表面结构，并且随着栅极电压的

增加，半导体等离子激元共振频率发生蓝移<sup>[64]</sup>。动态可调的半导体等离子激元能锁定分子的振动模式，从而提高半导体等离子激元与分子振动模式的耦合效率，被广泛应用于增强红外探测。例如 Baldassarre 等人<sup>[65]</sup>通过对在 Si 上外延生长的 Ge 重掺杂（载流子浓度约为  $2.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ），实验上实现了对聚二甲基硅氧烷的红外增强探测，其场增强因子约  $10^2$ 。但是大多数半导体在重掺杂下才能实现红外等离子激元响应，而重掺杂的半导体往往具有较低的载流子迁移率，例如掺杂浓度约为  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  的导电玻璃（ITO）的载流子迁移率仅为  $13.6 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ <sup>[66]</sup>。低载流子迁移率导致半导体等离子激元高的欧姆损耗使其在 SEIRA 领域的发展遇到了挑战<sup>[66-68]</sup>。

新型材料如拓扑绝缘体和超导体的等离子激元共振频率主要分布在太赫兹及红外波段。拓扑绝缘体表面具有被拓扑保护的电子态<sup>[69, 70]</sup>，可以方便的实现等离子激元的调制，因此也吸引了研究人员的关注。2017 年，Yuan 等人利用 s-SNOM 在纳米厚度的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  薄片上直接观测到中红外波段的等离子激元响应<sup>[49]</sup>。通过改变拓扑绝缘体的化学成分以及光栅结构，利用拓扑绝缘体的表面态电学可调的性质，拓扑绝缘体等离子激元共振频率可被有效调控<sup>[50, 71, 72]</sup>。然而由于生长技术的限制，制备的拓扑绝缘体质量参差不齐且表面态极不稳定，限制了拓扑绝缘体在表

面增强红外光谱领域的发展。超导体具有超高的导电性，可以支持受温度和电学调控的低损耗的等离激元<sup>[73,74]</sup>，是潜在的红外表面等离激元材料。然而由于高频率的光子会破坏决定超导体电流运输的库珀对（Cooper pair），室温下超导体在红外波段无等离激元响应，因此需要进一步研究实现超导体的红外等离激元响应的方法<sup>[47]</sup>。

电学动态可调的石墨烯等离激元在红外波段的局域电磁场高度增强、低本征衰减等优异性质使微量纳米材料的超高灵敏度的探测成为可能，并在分子结构识别、折射率传感和化学反应监测上具有重要应用。2014 年，Li 等人<sup>[6]</sup>通过检测石墨烯条带上 8 nm 厚的聚甲基丙烯酸甲酯覆盖层，观察到石墨烯等离激元共振峰中增强五倍的 C=O 键振动信号。但是受介电环境的影响及石墨烯生长和转移技术的限制，实验中使用的化学气相沉积生长的石墨烯载流子迁移率最高仅能达到  $2000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ，这种低载流子迁移率的石墨烯使其等离激元寿命及共振强度大幅降低。为了提高石墨烯载流子迁移率，可以使用少杂质和低缺陷的石墨烯、采用无红外活性声子的介电基底（如  $\text{CaF}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ ）或者构建异质结结构（如 hBN-石墨烯异质结）等<sup>[24, 75, 76]</sup>。

此外，石墨烯等离激元在不同波段的性质也差别较大。在近红外波段，高的带间损耗导致石墨烯等离激元难以激发，而金属及半导体等离激元的近红外响应已经被报道过<sup>[77]</sup>。预计通过提高石墨烯掺杂水平、减小石墨烯尺寸以及发展低温探测技术等手段，有望实现可用的近红外波段响应的石墨烯等离激元。从中红外到远红外/太赫兹波段，如表 2 所示，激发石墨烯等离激元所需的石墨烯尺寸从纳米量级到微米量级，石墨烯本征寿命从皮秒量级增加到纳秒量级，石墨烯等离激元的局域能力随着其波长增大而大幅减弱<sup>[78, 79]</sup>。而对于石墨烯等离激元增强红外探测领域，因为识别分子振动模式及结构变化的特征峰主要分布在中红外的分子指纹区域（600–1500 cm<sup>-1</sup>），所以中红外波段的等离激元响应至关重要。而在中红外波段，与半导体等离激元和金属等离激元相比，石墨烯等离激元具有更高的载流子迁移率、更强的场局域能力以及更高的品质因子（如表 1 所示）；并且相比较于块体材料，二维材料石墨烯对介电环境变化更加敏感。因此石墨烯等离激元在中红外波段的优异性质使其成为增强红外光谱响应的理想方案。

石墨烯等离激元			
等离激元 响应波段	近红外 (0.7-2.5 μm)	中红外 (2.5-25 μm)	远红外及太赫兹 (>25 μm)
能否激发	否	能	能

尺寸	——	~100 nm	~1 $\mu\text{m}$
本征寿命	——	~20-120 ps <sup>a</sup>	~0-40 ns <sup>a</sup>
局域能力	——	~40-220 <sup>b</sup>	<50 <sup>c</sup>

表 2 不同波段的石墨烯等离激元性质比较。数据 a 摘自文献<sup>[78]</sup>；数据 b 摘自文献<sup>[7, 17, 37]</sup>；数据 c 摘自文献<sup>[80, 81]</sup>。

Table 2 Properties of graphene plasmon in different plasmon wavelength.

碳纳米管是一维碳纳米材料，其等离激元具有和石墨烯等离激元相似的优异性质，例如低欧姆损耗、动态可调、高载流子迁移率等。同时由于碳纳米管的一维特性，其 Purcell 因子（材料自发发射率/自由空间的衰减率）比石墨烯高了三个数量级，因此碳纳米管具有更高的场局域能力（最高约  $10^3$ ）<sup>[82]</sup>。Shi 等人<sup>[39]</sup>利用 s-SNOM 直接观测到单壁碳纳米管在红外波段的等离激元响应，具有金属特性的单壁碳纳米管等离激元展现出极高的光场束缚（~1nm），品质因子高达 20。然而由于碳纳米管制备的不均匀性（不同的手性和长度）导致的低相干性和低品质因子，限制了其在表面增强红外光谱领域的发展<sup>[83]</sup>，因此进一步研究碳纳米管的生长和转移技术是有必要的。

### 3 石墨烯等离子激元的性质

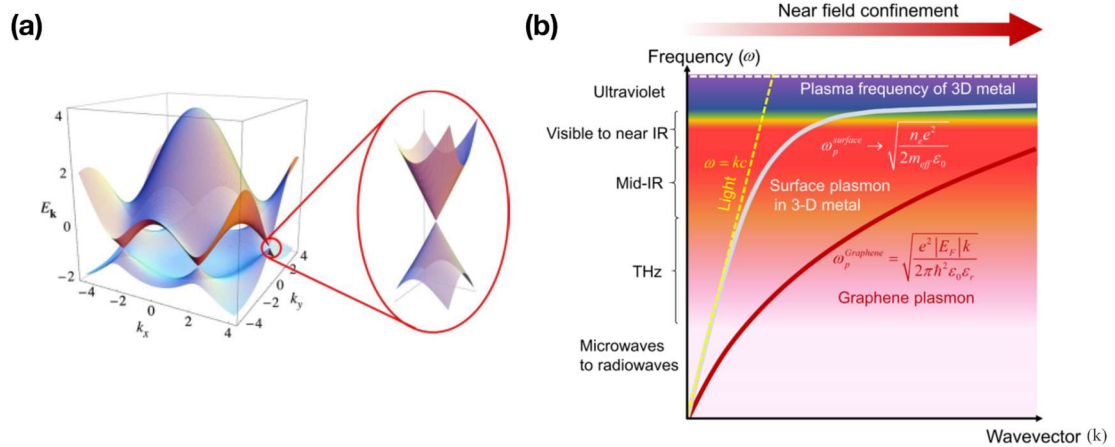


图 2 (a) 石墨烯能带三维结构<sup>[84]</sup>。(b) 石墨烯等离子激元与金属等离子激元色散关系对比,摘自文献<sup>[85]</sup>。

Figure 2. (a) Three-dimensional energy band structure of graphene. (b) Comparison of dispersion relation between graphene plasmon and metal plasmon.

通过第二章的讨论，相较于其他红外表面等离子激元材料，石墨烯等离子激元是实现表面增强红外光谱灵敏探测的理想方案。石墨烯是一种二维半金属材料，正六边形紧密排列的碳原子具有类似蜂巢的形状，且其载流子遵循狄拉克费米子特性<sup>[7, 86]</sup>。图2（a）绘制了石墨烯的三维能带图，其中石墨烯的导带和价带相交于布里渊区的六个狄拉克点，并且石墨烯在狄拉克点处具有线性色散<sup>[78, 80, 87]</sup>。石墨

烯这种特殊能带结构使其等离激元具有突破光的衍射极限、高度增强的局域电场、动态可控、低本征衰减等优异性质。

### 3.1 高光场束缚

石墨烯等离激元波长比自由空间光波长小两个数量级，即石墨烯等离激元对自由空间光波的空间压缩比为 $10^6$ ，因此石墨烯等离激元具有超高的光场束缚<sup>[15]</sup>。同时石墨烯等离激元的高压缩比也意味着较大的波矢失配，因此为了激发石墨烯等离激元必须满足波矢匹配条件，常用的石墨烯等离激元的激发方式包括棱镜耦合、针尖散射近场激发和光栅耦合等。图2（b）绘制了石墨烯等离激元和金属等离激元的色散关系，从中红外到太赫兹波段，石墨烯等离激元具有明显更低的群速度，因此石墨烯等离激元具有更高的亚波长限制。通过有限元方法可以计算出约90%电磁场被束缚在石墨烯表面15 nm内，而金属表面500 nm才能达到90%的电磁场束缚，如图3(a)所示<sup>[25]</sup>。这种高度局域在石墨烯表面的电磁场使光波群速度大幅降低，从而进一步增强红外波段范围内光与物质的相互作用。

### 3.2 低本征损耗



本征损耗是影响器件性能的重要因素。石墨烯等离子激元损耗主要有三种机制：电子—电子散射、电子—声子散射和电子—杂质散射<sup>[19]</sup>。而电子-电子散射机制决定了石墨烯等离子激元的本征损耗。图3(b)分别描述了中红外和太赫兹波段石墨烯等离子激元的本征损耗与石墨烯掺杂浓度的关系，随着石墨烯掺杂浓度的增加，石墨烯等离子激元本征损耗减小；并且由于石墨烯的电子是无质量的狄拉克费米子，它的本征态的手性特性抑制了电子的反向散射，因此石墨烯等离子激元本征寿命比普通二维电子气本征寿命要长得多<sup>[78]</sup>。

### 3.3 易于调谐

随着等离子激元共振频率和分子振动频率之间的失谐，远离等离子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石墨烯等离子激元的强耦合，需要将石墨烯等离子激元共振频率调控到分子的振动频率附近。对于金属等离子激元，一旦确定了金属结构，就很难调节其共振频率。而对于石墨烯等离子激元，即使确定了其器件结构，也可以通过改变化学掺杂浓度或者栅极电压调控石墨烯等离子激元共振频率。由随机相位近似理论可以计算出石墨烯等离子激元的色散关系<sup>[15]</sup>：

$$\omega_{pl} = \sqrt{\frac{e^2 E_F k}{2\pi\hbar^2 \epsilon_0 \epsilon_r}}$$

其中,  $E_F$  是石墨烯费米能,  $k$  是石墨烯等离激元的波矢,  $\epsilon_r$  是相对介电常数,  $\epsilon_0$  是真空介电常数。因此从石墨烯等离激元的色散关系可知, 通过改变石墨烯的结构和尺寸(改变石墨烯等离激元波矢)、石墨烯的费米能及石墨烯的介电环境, 可以对石墨烯等离激元共振强度及频率进行有效调控。

### 3.4 宽光谱响应

石墨烯等离激元在太赫兹和中红外波段具有宽光谱响应。石墨烯等离激元的易于调谐使石墨烯等离激元共振频率在宽光谱范围内可以被有效调控, 包括改变石墨烯的结构(纳米条带<sup>[24]</sup>、圆盘<sup>[88]</sup>、纳米孔<sup>[89]</sup>等)、尺寸、层数、载流子浓度和介电环境等<sup>[77,80]</sup>, 如图 3 (c-g) 所示。通过调控石墨烯等离激元的共振频率, 其中红外波段的宽光谱响应覆盖了红外分子指纹区域, 因此石墨烯等离激元能灵敏探测分子复杂的振动模式, 在表面增强红外光谱探测中有着巨大潜力。

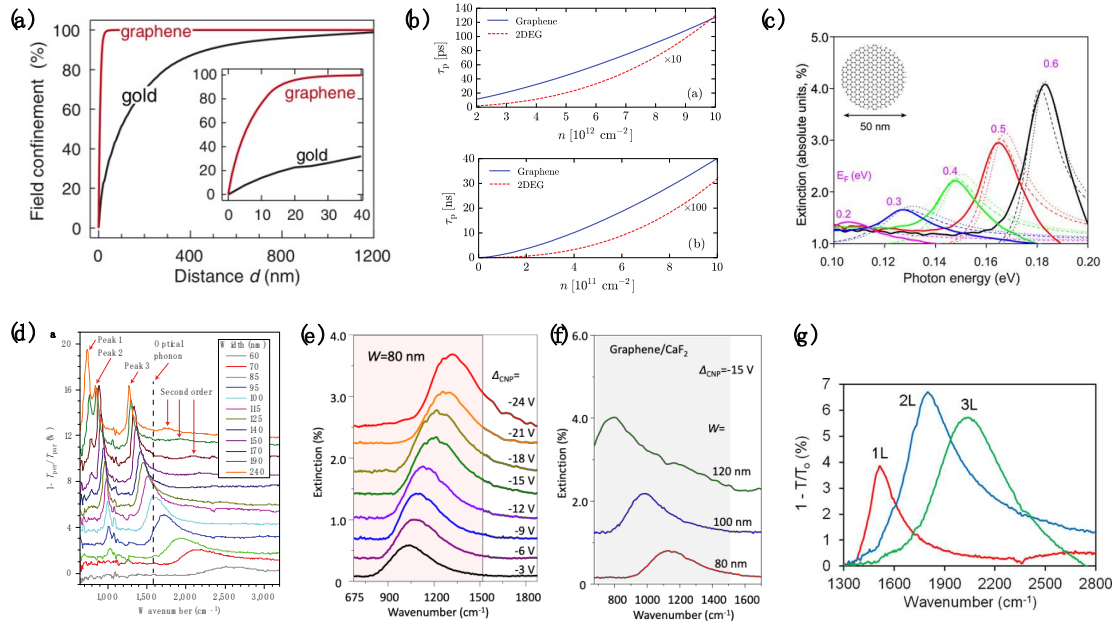


图3 石墨烯等离激元性质 (a) 石墨烯等离激元高光场束缚。石墨烯与金的近场强度束缚的百分比随纳米结构空间距离 $d$ 变化的关系图。摘自文献<sup>[90]</sup>。(b) 石墨烯等离激元低本征损耗。固定光子能量 $\hbar\omega_{ph}$ 下，石墨烯本征狄拉克等离激元的寿命 $\tau_p$ 与电子浓度 $n$ 的关系，摘自文献<sup>[91]</sup>。(c) 石墨烯等离激元宽光谱响应。不同石墨烯圆盘直径的等离激元响应，摘自文献<sup>[88]</sup>。(d)  $\text{SiO}_2$ 基底上不同条带宽度的石墨烯的消光光谱，垂直虚线表示石墨烯光学声子频率，摘自文献<sup>[19]</sup>；(e)和(f)  $\text{CaF}_2$ 基底栅压和条带宽度对石墨烯等离激元的调控，摘自文献<sup>[24]</sup>；(g) 直接堆叠的1层、2层和3层石墨烯纳米条带对应的等离激元消光谱线，摘自文献<sup>[92]</sup>。

Figure 3. Graphene Plasmon (a) High field confinement; Percentage of space-integrated near-field intensity confined within a volume extending a distance  $d$  outside the nanoantenna. (b) Low damping; The intrinsic Dirac plasmon lifetime  $\tau_p$  is plotted as a function of electron density  $n$  and for a fixed photon energy  $\hbar\omega_{ph}$ . (c) Broad spectral response. The graphene plasmon response by changing the diameter of graphene flakes. (d-g) Tunability; (d) Extinction spectra of graphene with different strip widths of  $\text{SiO}_2$  substrate, vertical dashed lines indicate graphene optical phonon frequencies; (e) (f)  $\text{CaF}_2$  substrates, gate voltage and strip width control of graphene plasmons; (g) Extinction spectrum of directly stacked 1 layer, 2 layers and 3 layers of graphene corresponding to the plasmon.

#### 4 石墨烯等离激元增强红外光谱研究进展

金属、半导体以及石墨烯是 SEIRA 最常用的红外表面等离激元材料。而红外表面等离激元材料的载流子迁移率、局域能力以及品质因子是影响其 SEIRA 性能及灵敏度的重要因素。通过表 1 对各种红外表面等离激元材料的载流子迁移率、局域能力和品质因子的比较，我们可以发现，相比于金属和掺杂的半导体，

石墨烯等离激元的优异性质使其在 SEIRA 领域具有更大的应用潜力。近年来，  
随着新型石墨烯器件结构的设计、石墨烯质量的提高以及探测技术的发展，石墨  
烯等离激元增强红外光谱已经能实现单分子层甚至亚单分子层的灵敏探测，局域  
能力目前最高能达到约 220（声学石墨烯等离激元）<sup>[31]</sup>、品质因子最高约 130（低  
温石墨烯等离激元）<sup>[32]</sup>，被广泛应用于分子指纹探测、气体识别、分子振动模式  
全方向识别和折射率传感等领域。

#### 4.1 分子指纹探测

石墨烯是优异的红外表面等离激元材料，当石墨烯等离激元和吸附在石墨烯  
表面的分子振动模式相消干涉时，消光谱线上出现凹陷的峰形。通过识别凹陷峰  
的位置可以得到分子振动模式的信息。如图 4（a）所示，Rodrigo 等人<sup>[25]</sup>利用单  
层石墨烯在 SiO<sub>2</sub>/Si 基底上制备了石墨烯等离激元红外传感器，并且在消光谱线  
上观测到重组蛋白 A / G 和山羊抗小鼠免疫球蛋白 G(IgG)双层蛋白质层的 amide  
I 和 amide II 振动模式对应的凹陷峰。然而，二维材料石墨烯极易被介电环境影  
响。当石墨烯放置在 SiO<sub>2</sub> 基底上时，基底 SiO<sub>2</sub> 的声子与石墨烯等离激元的强耦  
合会显著降低红外增强探测的灵敏度。使用无红外活性声子基底（例如 CaF<sub>2</sub> 和  
MgF<sub>2</sub>）可以解决这一问题。如图 4(b)所示，Hu 等人<sup>[24]</sup>利用无红外活性声子 CaF<sub>2</sub>

基底的石墨烯等离激元红外传感器实现了对 8 nm 聚氧化乙烯 (PEO) 14 种分子振动模式的超灵敏探测, 红外消光谱信号增强倍数高达 10。Wu 等人<sup>[26]</sup>利用 MgF<sub>2</sub> 基底的双层石墨烯等离激元红外传感器, 同时观测到可以识别和监测牛血清蛋白质的结构及结构变化的 amide I、amide II、侧链和端点四种分子振动模式。但是在生物化学探测领域, 大多数生物化学反应都在液相环境下进行。目前探测分子时是将分子旋涂在石墨烯等离激元红外传感器表面并干燥。而在旋涂和干燥过程中, 一些分子 (例如蛋白质) 的结构、物理性质及化学性质会发生改变, 因此发展石墨烯等离激元生物化学液相探测至关重要。

石墨烯具有良好的红外透光性, 也可用作红外光谱的新型窗口材料。如图 4(f) 所示, 我们课题组等人<sup>[93]</sup>提出了一种大面积悬空石墨烯 (直径可达到 150  $\mu\text{m}$ ) 红外窗口材料的有效制备方法, 这种方法制备的悬空石墨烯具有超高的红外光透射率 ( $> 97.5\%$ ) 和优异的机械性能 (断裂强度  $\sim 90 \text{ GPa}$ )。相比传统的红外窗口材料 (例如 CaF<sub>2</sub>), 单原子厚度的悬空石墨烯能降低红外光谱测量过程中因扣除背景而引入的杂散信号, 是纳米材料红外光谱测量的理想红外窗口材料。

随着便携式电子设备日益增长的需求, 如何实现柔性可穿戴的红外传感器成为 SEIRA 领域研究热点之一。石墨烯作为一种超薄、超轻、机械性能超强的二

维材料，在柔性电子领域有重要应用。Hu 等人<sup>[94]</sup>利用云母基底设计了一种柔性可调谐石墨烯等离激元红外传感器（图 4(c)），即使经过 1000 次弯曲，石墨烯等离激元的共振频率、吸收强度、品质因子以及实空间局域场分布几乎不受影响。石墨烯优异的机械性能和稳定性使石墨烯等离激元器件即使在弯曲条件下仍能稳定地探测分子的红外振动模式，为柔性可穿戴红外传感器发展提供了新的思路。

最近，声学石墨烯等离激元因其超强的场局域能力也引起了研究人员的关注。通过设计石墨烯/绝缘体/导体谐振腔结构，激发的石墨烯等离激元在小波矢处具有线性色散，因此称之为声学石墨烯等离激元<sup>[87]</sup>。如图 4(d)所示，Chen 等人<sup>[95]</sup>利用 COMSOL 设计了一种能激发声学石墨烯等离激元的石墨烯圆盘/纳米介质层/金膜的纳米谐振器；与传统石墨烯等离激元相比，声学石墨烯等离激元具有更强的 z 方向的场局域能力，且其品质因数（Figure of Merit, FoM）是传统石墨烯等离激元品质因数的 7 倍，因此声学石墨烯等离激元能实现更高灵敏度的红外增强探测。实验上，Lee 等人<sup>[87]</sup>使用模版剥离法制备了平面集成的石墨烯/Au 条带/Al（折射率匹配层）/ $\alpha$ -Si（光学间隔层）/Au（反射层）谐振器，光学间隔层及 Au 反射层的设计使声学石墨烯等离激元谐振器实现了红外“完美吸收”（~94%），并且声学石墨烯等离激元强的场局域能力使其实现了对厚度仅为 0.8 nm

的蚕丝蛋白 amide I 和 amide II 振动模式的增强红外探测，如图 4(e)所示。此前传统石墨烯等离子激元仅能探测到纳米厚度的分子，而该声学等离子激元谐振器探测极限达到了埃厚度量级。通过降低折射率匹配层的厚度，其探测灵敏度预计能被进一步提高。与传统石墨烯等离子激元相比，声学石墨烯等离子激元具有更高的自发发射率、对介电环境更加敏感，并且设计谐振腔结构能有效增强分子与红外光的相互作用，因此研究声学石墨烯等离子激元在表面增强红外光谱领域的应用有重要意义<sup>[15, 87]</sup>。



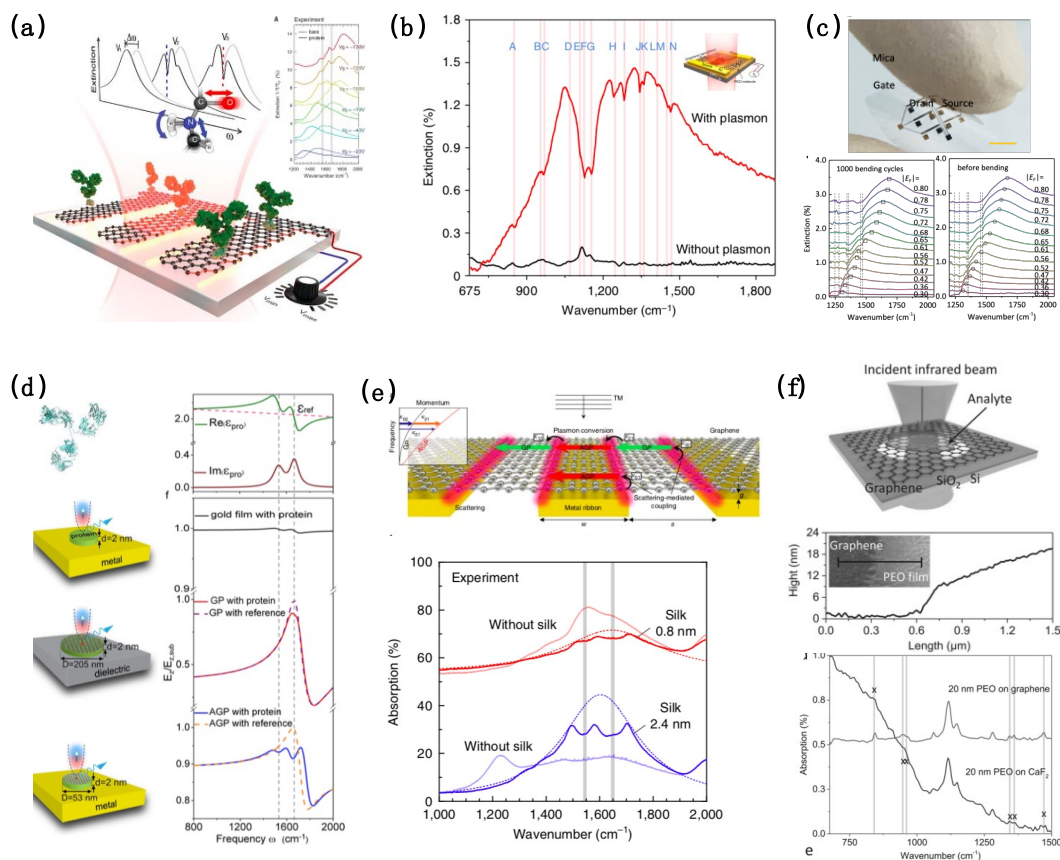


图 4 分子红外指纹区增强探测 (a) 石墨烯等离激元增强红外生物探测蛋白质，摘自文献<sup>[25]</sup>。(b) 红外指纹区增强探测 PEO 分子振动模式，摘自文献<sup>[24]</sup>。(c) 柔性云母基底石墨烯红外传感器，摘自文献<sup>[94]</sup>。(d, e) 声学石墨烯等离激元增强红外探测，分别摘自文献<sup>[95]</sup>和文献<sup>[87]</sup>。(f) 悬空石墨烯红外窗片，摘自文献<sup>[93]</sup>。

Figure 4. (a) Graphene plasmon-enhanced infrared bio-sensing of protein. (b) Infrared fingerprint region enhanced detection of PEO vibration modes. (c) Flexible mica based graphene infrared sensor. (d, e) Acoustic graphene plasmon enhanced infrared detection. (f) Suspended graphene to be infrared window.

1935 年, Beutler 实验上首次观察到表现为不对称形状的电离谱线的 Fano 共振现象<sup>[96]</sup>; 1961 年, Ugo Fano 给出了 Fano 共振的理论解释 — 原子的离散激发态和相同能级的连续体之间的量子干涉现象<sup>[97]</sup>。因此通过设计石墨烯光栅结构或者破坏纳米结构的几何对称性, 使激发出的尖锐的亚辐射模式 (高阶振荡) 与超辐射模式 (偶极子) 发生相消干涉, 可以产生 Fano 共振。在石墨烯等离激元 Fano 共振结构中, 具有更高的品质因子的高阶石墨烯等离激元被激发, 且其谱线具有两个共振吸收峰, 可以同时增强分子的多个振动信号, 为多光谱生物传感提供了平台<sup>[29]</sup>。如图 7(c)所示, Guo 等人<sup>[98]</sup>理论上提出了一种石墨烯等离激元超材料 Fano 结构, 当石墨烯载流子迁移率为  $1000 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$  时, 传统石墨烯等离激元红外传感器探测分子振动模式信号的增强倍数仅一个数量级, 而该 Fano 结构探测分子振动模式信号增强倍数可以高达 400。但是受微纳加工技术及石墨烯生长转移技术的限制, 实验中还未实现基于 Fano 共振结构的石墨烯等离激元红外增强探测。因此未来探索石墨烯等离激元 Fano 共振模式的实验对其应用于生物化学探测及生物化学反应监测有重要意义。

## 4.2 气体识别

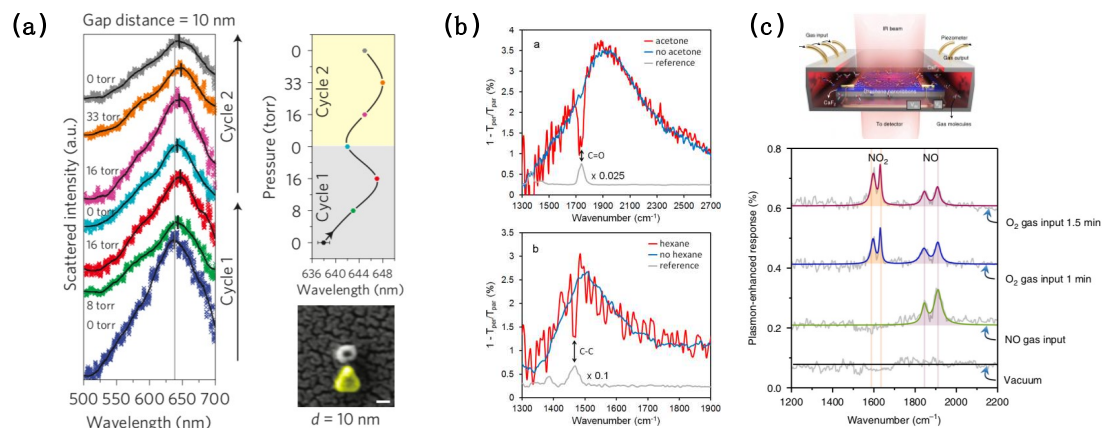


图 5 气体识别 (a) 金属等离激元检测氢气，摘自文献<sup>[99]</sup>。(b) 石墨烯等离激元红外传感器探测丙酮和己烷气体，摘自文献<sup>[100]</sup>。(c) 基于石墨烯等离激元的红外传感器对气体的无标记识别，摘自文献<sup>[27]</sup>。

Figure 5. (a) Metal plasmon detection of hydrogen. (b) Graphene plasmon infrared sensor for the detection of acetone and hexane vapor. (c) Label-free identification of gas by infrared sensors based on graphene plasmon.

气体分子的灵敏识别在环境安全、医疗健康等应用中起着关键作用。例如石油及化工行业<sup>[101]</sup>，气体传感器被应用于监测产品生产过程中的释放的有毒或易燃气体，从而及时发现险情并保障工作人员的安全。大气科学中<sup>[102]</sup>，高灵敏度的气体传感器被应用于监测和分析不同温室气体的含量和传播。医学中<sup>[27]</sup>，气体

传感器常被应用于呼吸诊断。然而常见的基于电学的气体传感器通常不能直接识别气体分子种类和浓度的变化。等离激元红外传感器能灵敏探测分子的振动模式，推动了基于等离激元的气体红外传感器的快速发展。如图 5(a)所示，Liu 等人设计金天线结构，利用其等离激元对介电环境的响应检测 Pd 纳米颗粒上吸附的氢气的浓度变化<sup>[99]</sup>。但是大多数金属难以吸附气体分子，因此金属等离激元增强探测气体分子的振动模式面临着巨大挑战。

微纳加工后的石墨烯边缘存在大量的缺陷和悬键，能够吸附大量气体，并且石墨烯边缘热点处超强的局域电磁场可以有效的增强气体分子振动模式的红外吸收，为各种新型气体传感器应用打开了大门。Farmer 等人<sup>[100]</sup>利用基于石墨烯等离激元的红外传感器对气体丙酮的 C=O 分子振动模式和己烷的 C-C 分子振动模式进行了红外增强探测，虽然该气体传感器灵敏度能达到  $50 \text{ zeptomole}/\mu\text{m}^2$ ，但是其得到的谱线信噪比较差，如图 5(b)所示，原因可能是气流的不稳定及器件基底  $\text{SiO}_2$  声子和杂质的散射。为了获得稳定和高灵敏度的气体传感器，Hu 等人<sup>[27]</sup>将  $\text{CaF}_2$  基底的石墨烯等离激元气体传感器放入装配有流量计和压力计组合的气体腔室（气体腔室可以精确控制气体的参数），成功实现了  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{NO}$  的无标记灵敏识别和对气体化学反应的实时监控，如图 5(c)所示。然而，

由于气体分子的介电响应和等效偶极振动强度比固体薄膜低数个量级，例如，8 nm 厚度的 PMMA 可以达到 0.25% 的红外吸收，达到和 PMMA 相同的吸收强度需要通入 1000 ppm NO<sub>2</sub> 气体（空间范围~5 mm）。而石墨烯等离激元的局域电磁场增强空间范围（几十纳米）远小于气体分布的空间范围（毫米量级），探测水平目前仅能达到~10<sup>3</sup> ppm。因此石墨烯等离激元气体红外传感器仍然面临气体分子的吸附量低以及探测效率低等问题。为了满足实际应用需求，需要研究提高石墨烯气体吸附量及探测效率的方法，例如设计石墨烯三维孔洞结构以及功能化修饰石墨烯表面等。

#### 4.3 分子振动模式全方向识别

如图 6(a)所示，Liu 和 Cubukcu 利用杂化模式理论证明了石墨烯等离激元对分子振动模式的全方向和超灵敏传感的性质<sup>[103]</sup>。当入射光偏振方向垂直于分子振动方向时，传统红外光谱无法直接探测分子的振动模式。例如 hBN 具有面内面外两种振动模式，传统红外光谱无法直接探测到 hBN 的面外模式，而利用石墨烯等离激元的全方向传感特性可以克服这一挑战。如图 6 (b) 所示，Hu 等人<sup>[24]</sup>实验中利用石墨烯等离激元红外传感器同时检测到 hBN 平面内和平面外的振动模式信号（1370 cm<sup>-1</sup>，820 cm<sup>-1</sup>）。石墨烯等离激元的全方向传感特性开辟了

检测分子振动模式的新可能，在生物、化学、医学、环境等领域具有广阔的应用前景。

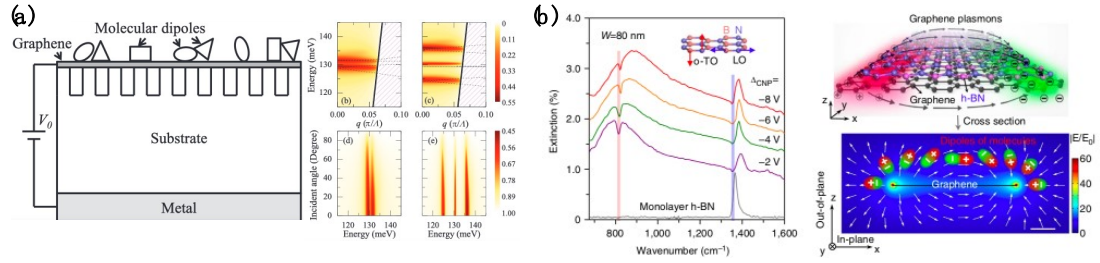


图 6 分子振动全方向识别 (a) 石墨烯等离激元全方向传感能力，摘自文献<sup>[103]</sup>。

(b) 石墨烯等离激元灵敏识别 hBN 面内及面外振动模式，摘自文献<sup>[24]</sup>。

Figure 6. (a) Graphene plasmon omnidirectional sensing capability. (b) Graphene plasmons sensitively identify the in-plane and out-of-plane vibration modes of hBN.

#### 4.4 折射率传感

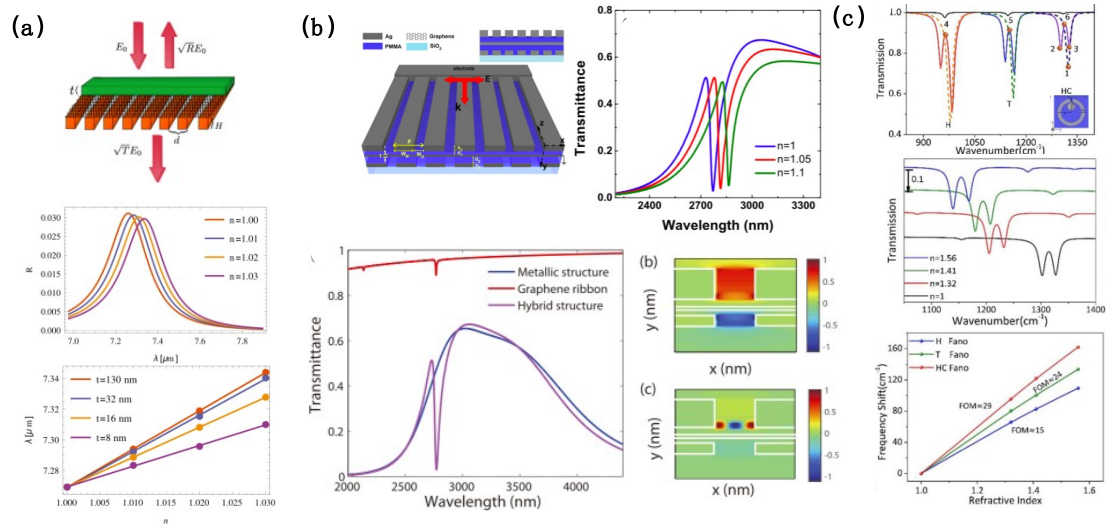


图 7 折射率传感 (a) 石墨烯等离激元对不同折射率覆盖物的反射率，摘自文献<sup>[28]</sup>。(b) Ag-石墨烯杂化结构折射率传感，摘自文献<sup>[104]</sup>。(c) 具有 H, T 和 HC 高阶模式的石墨烯 Fano 超材料结构的透射光谱和 Fano 高阶模式对不同分析物(由折射率标记)的折射率传感，摘自文献<sup>[29]</sup>。

Figure 7. Refractive index sensing(a) Reflectance from the structure for different values of the refractive index on top of the graphene. (b) Ag-graphene hybrid structure for refractive index sensing. (c) The transmission spectra of the Fano metamaterials with H, T, and HC order modes and simulated transmission spectra of the HC Fano resonance mode with different analyte (marked by refractive indices).

由麦克斯韦电磁场理论推导可得  $n = \sqrt{\epsilon_r * \mu_r}$  ( $n$ 为折射率,  $\epsilon_r$ 为相对介电常数,  $\mu_r$ 为相对磁导率)，而随着相对介电常数的增大，石墨烯等离激元共振频率发生红移。因此石墨烯等离激元可应用于介电环境的折射率传感。如图 7(a)所示，Wenger 等人<sup>[28]</sup>研究了一种工作中红外波段的基于石墨烯等离激元的高灵敏折射率传感器，FoM 能达到 10 以上，灵敏度为 2480 nm/RIU。目前金属等离激元折射率传感器灵敏度最高能达到 57000 nm/RIU<sup>[105]</sup>，而石墨烯等

离激元折射率传感器灵敏度一般在  $10^3$  nm/RIU 量级<sup>[29, 106]</sup>。虽然石墨烯等离激元折射率传感器灵敏度低于金属等离激元折射率传感器灵敏度,但是通过提高石墨烯质量和增加石墨烯层数能进一步提高石墨烯等离激元折射率传感器的 FoM,可以获得更高灵敏度的折射率传感器。此外,激发具有 Fano 共振模式的石墨烯等离激元也能获得更高的 FoM。2016 年, Pan 等人<sup>[104]</sup> 设计了可调谐和高集成的基于石墨烯-金属杂化结构的折射率传感器, 石墨烯纳米条带中的等离激元模式和金属条带中的波导共振模式发生干涉得到 Fano 型非对称光谱, 随着介电环境折射率的增加 Fano 型非对称光谱的凹陷峰发生红移, FoM 高达 20, 如图 7(b) 所示。2017 年, Guo 等人<sup>[29]</sup>设计了可以产生不同 Fano 高阶模式 (H, T, HC) 的石墨烯等离激元超材料结构, 且随着石墨烯等离激元 Fano 模式阶数的增加, 其 FoM 增加 (H: FoM~15, T: FoM~24, HC: FoM~29), 如图 7(c)所示。虽然这些理论工作预测了石墨烯等离激元 Fano 结构的可行性, 但是实验中很难激发出可用的石墨烯等离激元 Fano 共振模式, 因此进一步探索石墨烯等离激元 Fano 共振模式的实验是有必要的。

## 5 总结和展望



我们调查了石墨烯等离激元增强红外光谱在过去几年中的研究进展及其研究现状，系统的总结了红外表面等离激元材料（金属、半导体、石墨烯、碳纳米管、超导体、拓扑绝缘体）的优势和劣势。进一步从石墨烯等离激元基本性质出发，讨论了石墨烯等离激元增强红外光谱在分子指纹探测、气体识别、全方向分子振动模式识别、折射率传感的应用及研究进展。

现如今，石墨烯等离激元已经实现了纳米材料的增强红外探测，对生物、化学、环境及安全等领域有重要应用价值。然而从科学研究到实际应用，石墨烯等离激元增强红外光谱还面临很多挑战，例如制备的石墨烯等离激元红外传感器易被样品污染，难以重复使用；大多数生物化学分子仅在液相环境具有生物活性或者发生化学反应，而利用石墨烯等离激元增强红外光谱目前无法直接得到液相环境中分子的振动模式信息；如何提高红外光谱灵敏度至单分子及单原子量级以满足对单原子及单分子探测不断增长的需求。

为了克服这些挑战，我们给出了以下建议：

（1）在材料方面，目前制备石墨烯等离激元红外传感器大多使用的是化学气相沉积生长的石墨烯，然而生长及转移石墨烯过程中引入的缺陷及杂质使其载流子迁移率大幅降低，最高仅能达到  $2000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ，远小于悬空石墨烯载

流子迁移率  $1000000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  <sup>[51]</sup>。而石墨烯载流子迁移率是决定石墨烯等离子激元的寿命和响应强度的重要因素，因此为了获得高载流子迁移率的石墨烯，需要发展大面积单晶石墨烯生长转移和边缘钝化技术。

(2) 在器件结构方面，为了提高石墨烯等离子激元红外光谱灵敏度并满足不同应用需求，选择无红外活性基底（例如  $\text{CaF}_2$ ， $\text{MgF}_2$ ）以减小基底声子干扰，设计异质结结构（例如 BN-石墨烯）以提高石墨烯等离子激元寿命，设计不同石墨烯天线结构以提高其远场光谱响应，设计石墨烯-金属超材料结构以提高其光场压缩比，制备石墨烯手性结构以实现手性分子的识别，结合微流控技术以提高检测重复性及可靠性，以及设计具有纳米液体通道的石墨烯等离子激元红外传感器以实现增强红外液相探测等。

(3) 在探测方面，相较于传统红外光谱，基于 s-SNOM 的 nano-FTIR 不仅具有纳米尺度的化学分辨率，还具有超高空间分辨率（ $\sim 20 \text{ nm}$ ）。而石墨烯的二维特性及石墨烯等离子激元的强局域电磁场等优异性质预计能进一步提高 nano-FTIR 的化学分辨率，是实现单原子及单分子探测的潜力研究方向；此外，为了降低介电环境造成的石墨烯等离子激元损耗并且扩展石墨烯等离子激元的响应波段，未来发展低温 s-SNOM 探测技术有重要意义。

## 参考文献

- [1] Magazu S, Calabro E 2011 *J Phys Chem B* **115** 6818
- [2] Brar V W, Jang M S, Sherrott M, Lopez J J, Atwater H A 2013 *Nano Lett* **13** 2541
- [3] Yang X, Sun Z, Low T, Hu H, Guo X, Garcia de Abajo F J, Avouris P, Dai Q 2018 *Adv Mater* **30** e1704896
- [4] Zhang G, Huang S, Chaves A, Song C, Ozelik V O, Low T, Yan H 2017 *Nat Commun* **8** 14071
- [5] Li P, Dolado I, Alfaro-Mozaz F J, Casanova F, Hueso L E, Liu S, Edgar J H, Nikitin A, Vélez S, Hillenbrand R 2018 *Science* **359** 892
- [6] Li Y, Yan H, Farmer D B, Meng X, Zhu W, Osgood R M, Heinz T F, Avouris P 2014 *Nano Lett* **14** 1573
- [7] Low T, Chaves A, Caldwell J D, Kumar A, Fang N X, Avouris P, Heinz T F, Guinea F, Martin-Moreno L, Koppens F 2017 *Nat Mater* **16** 182
- [8] Hartstein A, Kirtley J R, Tsang J C 1980 *Physical Review Letters* **45** 201

- [9] Yanik A A, Huang M, Kamohara O, Artar A, Geisbert T W, Connor J H, Altug H 2010 *Nano Lett* **10** 4962
- [10] Rodrigo D, Tittl A, Limaj O, Abajo F J G, Pruneri V, Altug H 2017 *Light Sci Appl* **6** e16277
- [11] Yan H, Li X, Chandra B, Tulevski G, Wu Y, Freitag M, Zhu W, Avouris P, Xia F 2012 *Nat Nanotechnol* **7** 330
- [12] Liao B, Guo X, Hu H, Liu N, Chen K, Yang X, Dai Q 2018 *Chinese Physics B* **27** 094101
- [13] Grigorenko A N, Polini M, Novoselov K S 2012 *Nature Photonics* **6** 749
- [14] Yang X, Kong X, Dai Qing 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 106801 (in Chinese)  
[杨晓霞, 孔祥天, 戴庆 2015 *物理学报* **64** 106801]
- [15] Hwang E H, Das Sarma S 2007 *Physical Review B* **75** 205418
- [16] Fei Z, Andreev G O, Bao W, Zhang L M, A S M, Wang C, Stewart M K, Zhao Z, Dominguez G, Thiemens M, Fogler M M, Tauber M J, Castro-Neto A H, Lau C N, Keilmann F, Basov D N 2011 *Nano Lett* **11** 4701

- [17] Chen J, Badioli M, Alonso-González P, Thongrattanasiri S, Huth F, Osmond J, Spasenović M, Centeno A, Pesquera A, Godignon P, Zurutuza Elorza A, Camara N, de Abajo F J G, Hillenbrand R, Koppens F H L 2012 *Nature* **487** 77
- [18] Fei Z, Rodin A S, Andreev G O, Bao W, McLeod A S, Wagner M, Zhang L M, Zhao Z, Thiemens M, Dominguez G, Fogler M M, Castro Neto A H, Lau C N, Keilmann F, Basov D N 2012 *Nature* **487** 82
- [19] Yan H, Low T, Zhu W, Wu Y, Freitag M, Li X, Guinea F, Avouris P, Xia F 2013 *Nature Photonics* **7** 394
- [20] Wang J, Hernandez Y, Lotya M, Coleman J N, Blau W J 2009 *Advanced Materials* **21** 2430
- [21] Liu M, Yin X, Ulin-Avila E, Geng B, Zentgraf T, Ju L, Wang F, Zhang X 2011 *Nature* **474** 64
- [22] Ye L, Sui K, Zhang Y, Liu Q H 2019 *Nanoscale* **11** 3229
- [23] Zhu A Y, Cubukcu E 2015 *2D Materials* **2** 032005

- [24] Hu H, Yang X, Zhai F, Hu D, Liu R, Liu K, Sun Z, Dai Q 2016 *Nat Commun* **7** 12334
- [25] Rodrigo D, Limaj O, Janner D, Etezadi D, Abajo F J, Pruneri V, Altug H 2015 *Science* **349** 165
- [26] Wu C, Liu N, Hu H, Guo X, Liao B, Liu J, Wang L, Chen C, Yang X, and Dai Q 2019 *Chinese optics letters* **6** 062401
- [27] Hu H, Yang X, Guo X, Khaliji K, Biswas S R, Garcia de Abajo F J, Low T, Sun Z, Dai Q 2019 *Nat Commun* **10** 1131
- [28] Wenger T, Viola G, Kinaret J, Fogelström M, Tassin P 2017 *2D Materials* **4**
- [29] Guo X, Hu H, Zhu X, Yang X, Dai Q 2017 *Nanoscale* **9** 14998
- [30] Reale C 1974 *Journal of Physics F: Metal Physics* **4** 2218
- [31] Basov D N, Fogler M M, Garcia de Abajo F J 2016 *Science* **354** 6309
- [32] Ni G X, McLeod A S, Sun Z, Wang L, Xiong L, Post K W, Sunku S S, Jiang B Y, Hone J, Dean C R, Fogler M M, Basov D N 2018 *Nature* **557** 530
- [33] Naik G V, Shalaev V M, Boltasseva A 2013 *Advanced Materials* **25** 3264

- [34] Huynh K K, Tanabe Y, Urata T, Oguro H, Heguri S, Watanabe K, Tanigaki K  
2014 *Physical Review B* **90** 144516
- [35] Butch N P, Kirshenbaum K, Syers P, Sushkov A B, Jenkins G S, Drew H D,  
Paglione J 2010 *Physical Review B* **81** 241301
- [36] Deshko Y, Krusin-Elbaum L, Menon V, Khanikaev A, Trevino J 2016 *Opt.  
Express* **24** 7398
- [37] Alcaraz Iranzo D, Nanot S, Dias E J C, Epstein I, Peng C, Efetov D K,  
Lundeberg M B, Parret R, Osmond J, Hong J-Y, Kong J, Englund D R, Peres  
N M R, Koppens F H L 2018 *Science* **360** 291
- [38] Javey A, Kim H, Brink M, Wang Q, Ural A, Guo J, McIntyre P, McEuen P,  
Lundstrom M, Dai H 2002 *Nature Materials* **1** 241
- [39] Shi Z, Hong X, Bechtel H A, Zeng B, Martin M C, Watanabe K, Taniguchi T,  
Shen Y-R, Wang F 2015 *Nature Photonics* **9** 515
- [40] Falk A L, Chiu K-C, Farmer D B, Cao Q, Tersoff J, Lee Y-H, Avouris P, Han  
S-J 2017 *Physical Review Letters* **118** 257401
- [41] Jablan M, Buljan H, Soljačić M 2009 *Physical Review B* **80** 245435

- [42] Liu J-P, Zhai X, Wang L-L, Li H-J, Xie F, Xia S-X, Shang X-J, Luo X 2016  
*Opt. Express* **24** 5376
- [43] Ordal M A, Long L L, Bell R J, Bell S E, Bell R R, Alexander R W, Ward C  
A 1983 *Appl. Opt.* **22** 1099
- [44] Soref R, Peale R E, Buchwald W 2008 *Opt. Express* **16** 6507
- [45] Ueno K, Nakamura S, Shimotani H, Yuan H T, Kimura N, Nojima T, Aoki H,  
Iwasa Y, Kawasaki M 2011 *Nature Nanotechnology* **6** 408
- [46] Tassin P, Koschny T, Kafesaki M, Soukoulis C M 2012 *Nature Photonics* **6**  
259
- [47] Zheludev N I, Kivshar Y S 2012 *Nature Materials* **11** 917
- [48] Butch N P, Kirshenbaum K, Syers P, Sushkov A B, Jenkins G S, Drew H D,  
Paglione J 2010 *Physical Review B* **81** 241301
- [49] Yuan J, Ma W, Zhang L, Lu Y, Zhao M, Guo H, Zhao J, Yu W, Zhang Y,  
Zhang K, Hoh H Y, Li X, Loh K P, Li S, Qiu C-W, Bao Q 2017 *ACS*  
*Photonics* **4** 3055



- [50] Xu Y, Miotkowski I, Liu C, Tian J, Nam H, Alidoust N, Hu J, Shih C-K, Hasan M Z, Chen Y P 2014 *Nature Physics* **10** 956
- [51] Du X, Skachko I, Barker A, Andrei E Y 2008 *Nature Nanotechnology* **3** 491
- [52] Perebeinos V, Tersoff J, Avouris P 2006 *Nano Letters* **6** 205
- [53] Chiu K-C, Falk A L, Ho P-H, Farmer D B, Tulevski G, Lee Y-H, Avouris P, Han S-J 2017 *Nano Letters* **17** 5641
- [54] Hartmann N, Piredda G, Berthelot J, Colas des Francs G, Bouhelier A, Hartschuh A 2012 *Nano Letters* **12** 177
- [55] Wang W, Zhang N 2018 *Acta Physica Sinica* **67** 247302. (in Chinese) [王文慧, 张舜 2018 *物理学报* **67** 247302]
- [56] Li Z, Xue-Feng Y, Xiao-Feng F, Zhong-Hua H, Kai-Yang L 2008 *Chinese Physics Letters* **25** 1776
- [57] Kundu J, Le F, Nordlander P, Halas N J 2008 *Chemical Physics Letters* **452** 115
- [58] Brown L V, Yang X, Zhao K, Zheng B Y, Nordlander P, Halas N J 2015 *Nano Letters* **15** 1272

- [59] Willets K A, Van Duyne R P 2007 *Annu Rev Phys Chem* **58** 267
- [60] Schaadt D M, Feng B, Yu E T 2005 *Applied Physics Letters* **86** 063106
- [61] Mulvaney P 1996 *Langmuir* **12** 788
- [62] El-Sayed K-S L a M A 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 19220
- [63] Nikitin A Y, Guinea F, Garcia-Vidal F J, Martin-Moreno L 2012 *Physical Review B* **85** 081405
- [64] Huang Y-W, Lee H W H, Sokhoyan R, Pala R A, Thyagarajan K, Han S, Tsai D P, Atwater H A 2016 *Nano Letters* **16** 5319
- [65] Baldassarre L, Sakat E, Frigerio J, Samarelli A, Gallacher K, Calandrini E, Isella G, Paul D J, Ortolani M, Biagioni P 2015 *Nano Letters* **15** 7225
- [66] Abb M, Wang Y, Papasimakis N, de Groot C H, Muskens O L 2014 *Nano Letters* **14** 346
- [67] Samarelli A, Frigerio J, Sakat E, Baldassarre L, Gallacher K, Finazzi M, Isella G, Ortolani M, Biagioni P, Paul D J 2016 *Thin Solid Films* **602** 52
- [68] Chen Y-B 2009 *Opt. Express* **17** 3130
- [69] Zheng H, Jia J-F 2019 *Chinese Physics B* **28** 067403

- [70] Gao Y, Zhang L, Zhang Y, Du Y 2018 *Acta Physica Sinica* **67** 238101. (in Chinese) [高艺璇, 张礼智, 张余洋, 杜世萱 2018 *物理学报* **67** 238101]
- [71] Autore M, D'Apuzzo F, Di Gaspare A, Giliberti V, Limaj O, Roy P, Brahlek M, Koirala N, Oh S, García de Abajo F J, Lupi S 2015 *Advanced Optical Materials* **3** 1257
- [72] Qi J, Liu H, Xie X C 2014 *Physical Review B* **89** 155420
- [73] Chen H-T, Yang H, Singh R, O'Hara J F, Azad A K, Trugman S A, Jia Q X, Taylor A J 2010 *Physical Review Letters* **105** 247402
- [74] Kurter C, Abrahams J, Shvets G, Anlage S M 2013 *Physical Review B* **88** 180510
- [75] Woessner A, Lundeberg M B, Gao Y, Principi A, Alonso-Gonzalez P, Carrega M, Watanabe K, Taniguchi T, Vignale G, Polini M, Hone J, Hillenbrand R, Koppens F H 2015 *Nat Mater* **14** 421
- [76] Liu R, Liao B, Guo X, Hu D, Hu H, Du L, Yu H, Zhang G, Yang X, Dai Q 2017 *Nanoscale* **9** 208
- [77] García de Abajo F J 2014 *ACS Photonics* **1** 135

- [78] Principi A, Vignale G, Carrega M, Polini M 2013 *Physical Review B* **88**  
195405
- [79] Jablan M, Buljan H, Soljačić M 2009 *Physical Review B* **80**
- [80] Avouris T L a P 2014 *ACS Nano* **8** 1086
- [81] Ju L, Geng B, Horng J, Girit C, Martin M, Hao Z, Bechtel H A, Liang X, Zettl  
A, Shen Y R, Wang F 2011 *Nature Nanotechnology* **6** 630
- [82] Martín-Moreno L, de Abajo F J G, García-Vidal F J 2015 *Physical Review  
Letters* **115** 173601
- [83] Morimoto T, Joung S-K, Saito T, Futaba D N, Hata K, Okazaki T 2014 *ACS  
Nano* **8** 9897
- [84] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009  
*Reviews of Modern Physics* **81** 109
- [85] Guo Q, Li C, Deng B, Yuan S, Guinea F, Xia F 2017 *ACS Photonics* **4** 2989
- [86] Bonaccorso F, Sun Z, Hasan T, Ferrari A C 2010 *Nature Photonics* **4** 611
- [87] Lee I H, Yoo D, Avouris P, Low T, Oh S H 2019 *Nat Nanotechnol* **14** 313

- [88] Fang Z, Thong S, Schlather A, Liu Z, Ma L, Wang Y, M. Ajayan P,  
Nordlander P, Halas N, and Abajo F 2013 *ACS NANO* **7** 2388
- [89] Nikitin A Y, Guinea F, Martin-Moreno L 2012 *Applied Physics Letters* **101**  
151119
- [90] Rodrigo D, Limaj O, Janner D, Etezadi D, García de Abajo F J, Pruneri V,  
Altug H 2015 *Science* **349** 165
- [91] Principi A, Vignale G, Carrega M, Polini M 2013 *Phys. Rev. B* **88** 195405
- [92] Farmer D B, Rodrigo D, Low T, Avouris P 2015 *Nano Lett.* **15** 2582
- [93] Hu H, Liao B, Guo X, Hu D, Qiao X, Liu N, Liu R, Chen K, Bai B, Yang X,  
Dai Q 2017 *Small* **13** 160302
- [94] Hu H, Guo X, Hu D, Sun Z, Yang X, Dai Q 2018 *Adv Sci* **5** 1800175
- [95] Chen S, Autore M, Li J, Li P, Alonso-Gonzalez P, Yang Z, Martin-Moreno L,  
Hillenbrand R, Nikitin A Y 2017 *ACS Photonics* **4** 3089
- [96] Beutler H 1935 *Zeitschrift für Physik* **93** 177
- [97] Fano U 1961 *Physical Review* **124** 1866

- [98] Guo X, Hu H, Liao B, Zhu X, Yang X, Dai Q 2018 *Nanotechnology* **29**  
184004
- [99] Liu N, Tang M L, Hentschel M, Giessen H, Alivisatos A P 2011 *Nat Mater* **10**  
631
- [100] Farmer D B, Avouris P, Li Y, Heinz T F, Han S-J 2016 *ACS Photonics* **3** 553
- [101] Liu X, Cheng S, Liu H, Hu S, Zhang D, Ning H 2012 *Sensors (Basel)* **12** 9635
- [102] Hodgkinson J, Tatam R P 2013 *Measurement Science and Technology* **24**  
012004
- [103] Liu F, Cubukcu E 2013 *Physical Review B* **88** 115439
- [104] Pan M, Liang Z, Wang Y, Chen Y 2016 *Sci Rep* **6** 29984
- [105] Slavík R, Homola J 2007 *Sensors and Actuators B: Chemical* **123** 10
- [106] Cheng H, Chen S, Yu P, Duan X, Xie B, Tian J 2013 *Applied Physics Letters*  
**103** 203112

## Graphene plasmon enhanced Infrared spectroscopy\*

Chenchen Wu<sup>1) 2)</sup> Xiangdong Guo<sup>1) 2)</sup> Xiaoxia Yang<sup>1) 2)</sup> <sup>†</sup> Qing Dai<sup>1) 2)</sup> <sup>†</sup>

1) (Division of Nanophotonics, CAS Center for Excellence in Nanoscience, National Center for

Nanoscience and Technology, Beijing 100190, P. R. China)

2) (Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of

Sciences, Beijing 100049, P. R. China)

## Abstract

Infrared spectroscopy can accurately reflect the information of molecular vibration, and it is an important technology to characterize the composition and structure of materials. However, since the interaction between nanomaterials and infrared light is very weak due to the significant size mismatch, it is challenging to obtain the spectral information of nanomaterials in the field of infrared spectroscopy. The plasmon is a collective electron oscillation on the surface of the material inducing by the incident light, and it has excellent light field confinement, which can significantly enhance the interaction between light and nanomaterials. Graphene plasmon has prominent properties, such as high light field confinement, dynamic adjustment, and low

intrinsic attenuation, which is an important solution to enhance the infrared absorption of nanomaterials. This article systematically introduces the infrared plasmon materials system. Then it summarizes the characteristics of graphene plasmon and their advantages on surface enhanced infrared spectroscopy, and it discusses the recent important researches and applications of graphene plasmon enhanced infrared spectroscopy in the world, including biochemical detection, gas Identification, refractive index sensing, etc. Further prospects for the development and potential applications of graphene plasmon enhanced infrared spectroscopy are also demonstrated.

**Keywords:** Graphene, Plasmon, Surface enhanced spectroscopy, Infrared spectroscopy

\* This work was supported by the National Basic Key Research Program of China (Grant No. 2015CB932400), the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2016YFA0201600), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11674073, 11504063, 11704085), the key program of the Bureau of Frontier Sciences and Education, Chinese Academy of Sciences (QYZDB-SSW-SLH021), the Key Research Program of the Chinese Academy of Sciences



(ZDBS-SSW-JSC002), Youth Innovation Promotion Association CAS, and CAS Interdisciplinary Innovation Team (JCTD-2018-03).