

单层石墨烯带传输模式及其对气体分子振动谱的传感特性研究

杨晶晶 李俊杰 邓伟 程骋 黄铭

Transmission mode of a single layer graphene and its performance in the detection of the vibration spectrum of gas molecular

Yang Jing-Jing Li Jun-Jie Deng Wei Cheng Cheng Huang Ming

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 198102 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.198102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.198102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I19>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

石墨烯-六方氮化硼面内异质结构的扫描隧道显微学研究

Scanning tunneling microscopy study of in-plane graphene-hexagonal boron nitride heterostructures

物理学报.2015, 64(7): 078101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.078101>

石墨烯衍生物作为有机太阳能电池界面材料的研究进展

Recent progress in graphene and its derivatives as interfacial layers in organic solar cells

物理学报.2015, 64(3): 038103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038103>

基于 FDFD 方法研究含石墨烯薄膜太阳能电池的电磁特性

Study on the electromagnetic properties of thin-film solar cell grown with graphene using FDFD method

物理学报.2015, 64(1): 018101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.018101>

化学气相沉积法制备大尺寸单晶石墨烯的工艺参数研究

Process parameters of large single crystal graphene prepared by chemical vapor deposition

物理学报.2014, 63(24): 248103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.248103>

Si 面 4H-SiC 衬底上外延石墨烯近平衡态制备

Quasi-equilibrium growth of monolayer epitaxial graphene on SiC (0001)

物理学报.2014, 63(3): 038102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.038102>

# 单层石墨烯带传输模式及其对气体分子振动谱的传感特性研究\*

杨晶晶<sup>1)</sup> 李俊杰<sup>2)</sup> 邓伟<sup>1)</sup> 程骋<sup>3)</sup> 黄铭<sup>1)†</sup>

1) (云南大学无线创新实验室, 信息学院, 昆明 650091)

2) (云南大学化学科学与工程学院, 昆明 650091)

3) (云南省无线电监测中心, 昆明 650228)

(2015年3月16日收到; 2015年5月16日收到修改稿)

自2004年石墨烯被成功制备以来, 相关研究引起了广泛关注, 其中, 传感应用是一个重要方向. 目前, 有关石墨烯传感特性的研究都集中在低频, 即根据分子附着引起的电导率变化来实现检测. 然而, 由于大部分分子吸附都会使电导率发生变化, 因此该方法难以区分不同分子的特征. 论文基于Kubo公式, 结合数值仿真方法研究了单层石墨烯带的传输模式, 分析了有效模式指数与模式传输特性的关联, 证实了波导模的局域性和宽带特性. 同时, 利用一阶波导模与气体作用引起的传输强度的变化反演分子振动谱. 以SO<sub>2</sub>, CO和C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>气体的传感为例, 基于本征分析验证了方法的有效性. 结果表明, 传输模式与分子作用能够产生耦合共振增强, 并且其变化趋势与气体分子振动谱一致; 在传输方向上, 分子与传输模式的作用范围越大, 则模式传输强度的变化越大. 该研究为实现气体分子指纹的识别和检测奠定了理论基础.

**关键词:** 石墨烯, 传输模, 分子振动谱, 本征分析

**PACS:** 81.05.ue, 73.20.Mf, 76.30.-v

**DOI:** 10.7498/aps.64.198102

## 1 引言

石墨烯是由单层碳原子构成的二维碳材料<sup>[1]</sup>, 不仅具有优良的导电特性, 而且导热性能优越、比表面积高. 石墨烯不仅可以作为高速传输线和散热材料<sup>[2,3]</sup>, 同时也是一种潜力巨大的传感材料和储能材料<sup>[4-8]</sup>. 在石墨烯传感器的研究方面, 目前大部分研究均集中在直流和低频, 即根据物质分子吸附后引起的载流子浓度的变化来进行检测<sup>[9-11]</sup>. 另一方面, 由于在太赫兹和红频段石墨烯的等效介电常数为负, 因此能形成表面等离子激元 (surface plasmon polarizations, SPPs). 研究表明, SPPs效应可以用于控制太赫兹源的反射、增强激光, 以及

改进天线和传感器性能等许多方面<sup>[12-14]</sup>. 在众多应用中, 传感是一个关注的焦点. 最近, Wu等<sup>[15]</sup>提出了一种基于石墨烯的生物传感器模型, 将石墨烯覆盖于金薄膜表面, 根据分子吸附引起的反射系数谐振峰的衰减和偏移来反演被测样品; Choi等<sup>[16]</sup>利用石墨烯增强银表面等离子体共振生物成像传感器的性能, 结果表明, 石墨烯在增强灵敏度的同时, 也起到了防止银膜氧化的作用. Verma等<sup>[17]</sup>将石墨烯沉积于硅基棱镜的金涂层表面, 并通过实验证明了采用石墨烯可增强分子吸附, 从而达到了增强灵敏度的目的; Wu等<sup>[18]</sup>提出了一种基于石墨烯光栅的传感模型, 并模拟了由于物质分子吸附使光栅表面等效折射率变化而引起的传输系数偏移过程.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61161007, 61261002, 61461052, 11564044)、教育部博士点基金 (批准号: 20135301110003, 20125301120009)、中国博士后基金 (批准号: 2013M531989、2014T70890) 和云南省自然科学基金重点项目 (批准号: 2013FA006, 2015FA015) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [huangming@ynu.edu.cn](mailto:huangming@ynu.edu.cn)

上述研究利用了分子吸附后引起谐振特性的变化进行传感. 然而, 部分物质如气体, 其折射率趋于1, 分子吸附后难以引起传感器谐振频率发生变化, 因此无法通过谐振型SPP传感器检测气体. 但是对于任何物质, 其分子振动谱是惟一的, 因此也被称为分子指纹. 若能将分子振动谱与传输模式关联, 则可以对不同气体分子进行选择性感测和识别. 同时, 由于气体分子谱具有宽带特性, 这必然要求与其作用的传输模式是宽带的. 研究表明<sup>[19-21]</sup>, 石墨烯带传输模式的工作频带可以通过改变化学势来调节, 并且能够在宽带范围内稳定存在. 因此, 本文利用传输模式与气体分子作用引起的传输强度变化进行分子传感, 并以SO<sub>2</sub>, CO和C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>的传感为例, 基于本征分析方法进行了验证.

## 2 传感模型

图1(a)所示为单层石墨烯带示意图. 由于在中、远红外波段石墨烯能够产生SPPs, 并且能量主要集中在石墨烯表面, 因此分子吸附将引起模式的传输特性发生变化. 基于此, 建立了图1(b)所示单层石墨烯带分子传感模型. 图中, 中间区域为石墨烯带, 其宽度为 $w = 3000 \text{ nm}$ , 厚度为 $t = 2 \text{ nm}$ ; 蓝色斜线区域为吸附的分子层, 其厚度为 $d = 2 \text{ nm}$ . 石墨烯的介电常数为 $\epsilon = 1 + i\sigma/\epsilon_0\omega t$ , 其中 $\sigma = \sigma_{\text{intra}} + \sigma_{\text{inter}}$ 为电导率,  $\sigma_{\text{intra}}$ 和 $\sigma_{\text{inter}}$ 分别带间和带内的贡献. 根据Kubo公式<sup>[21]</sup>

$$\sigma_{\text{intra}} = \frac{2ie^2T}{\hbar^2\pi(\omega + i\Gamma)} \ln \left[ 2 \cosh \left( \frac{\mu}{2T} \right) \right], \quad (1)$$

$$\sigma_{\text{inter}} = \frac{e^2}{4\hbar^2} \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctan \left( \frac{\hbar\omega - 2\mu}{2T} \right) - \frac{i}{2\pi} \ln \frac{(\hbar\omega + 2\mu)^2}{(\hbar\omega - 2\mu)^2 + (2T)^2} \right], \quad (2)$$

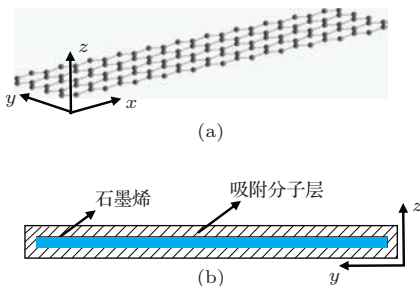


图1 (网刊彩色) 单层石墨烯带示意图及传感模型 (a) 石墨烯带示意图; (b) 传感模型

Fig. 1. (color online) Schematic diagram of the grapheme ribbon and the sensing model: (a) schematic diagram of the grapheme ribbon; (b) sensor model.

其中,  $T$ 为温度,  $\Gamma$ 载流子迁移率,  $\mu$ 为化学势,  $\hbar$ 为普朗克常数. 取 $T = 300 \times k_B$ ,  $k_B$ 为玻尔兹曼常数,  $\Gamma = 0.1 \text{ meV}$ ,  $\mu = 0.5 \text{ eV}$ , 得到石墨烯介电常数与频率的关系如图2所示. 可以看出在远红外频段范围内(图中蓝色填充区域, 20—50 THz), 石墨烯介电常数实部为负, 同时虚部较小, 有利于表面波传输.

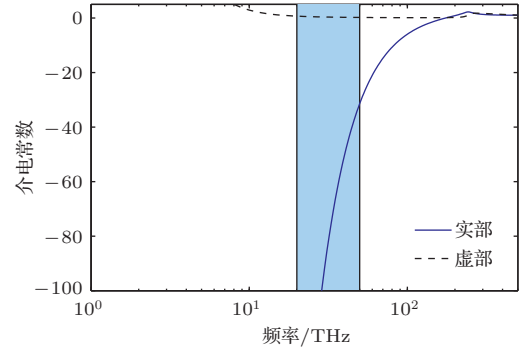


图2 (网刊彩色) 石墨烯介电常数与频率的关系  
Fig. 2. (color online) The relation between permittivity and frequency.

## 3 结果与讨论

### 3.1 传输模式

单层石墨烯带主要存在两类传输模式: 波导模和边缘模<sup>[21]</sup>, 图3(a)所示从上到下分别为对称和反对称边缘模、一阶、二阶和三阶波导模. 模式的传输特性主要由其有效模式指数决定. 通过有限元软件COMSOL中的本征分析模块计算了单层石墨烯带的有效模式指数 $n_{\text{eff}}$ .  $n_{\text{eff}}$ 为复数, 其实部表征了传输模式在石墨烯表面的局域特性, 而虚部表征了模式沿 $x$ 方向的传输特性, 并且模式的传播长度与 $n_{\text{eff}}$ 的虚部成反比. 为此, 定义归一化传播长度为 $L/\lambda_0 = 1/\text{Im}(n_{\text{eff}})$ , 同时, 定义归一化波矢为 $k_x/k_0 = \text{Re}(n_{\text{eff}})$ 以描述模式的局域特性, 其中 $\lambda_0$ 和 $k_0$ 分别为真空中的波长和波矢. 分别在五个频率点进行了仿真, 得到了单层石墨烯带传输模式的归一化传播长度与波矢之间的关系, 见图3(b)所示. 根据石墨烯表面电场分量满足的关系 $E_z = A e^{-jk_x x} e^{-k_z z}$  ( $k_z = \sqrt{k_0^2 - k_x^2}$ ), 得到在频率为30 THz时边缘模、一阶和高阶波导模的场分布见图4所示. 从图4可以看出, 边缘模在石墨烯表面的局域性强, 但沿 $x$ 方向的传输长度小于一阶波导模; 在相同频率下, 模式阶数增大, 则局域性减弱, 传输长度减小. 由图3可得, 随着频率增高, 相

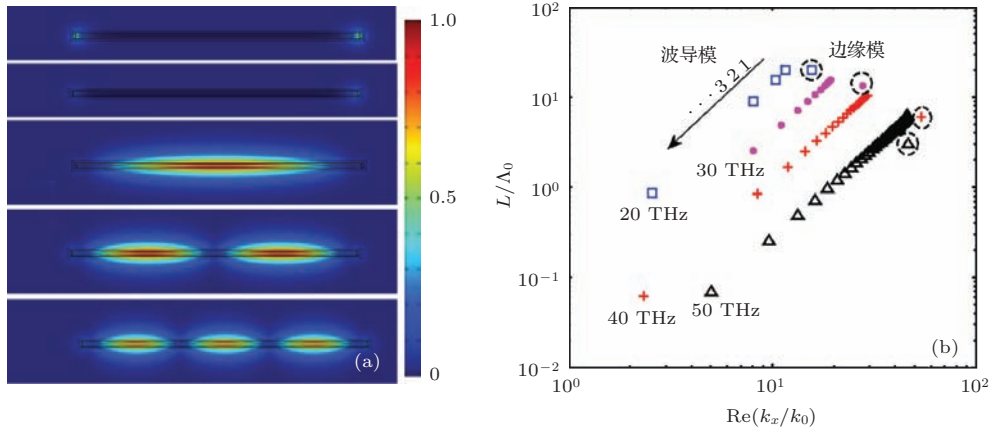


图3 (网刊彩色) 单层石墨烯带模式传输特性 (a) 边缘模和波导模电场 ( $|E|$ ) 分布; (b) 归一化传输长度 ( $L/\lambda_0$ ) 与波矢 ( $k_x/k_0$ ) 之间的关系

Fig. 3. (color online) Transmission properties of the grapheme ribbon: (a) electric field ( $|E|$ ) distributions of edge modes and waveguide modes; (b) relation between transmission length ( $L/\lambda_0$ ) and wave vector ( $k_x/k_0$ ).

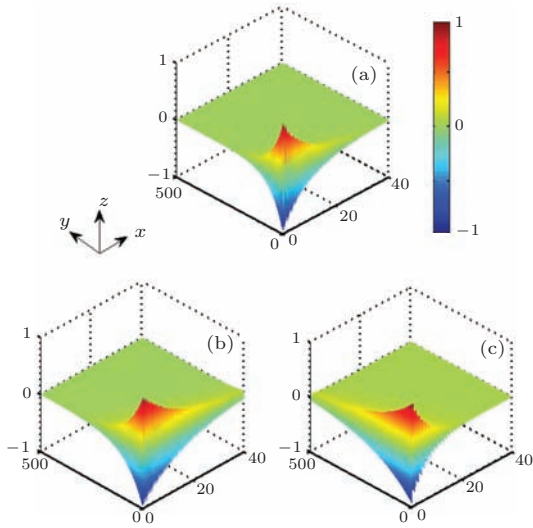


图4 (网刊彩色) 频率  $f_r = 30$  THz 时, 边缘模和波导模的电场  $E_z$  分量 (a) 边缘模 ( $n_{\text{eff}} = 27.86 + 0.099i$ ); (b) 一阶波导模式 ( $n_{\text{eff}} = 19.32 + 0.167i$ ); (c) 高阶波导模 ( $n_{\text{eff}} = 8.05 + 0.252i$ )

Fig. 4. (color online) Electric field ( $E_z$ ) distribution of edge mode and waveguide mode at the frequency of  $f_r = 30$  THz: (a) edge mode ( $n_{\text{eff}} = 27.86 + 0.099i$ ); (b) the first order waveguide mode ( $n_{\text{eff}} = 19.32 + 0.167i$ ); (c) high order waveguide mode ( $n_{\text{eff}} = 8.05 + 0.252i$ ).

同阶数波导模的局域性增强, 并且低阶波导模可以在宽带频率范围内稳定存在. 这说明了低阶波导模能够在宽带范围内与被测物质相互作用, 形成耦合共振增强, 从而达到宽带分子谱传感的目的.

### 3.2 气体吸附对传输模式的影响

以  $\text{SO}_2$  气体为例, 图 5(a) 所示为分子吸收谱 [22], 起源于分子的振动. 根据 Kramers Kro-

nig 关系式, 由吸收谱可以计算出气体的折射率 ( $n$ ), 见图 5(b) 所示. 可以看出其折射率非常小, 在整个频段范围内实部趋于 1, 虚部趋于 0, 但是在 40—42 THz, 其变化趋势与吸收谱一致.

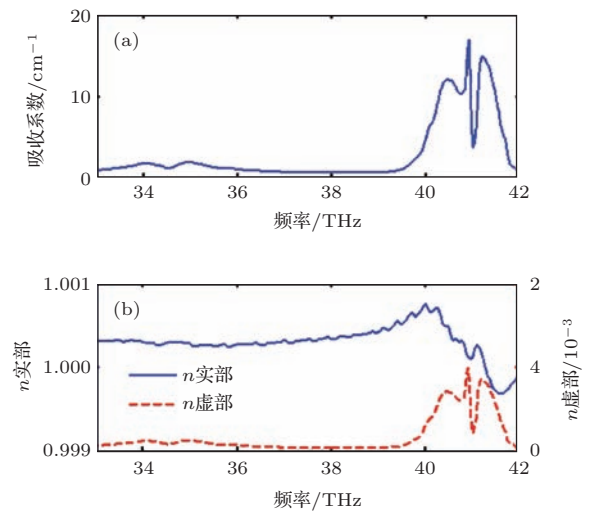


图5 (网刊彩色)  $\text{SO}_2$  气体分子吸收谱及和折射率 (a) 红外吸收谱; (b) 折射率

Fig. 5. (color online) Absorption spectrum and index of  $\text{SO}_2$ : (a) infrared absorption spectrum; (b) index.

假设  $\text{SO}_2$  气体分子吸附于石墨烯带表面, 见图 1(b) 所示. 首先, 基于本征分析方法计算了气体附着前后一阶波导模归一化波矢 ( $k_x/k_0$ ) 和传播长度 ( $L/\lambda_0$ ) 的变化, 见图 6 所示. 可以看出, 气体吸附前后,  $k_x/k_0$  完全重合, 这表明气体吸附并不影响模式的局域特性, 这是由于气体的折射率实部趋于 1; 另一方面,  $L/\lambda_0$  与频率的关系曲线在 40—42 THz 范围内减小, 这是由于折射率虚部在该频率范围内出现了一个与气体分子吸收谱相对

应的特征峰. 因此, 图 6 所示结果也进一步说明了模式的局域特性由吸附分子的折射率实部决定, 而传播长度由其虚部决定.

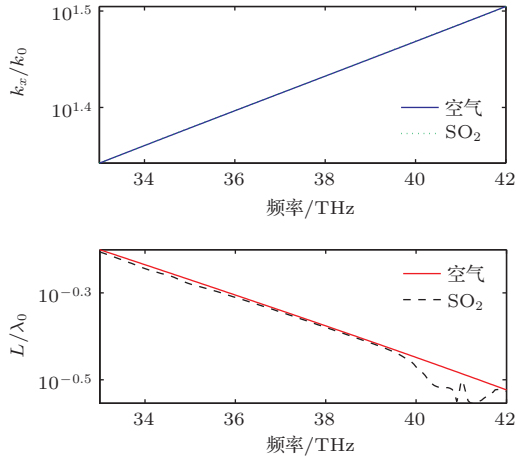


图 6 (网刊彩色) 石墨烯带一阶波导模一化波矢 ( $k_p/k_0$ ) 和传播长度 ( $L/\lambda_0$ ) 与频率的关系

Fig. 6. (color online) The relation between normalized wave vector and transmission length ( $L/\lambda_0$ ) of the first order mode of graphene ribbon.

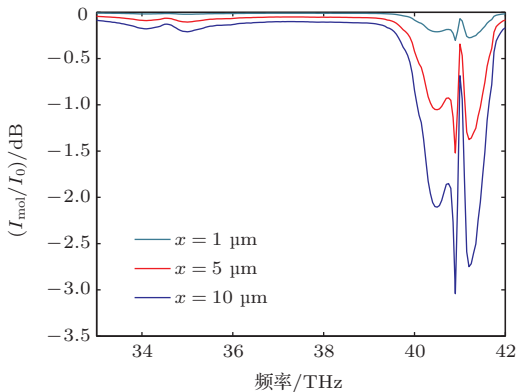


图 7 (网刊彩色) 以  $\text{SO}_2$  为分析物, 在传播方向上观察点  $x$  得到的模式传播强度与频率的关系

Fig. 7. (color online) The relation between transmission intensity and frequency for the detection of  $\text{SO}_2$  observed at a fixed point  $x$  along the transmission direction.

在传播方向  $x$  轴上, 表面模的强度变化满足关系式  $I = \exp(-x/L)$ , 其中  $x$  为传输距离. 因此, 在  $x$  轴上任意一点, 由模式的传播长度  $L$  可计算出其强度  $I$ , 以此来模拟分子沿传播方向上与传输模式的作用范围对传输强度的影响. 图 7 给出了气体分子吸附前后, 在传播方向某一点  $x$  处, 强度之比  $I_{\text{mol}}/I_0$  与频率的关系. 结果表明, 对于  $\text{SO}_2$  气体, 当吸附的区域为  $x = 10 \mu\text{m}$  时, 模式的传播强度将发生 3 dB 的变化, 并且随频率的变化规律与分子谱一致. 因此, 在传播方向上, 通过检测模式强度

的变化能够反演气体分子振动谱, 从而实现对气体分子的选择性识别和检测.

为了进一步验证方法的有效性, 采用其他两种气体  $\text{CO}$  和  $\text{C}_7\text{H}_8$  进行了模拟. 对于  $\text{CO}$ , 图 8 (a) 为在传播方向上任意一点  $x$  获得的有无分子吸附的状态下模式传播强度之比  $I_{\text{mol}}/I_0$  与频率的关系; 图 8 (b) 为气态  $\text{C}_7\text{H}_8$  的仿真结果, 图中插图为相应的吸收谱 [22]. 可以看出, 模式强度之比随频率的变化与分子谱均一致; 对于  $\text{CO}$ , 由于其损耗小, 要使传输强度变化 3 dB, 需要分子与场相互作用的区域长度为 1.5 mm; 对于气态  $\text{C}_7\text{H}_8$ , 当作用的区域长度为 200  $\mu\text{m}$  时, 强度变化 3 dB. 因此, 该方法具有通用性, 适用于其他气体, 并且能够实现微量检测.

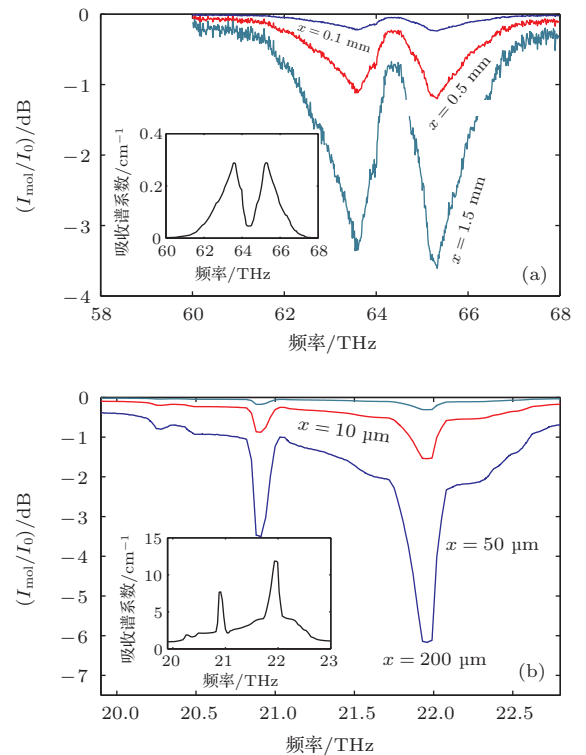


图 8 (网刊彩色) 以  $\text{CO}$  和  $\text{C}_7\text{H}_8$  气体为分析物, 在传播方向上观察点  $x$  得到的模式传播强度与频率的关系, 插图 为气体分子吸收谱 (a)  $\text{CO}$ ; (b)  $\text{C}_7\text{H}_8$

Fig. 8. (color online) The relation between transmission intensity and frequency for the detection of (a)  $\text{CO}$  and (b)  $\text{C}_7\text{H}_8$  observed at a fixed point  $x$  along the transmission direction. The inset shows the absorption spectrum of the corresponding molecular.

## 4 结 论

基于本征分析方法研究了单层石墨烯带边缘模和波导模的有效模式数与其传输特性的关联, 并利用一阶波导模与气体分子振动谱作用引起的传

输强度的变化进行分子传感. 以  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$  和  $\text{C}_7\text{H}_8$  气体的检测为例, 仿真了模式传输强度随频率的变化规律. 结果表明, 模式传输谱与气体分子共振谱一致, 并且在传输方向上分子与传输模式作用区域越大, 则吸附前后模式传输强度的变化越大. 本文提出的方法, 为发展新型微纳传感器, 实现气体分子指纹的识别和检测奠定了理论基础.

## 参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Tassin P, Koschny T, Kafesaki M, Soukoulis C M 2012 *Nature Photonics* **6** 259
- [3] Balandin A A, Ghosh S, Bao W Z, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau C N 2004 *Nano Letter* **8** 902
- [4] Bonaccorso F, Colombo L, Yu G, Stoller M, Tozzini V, Ferrari A C, Ruoff R S, Pellegrini V 2015 *Science* **347** 1246501
- [5] Shen J H, Zhu Y H, Yang X L, Li C Z 2012 *Chem. Commun.* **48** 3686
- [6] Zhao W, He D W, Wang Y S, Du X, Xin H 2015 *Chin. Phys. B* **24** 047204
- [7] Zhou L, Wei Y, Huang Z X, Wu X L 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 018101 (in Chinese) [周丽, 魏源, 黄志祥, 吴先良 2015 物理学报 **64** 018101]
- [8] Zhang Q H, Han J H, Feng G Y, Xu Q X, Ding L Z, Lu X X 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 214209 (in Chinese) [张秋慧, 韩敬华, 冯国英, 徐其兴, 丁立中, 卢晓翔 2012 物理学报 **61** 214209]
- [9] Schedin F, Geimm A K, Morozov S V, Hill E W, Blake P, Katsnelson M I, Novoselov K S 2007 *Nature Materials* **6** 652
- [10] Yoon H J, Jun D H, Yang J H, Zhou Z Z, Yang S S, Cheng M M C 2011 *Sensors and Actuator B* **157** 310
- [11] Kulkarni G S, Reddy K, Zhong Z H, Fan X H 2014 *Nature Communication* **5** 4376
- [12] Liu J B, Mendis R, Mittleman D M 2012 *Physical Review B* **86** 241405
- [13] Yu N F, Wang Q J, Kats M A, Fan J A, Khanna S P, Li L H, Davies A G, Linfield E H, Capasso F 2010 *Nature Materials* **9** 730
- [14] Yang J J, Huang M, Dai X Z, Huang M Y, Liang Y 2013 *Europhysics Letters* **103** 44001
- [15] Wu L, Chu H S, Koh W S, Li E P 2010 *Optics Express* **18** 14395
- [16] Choi S H, Kim Y L, Byun K M 2011 *Optics Express* **19** 458
- [17] Verma R, Gupta B D, Jha R 2011 *Sensors and Actuators B: Chemical* **160** 623
- [18] Wu J, Zhou C H, Yu J J, Cao H C, Li S B, Jia W 2014 *Optics & Laser Technology* **59** 99
- [19] Nikitin A Y, Guinea F, García-Vidal F J, Martín-Moreno L 2011 *Physical Review B* **84** 161407
- [20] Francescato Y, Giannini V, Yang J J, Huang M, Maier S A 2014 *ACS Photonics* **1** 437
- [21] Francescato Y, Giannini V, Maier S A 2013 *New Journal of Physics* **15** 063020
- [22] <http://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser.html>

# Transmission mode of a single layer graphene and its performance in the detection of the vibration spectrum of gas molecular\*

Yang Jing-Jing<sup>1)</sup> Li Jun-Jie<sup>2)</sup> Deng Wei<sup>1)</sup> Cheng Cheng<sup>3)</sup> Huang Ming<sup>1)†</sup>

1) (Wireless Innovation Lab of Yunnan University, School of Information Science and Engineering, Kunming 650091, China)

2) (School of Chemical Science and Technology, Kunming 650091, China)

3) (Radio Monitoring Center of Yunnan Province, Kunming 650228, China)

( Received 16 March 2015; revised manuscript received 16 May 2015 )

## Abstract

Since its successful preparation in 2004, graphene has attracted a great deal of attention, and the sensing application is an important research field. But nearly all the researches about graphene sensors focus on low frequency band, of which the mechanism is mainly dependent on the detection of charge carrier concentration and conductivity variation induced by the absorption of molecules. However, due to the fact that most of the molecules absorbed on the surface of graphene will induce the change of conductivity, this method is incapable of distinguishing different molecules. Transmission mode of a single molecular layer is studied based on Kubo formula and combined with a numerical method. The relation between transmission properties and effective mode index is analyzed, and the broadband localization capability of the waveguide mode is demonstrated. Meanwhile, the variation of the transmission intensity which is due to the interaction between the first order waveguide mode and the gas is adopted to retrieve the vibration spectrum of molecules. Taking the sensing of SO<sub>2</sub>, CO and C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> as examples, the effectiveness of this method is verified based on eigenmode analysis. Results show that the transmission spectrum is consistent with the variation spectrum of gas molecules; besides, in the transmission direction, the larger the interaction range, the greater the attenuation of mode transmission intensity will be. This study has provided a theoretical foundation for the realization of the detection and identification of gas molecular fingerprints.

**Keywords:** graphene, transmission mode, vibration spectrum of molecules, eigenmode analysis

**PACS:** 81.05.ue, 73.20.Mf, 76.30.-v

**DOI:** 10.7498/aps.64.198102

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61161007, 61261002, 61461052, 11564044), the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (Grant Nos. 20135301110003, 20125301120009), the China Postdoctoral Science Foundation (Grant Nos. 2013M531989, 2014T70890), and the Key Program of Natural Science of Yunnan Province, China (Grant Nos. 2013FA006, 2015FA015).

† Corresponding author. E-mail: [huangming@ynu.edu.cn](mailto:huangming@ynu.edu.cn)