

# 上海交通大学

SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY

## 学士学位论文

BACHELOR'S THESIS



论文题目： 石墨烯表面等离激元性质的研究

学生姓名： 沈沛约

学生学号： 516021910004

专 业： 物理学（致远荣誉计划）

指导教师： 史志文 特别研究员

学院(系)： 物理与天文学院、致远学院

# 上海交通大学

## 本科生毕业设计（论文）任务书

课题名称: 石墨烯表面等离激元性质的研究

执行时间: 2019 年 11 月 至 2020 年 5 月

教师姓名: 史志文 职称: 特别研究员

学生姓名: 沈沛约 学号: 516021910004

专业名称: 物理学（致远荣誉计划）

学院(系): 物理与天文学院、致远学院

## **毕业设计（论文）基本内容和要求：**

**基本内容：**系统研究石墨烯与碳纳米管中的表面等离激元的激发、探测、调控，并探索表面等离激元之间的耦合效应。

**要求：**完成低维材料表面等离激元方面文献调研及基础知识学习，实验上能够运用扫描近场光学显微镜对简单系统中的表面等离激元进行观测并正确分析实验数据，完成毕业论文撰写。

### 毕业设计（论文）进度安排：

序号	毕业设计（论文）各阶段内容	时间安排	备注
1	文献调研与相关基础知识学习	19.11-20.01	
2	实验技能训练与数据测量	20.02-20.03	
3	数据分析	20.04	
4	论文撰写	20.05	

### 课题信息：

课题性质：设计  论文

课题来源\*：国家级  省部级  校级  横向  预研

项目编号 11774224

其他\_\_\_\_\_

指导教师签名: 史志文

2019 年 10 月 12 日

### 学院（系）意见：

通过

院长（系主任）签名: 郑杭

2019 年 10 月 23 日

学生签名: 沈沛约

2019 年 10 月 12 日

# **上海交通大学**

## **毕业设计（论文）学术诚信声明**

本人郑重声明：所呈交的毕业设计（论文），是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

作者签名：

日期： 年 月 日

# 上海交通大学

## 毕业设计（论文）版权使用授权书

本毕业设计（论文）作者同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权上海交通大学可以将本毕业设计（论文）的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本毕业设计（论文）。

保密，在2年解密后适用本授权书。

本论文属于

不保密

（请在以上方框内打“√”）

作者签名：

指导教师签名：

日期： 年 月 日

日期： 年 月 日

# 石墨烯表面等离激元性质的研究

## 摘要

当存在于导电材料表面的电偶极子和自由光相互作用时，会形成一种准粒子，称为表面等离激元（SPPs）。SPPs 以倏逝波的形式在材料表面传播，并且对光的波长具有高度压缩的作用。近年发展的近场光学成像技术（SNOM），打破了传统远场光学衍射极限的分辨限制，实现了 SPPs 的直接成像。本文借助 SNOM 技术，以实验为主，研究了低维碳材料的代表材料——石墨烯的 SPPs 性质。实验以单层石墨烯器件入手，探究了其边缘反射的 SPPs 的波形特性，以及波长随载流子浓度的演变规律，并给出了实验数据在高栅压下偏离理论公式的合理解释。以此为基础进一步探究了两个单层石墨烯 SPPs 相互作用相互作用模式的演变规律。并用傅里叶分解的方法分析了重叠区相互作用波形，大胆地猜测了其基本模式的具体类型。文末介绍了实验所用的‘三明治’异质结构样品的基本制作过程，以及为了得到优质样品、减小失败率所遇到的困难和改进。研究石墨烯 SPPs 的性质，能够让我们在纳米尺度上更好地操控、存储电磁场能量，对于表面等离激元光学、纳米光学的发展都具有重要意义。

**关键词：**石墨烯，表面等离激元，近场光学显微技术，异质结构

# STUDIES ON SURFACE PLASMON POLARITONS OF GRAPHENE

## ABSTRACT

When the collective oscillation of electric dipoles on the surface of conducting materials couples with free-standing electromagnetic wave, they form a new kind of quasi-particles, called surface plasmon polaritons (SPPs). SPPs propagate on material surface as the form of evanescent wave, and these plasmons modes are well-known for their excellent properties of concentrating as well as enhancing electromagnetic energy at extremely small scale. With the development of scanning near-field optical microscopy (SNOM) technology these years, which breaks the traditional diffraction limit of far-field light, the clear images of SPPs are now available. In this experimental work, we studied the basic properties of SPPs in graphene, which is one of the most representative low-dimensional carbon materials. We first studied the wave profile of SPPs in monolayer graphene, and how its wavelength evolved with carrier density. We gave a reasonable explanation for why the experimentally observed plasmon wavelengths were lower than the theoretical predicted ones under high bias. Based on that, we made some sandwich-like hetero-structures to further study the properties of SPPs when two layers of graphene coupled with each other. We found that the wave profile of SPPs in the overlapping region was sensitive to the position of Fermi surface of top and bottom graphene layers. We analyzed the complex wave form in the overlapping region via Fourier transform when the Fermi energy of both graphene layers were most close to each other, and gave our conjecture about which eigen modes they were. After that, we discussed in details the process of making the sandwich-like hetero-structures used in our work, and expounded how to improve the success rate and get good samples. The studies of SPPs in graphene equip us with the abilities to control and store electromagnetic energy, which is significant for the development of plasmonics and nano-optics in the further.

**Key words:** graphene, SPPs, SNOM, heterostructure

## 目 录

第一章 课题背景.....	1
第二章 单层石墨烯 SPPs 的实验现象与分析.....	4
2.1 实验基本现象与细节分析.....	4
2.2 石墨烯 SPPs 波长随载流子浓度的演变关系.....	6
2.3 两种方法计算石墨烯电荷浓度.....	8
2.4 本章小结.....	11
第三章 石墨烯 SPPs 相互作用模式的实验观测与分析.....	12
3.1 实验的理论背景.....	12
3.2 异质结基本结构和实验现象.....	13
3.3 费米面演变规律分析.....	15
3.4 相互作用模式的傅里叶分解.....	18
3.5 本章小结.....	22
第四章 异质结器件的制作探索.....	23
4.1 异质结器件的基本制备过程.....	23
4.2 器件制作改进.....	23
4.3 本章小结.....	27
第六章 结论.....	28
谢辞.....	32

## 第一章 课题背景

当导电材料表面的自由电子和入射光场发生相互作用时，就会形成一种准粒子，称为表面等离极化激元<sup>[1][2][3][4]</sup>。二维材料中的等离极化激元被完全限制在二维的平面内运动，故也称为表面等离激元（SPPs）。二维材料和传统的三维体材料有很大的不同，由于载流子在二维材料中被限制在一个二维平面内运动，在另一个维度上没有静电屏蔽，因此表现出独特的性质。二维材料的SPPs具有对电磁场能量高度压缩、局域增强的作用，压缩的尺度远超越了传统光学的衍射极限<sup>[2][4][5][6]</sup>。相比于激发它的真空光束，SPPs波长要小得多，因此它能够将电磁波信息压缩、储存在超越光学衍射极限的狭小范围内。另一方面，也正是由于SPPs的能量场压缩特性，依赖于它和原子力显微镜（AFM）系统的扫描近场光学显微镜（SNOM）成像系统能够实现打破衍射极限的光学成像<sup>[7]</sup>。

图1- 1a是SPPs的示意图，沿着材料表面，正负电荷交替出现，在他们之间形成周期性的局域电场。这个电场沿着垂直于表面的z方向呈e指数衰减，不向外界传播，表现为一个倏逝波，如图1- 1b，故用一般的远场光学方法并不能直接探测到。

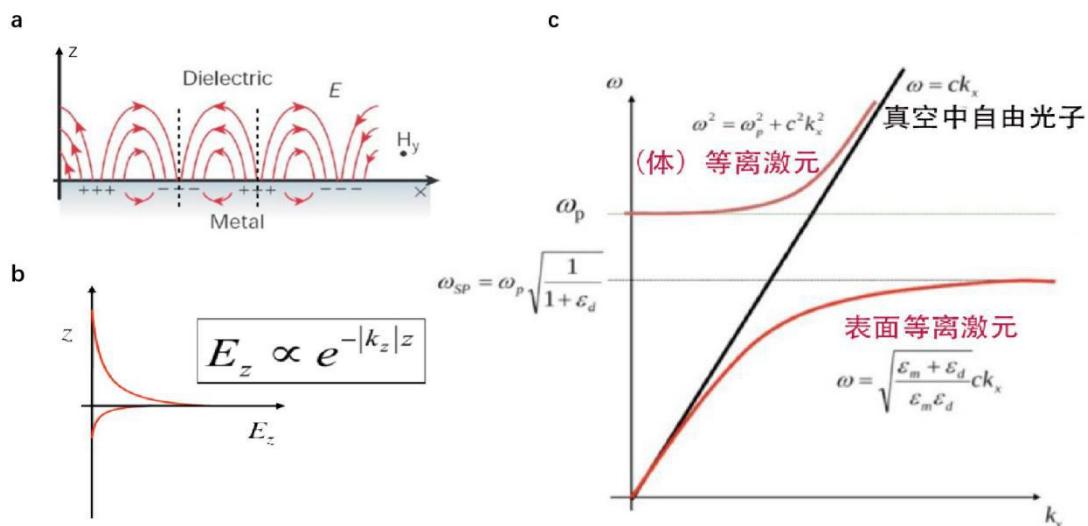


图 1- 1 SPPs 基本性质

a. 典型的金属、电介质交界面的 SPPs 示意图。自由载流子以正负电荷的形式交替，呈集体振荡形式。电场  $E$  位于平面内，以红色的曲线表示，其中位于电介质一侧的电场较导体内部一侧强。磁场  $H$  垂直于平面向外。b. SPPs 电场强度沿垂直于样品表面的  $z$  方向的分布。离开表面，电场强度呈  $e$  指数形式迅速衰减，为倏逝波。c. 等离激元的色散关系。横轴  $\kappa$  为波矢，纵轴  $\omega$  为振动角频率。真空中的自由光子、（体）等离激元、SPPs 的色散曲线各不相同。图中  $\omega_p$ 、 $\omega_{sp}$  分别定义为体等离激元、表面等离激元角频率。对于相同的频率  $\omega$ ，SPPs 与真空中自由光子的波矢  $\kappa$  相差很大，故存在较大的动量不匹配。a-c 改编自<sup>[8]</sup>。

激发SPPs需要两个必要条件。首先是需要相对介电常数异号的两个材料的交界面<sup>[2]</sup>。一个最典型的例子是金属（介电常数为负）和空气（介电常数为正）的交界面。二维材料中的石墨烯，研究最为广泛的二维材料之一，就可以满足这个条件：在特定的频率范围内，石墨烯的介电常数是负数<sup>[9]</sup>，因此将它置于大气（或真空）的环境中能够传播SPPs。近几年的实

验报道也表明，石墨烯的确是SPPs的良好载体<sup>[3][4][10][11][12]</sup>。第二个条件是弥补SPPs和真空中自由光的动量不匹配<sup>[1]</sup>。如图1-1c的色散曲线，对于相同的频率 $\omega$ ，二者的波矢差很大。故真空中的自由光场不能直接进行能量传输并激发SPPs振荡模式，而是需要额外动量来弥补这个巨大的动量失配。

SNOM系统的发明，实现了对SPPs的激发和直接探测。SNOM系统基于AFM设备。中红外的单色激光束精准地汇聚在尖锐的纯金镀膜的AFM针尖上，形成了一个局域增强的电磁场<sup>[5]</sup>，此电磁波场在动量空间中涵盖极广，弥补了入射的自由光场与SPPs模式的动量不匹配，可激发二维材料中的SPPs。SPPs以AFM针尖为源头，像水波一样迅速向四周以倏逝波的形式传播，遇到样品边界或其他光电导不连续的区域，会部分或者全部反射回来，与入射波发生干涉，形成稳定的驻波图案。这个驻波图案的周期通常是SPPs波长 $\lambda_p$ 的一半，即 $\lambda_p/2$ 。驻波信号向回传播至AFM针尖处，针尖通过复杂的机理将倏逝场信号转化为远场信号散射出去，由远处的红外探测器接收，于是实现了SPPs的直接成像，如图1-2所示。AFM针尖在SNOM系统中发挥了举足轻重的作用，它既实现了SPPs模式的激发，又实现了SPPs的直接探测<sup>[13]</sup>。SNOM系统成像的分辨率( $\sim 20\text{nm}$ )突破了传统的光学衍射极限( $\sim 200\text{nm}$ )，仅受限于AFM针尖曲率的大小<sup>[5]</sup>。图1-2b是近场光学显微镜的光路图。入射的红外激光经分束镜分为激发光(图中红色)和参考光(图中绿色)，图1-2c是我们实验室搭建的光路。激发光经汇聚透镜精准地聚焦到纯金镀膜的AFM针尖上，经过AFM针尖散射的近场信号经透镜原路返回，与参考光汇合于探测器。此参考光是为了与信号光进行干涉，得到近场信号的相位图。通常为了在巨大的散射背景噪音干扰下提取有效的近场光信号，探测到的信号会通过锁相放大器，利用AFM针尖振动的频率为参考频率，提取高阶(2、3阶)信号。

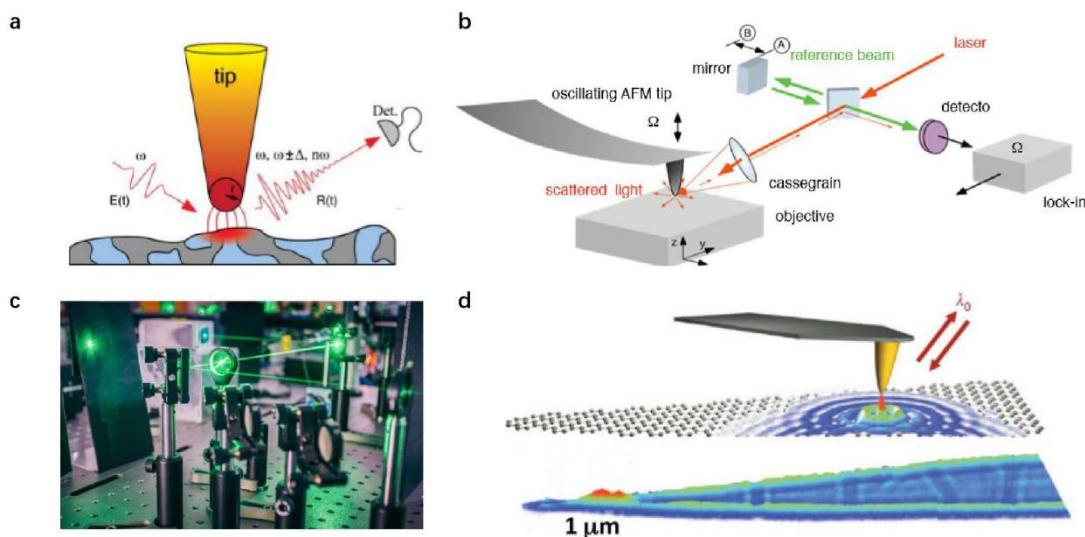


图 1- 2 近场光学显微镜

a. SNOM 系统中 AFM 针尖激发与散射 SPPs 的示意图。b. SNOM 系统的光路简易图。c. 实验室实际搭建的 SNOM 系统光路。d. 文献中利用 SNOM 技术观测的三角形石墨烯条带 SPPs 图。上半图是 AFM 针尖探测石墨烯的示意图，下半图是实验中测得的近场强度信号图，其中经石墨烯边缘反射的水波状条纹便是 SPPs 驻波。a 取自<sup>[14]</sup>，b 取自<sup>[8]</sup>，d 取自<sup>[4]</sup>。

SNOM系统让我们得以探知SPPs的微观奇妙世界。图1-2d展示的是早年文献<sup>[4]</sup>中利用SNOM系统探测到的石墨烯SPPs强度图。其中上半图是AFM针尖探测石墨烯（图中三角形）SPPs的

示意图，下半图是实验中测得的近场强度图。图中经针尖激发并由石墨烯条带边缘反射的水波状条纹便是SPPs。

SNOM系统的发明，打开了低维材料SPPs世界的大门，吸引了世界范围内大量的研究。一些较早期的文章，利用SNOM成像技术，便捷地获得了单层石墨烯上的SPPs驻波图案：从简单的硅衬底上的石墨烯<sup>[3][4]</sup>，到以原子级平整的绝缘材料氮化硼为衬底的石墨烯<sup>[10][15]</sup>，再到热损耗被高度抑制的60K低温下<sup>[16]</sup>，研究者们不仅观察到了经石墨烯边缘反射的周期为 $\lambda_p/2$ 的表面等离激元驻波，还观察到了直接由近场信号强烈的金电极激发的周期为 $\lambda_p$ 的等离激元图案<sup>[17]</sup>；既观测到了波长随石墨烯载流子浓度呈 $\lambda_p \sim \sqrt{n}$ 的规律<sup>[18]</sup>，也得到了传播距离很长的低损耗SPPs<sup>[16]</sup>。由于SPPs在光电导不连续的区域存在部分反射，利用近场光学SNOM系统在双层、三层石墨烯上又观测到了AB、BA堆叠（双层）和ABC、ABA堆叠（三层）的畴壁<sup>[19][20]</sup>，并发现了量子谷电流<sup>[21][22][23]</sup>。在SNOM系统的帮助下，也实现了低维材料局域应变点的直接成像与探测，如氮化硼表面局域应变的发现<sup>[24]</sup>。不局限于二维材料，维度更低的一维系统的SPPs也有独特的性质<sup>[25][26][27][28][29][30]</sup>。如碳纳米管的SPPs波长呈现量子化<sup>[29]</sup>，波长大小只与碳管根数（导电通道的个数）有关，性质和其他维度的材料大不相同；一维银线的SPPs与氮化硼内的声子极化子相互作用，将SPPs的能量以切伦科夫辐射的形式传递给氮化硼中的声子极化子<sup>[30]</sup>。此外，SPPs和SNOM技术的结合，也让研究者得以探究不同维度材料的边缘反射相位规律<sup>[31][32][33]</sup>。如今关于低维材料SPPs的研究，新颖的材料广泛，如黑磷<sup>[34]</sup>等；新颖的技术也广泛，如SNOM技术与超快光学结合，实现了时间和空间的高分辨<sup>[35]</sup>，探究了转瞬而逝的动态过程；和光谱学等手段结合，研究了各种低维材料系统的SPPs性质，比如双层（魔角）石墨烯<sup>[36][37]</sup>、过渡金属硫化物<sup>[38][39]</sup>等。

研究石墨烯SPPs性质，能够让我们更清楚地了解这种低维材料的‘脾气’，从而更好地用它来压缩、操控、存储电磁波信息。这对于表面等离激元光学、纳米光学的发展和完善都有重要意义。

## 第二章 单层石墨烯 SPPs 的实验现象与分析

石墨烯由于其能带具有独特的无质量狄拉克费米子的性质，受到低维材料领域广泛的的关注和研究。由于和传统的体材料金属不一样的电子带结构，以及低维度的静电屏蔽作用<sup>[40]</sup>，石墨烯的SPPs有完全不同的性质。石墨烯的SPPs具有传播距离长（即衰减损耗小）的优点。石墨烯SPPs传播的距离比金属银高整整一个数量级<sup>[10]</sup>。此外，石墨烯SPPs具有高度压缩的能量场。现定义压缩比为：

$$\beta = \frac{\lambda_0}{\lambda_p} \quad (2-1)$$

其中 $\lambda_0$ 是入射的真空光波长， $\lambda_p$ 是石墨烯SPPs波长。早期的一篇研究发现了 $\beta \sim 40$ 的高压缩比<sup>[4]</sup>；而在最近的超低温近场光学研究中，达到了更高的压缩比  $\beta \sim 66$ <sup>[16]</sup>。更进一步，最近一篇文献利用石墨烯/氮化硼/金属的巧妙结构，预言了实现  $\beta \sim 170$  的可能性<sup>[41]</sup>。

本章利用SNOM系统，观测单层石墨烯SPPs的基本现象，并分析其波长随载流子浓度的演变规律。

### 2.1 实验基本现象与细节分析

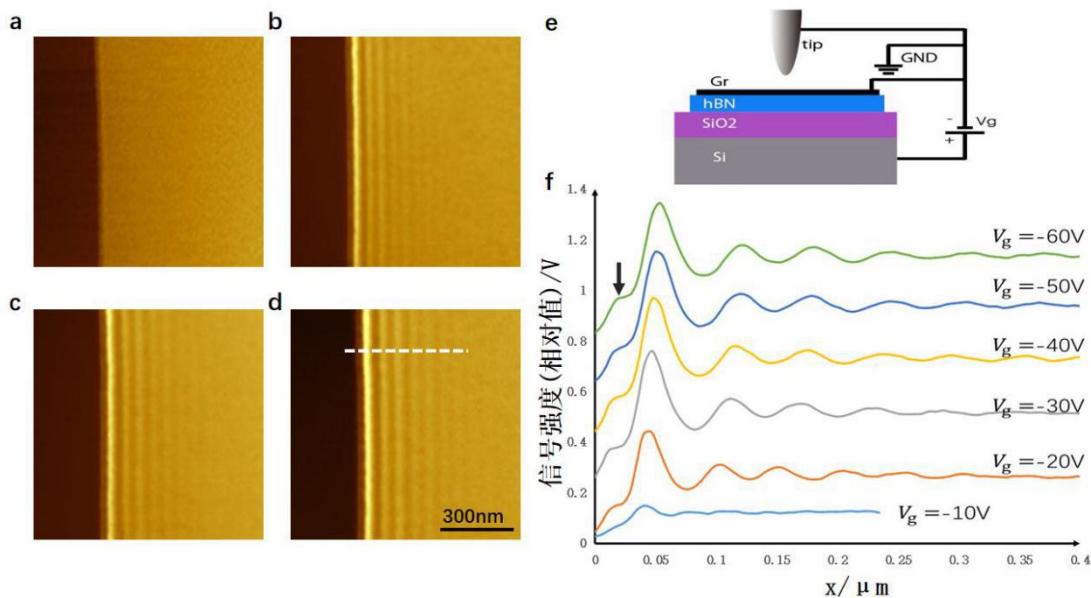


图 2-1 以氮化硼为基底的单层石墨烯 SPPs

a-d. 不同栅压下石墨烯 SPPs 的近场成像。a-d 的背栅压  $V_g$  分别为 0V, -20V, -40V, -60V。e. 实验所做异质结器件及其电路连接的侧面示意图。图中 Si、SiO<sub>2</sub>、hBN、Gr 分别代指硅、氧化硅、氮化硼、石墨烯。石墨烯和 AFM 针尖始终保持接地，栅压  $V_g$  调控硅片的电势。f. 石墨烯 SPPs 的侧面剖面图。曲线为从以 a-d 为代表的实验数据中提取，提取位置在 d 中用白色虚线标出。横坐标为数据点到石墨烯边缘的垂直距离 x，纵坐标为近场信号的强度 S( $\omega$ )。图中黑色小箭头示意石墨烯边缘的位置。

图2-1是本人制备的一个典型的单层石墨烯场效应晶体管器件，其中图2-1e是器件的侧面示意图。石墨烯以氮化硼为衬底，叠放在硅片上。氮化硼的作用是为石墨烯提供一个原子级平整的绝缘平面，从而减小石墨烯的散射损耗<sup>[10]</sup>，使得石墨烯的SPPs能够传播更远的距离。相比叠放在粗糙硅片表面的石墨烯（如图2-2），叠放在氮化硼上的石墨烯SPPs条纹图案更加清晰，传播距离也更远。

实验中我们保持石墨烯和AFM针尖接地，用 Keithley 2400电源表调控硅的电势。图2-1a-d为扫描得到的近场图像。每幅图右侧信号较强的明亮区域是石墨烯，左侧较暗的是氮化硼衬底。沿着石墨烯的边缘有一条条类似水波纹的图案，即为经石墨烯边缘反射的SPPs驻波。随着栅压逐渐增大，SPPs信号逐渐增强，且波长也逐渐增大。

图2-1e是不同栅压下SPPs强度的剖面图，是在样品同一位置垂直于石墨烯边缘拉线所得（如图2-1d白色虚线所示）。石墨烯边缘位置是图2-1e曲线最左端突起的信号‘台阶’，如图中黑色小箭头所示。

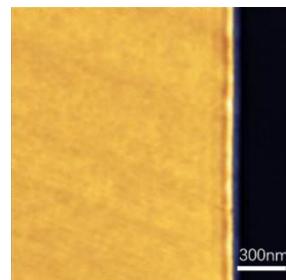


图2-2 以硅片为衬底的石墨烯 SPPs (栅压大小为-60V)

理论上经石墨烯边缘反射的SPPs驻波信号应该是一个衰减的正弦函数形式<sup>[42]</sup>：

$$S(\omega) = e^{-\frac{2\pi x}{Q\lambda_p}} \sin\left(\frac{4\pi x}{\lambda_p}\right) \quad (2-2)$$

其中Q为品质因子。实验现象与此基本相符，图2-1f中不同栅压下经石墨烯边缘反射形成的SPPs驻波图案均呈一个逐渐衰减的正弦图案。

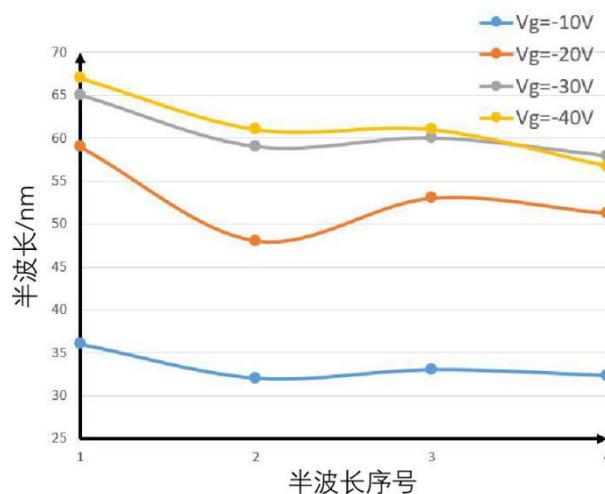


图2-3 SPPs 不同峰之间测量出的半波长的波动

以从石墨烯边缘往内部的顺序给半波长编号，第一、二个近场强度峰之间为第一个半波长，第二、三个峰之间为第二个半波长，以此类推。

然而仔细观察，还是能发现一些细小的偏差。如图2-3，不同栅压下所有曲线第一个半波长（第一个峰与第二个峰之间）均要长一些，第二个半波长稍短一些，第三个半波长又比第二个稍微长一点，以此类推，因此在严格上不能算是个衰减的正弦函数。背后的原因是SPPs波形还受石墨烯边缘激发的影响。如之前所述，稳定的SPPs信号是由AFM针尖激发，经样品边缘反射回来与入射波形成的驻波，其波长为SPPs的一半。但是实际上还有一小部分较弱的信号由边缘直接激发，与上述较强的驻波信号叠加，使得各个峰在前后有一定的偏移。SPPs的强度剖面图应遵循<sup>[10]</sup>：

$$\xi_{\text{opt}} = A \frac{e^{i2q_p x}}{\sqrt{x}} + B \frac{e^{iq_p x}}{x} \quad (2-3)$$

的规律。其中第一项为主要的波长为 $\lambda_p/2$ 的驻波，第二项为边缘激发的 $\lambda_p$ 的波。

以石墨烯边缘为起点计算，第一个半波长受边缘激发波的影响较大，越往石墨烯内部受的影响越小；但是同时由于越往石墨烯内部衰减越大，波形也越不清晰。所以综合这两个因素，用第二、三个半波长测量 $\lambda_p$ 是最为准确的。

## 2.2 石墨烯 SPPs 波长随载流子浓度的演变关系

石墨烯的SPPs波长受载流子浓度调控，且二者成根号比的关系：

$$\lambda_p \propto \sqrt{n} \quad (2-4)$$

这要从复波矢 $q_p(\omega)$ 说起。复波矢是SPPs的重要参数：它的实部代表SPPs的波长大小 $\lambda_p = \frac{2\pi}{Re(q_p)}$ ，而虚部代表SPPs的衰减程度 $\gamma_p = \frac{Im(q)}{Re(q)}$ 。可以说一个复波矢，囊括了SPPs最重要的信息。而复波矢受光电导 $\sigma(\omega)$ 的‘统治’<sup>[18]</sup>：

$$q_p(\omega) = \frac{i\omega(1+\epsilon_{\text{sub}}(\omega))}{4\pi\sigma(\omega)} \quad (2-5)$$

Drude模型告诉我们，光电导和石墨烯的费米能有着直接的联系：

$$\sigma(\omega) = \frac{i}{\pi} \frac{D}{\omega + i\tau^{-1}} \quad (2-6)$$

其中 $D = \frac{e^2}{\pi\hbar^2} E_F$  是石墨烯的Drude宽度。

于是光电导成为一个媒介，将石墨烯表面SPPs波长与费米能联系到了一块：

$$\lambda_p(\omega) = \frac{8\pi e^2 E_F}{\hbar^2 \omega^2 (1 + \epsilon_{\text{sub}}(\omega))} \quad (2-7)$$

同时石墨烯能带狄拉克点附近的线性色散关系：

$$E = \hbar v_F k \quad (2-8)$$

导致了费米能与载流子浓度的根号比关系：

$$E_F = \hbar v_F \sqrt{\pi n} \quad (2-9)$$

而由于狄拉克点附近石墨烯的态密度很小，费米能受载流子浓度的调控是很灵敏的。

综合式(2-7)与(2-9)，理论上石墨烯SPPs和载流子浓度应成根号比的关系 $\lambda_p \propto \sqrt{n}$ ，或者换成实验可测的量来表示，为 $\lambda_p \propto \sqrt{V}$ ，其中 $V$ 是背栅栅压大小。

图2-4为实验中不同栅压下测量得到的 $\lambda_p$ 。在我读过的文献中，石墨烯SPPs波长与载流子浓度的根号比关系深深印在我的脑海。因此，在当我自己动手实验验证这一关系时，结果非常出乎我的意料：图2-4a数据和理论预言的 $\lambda_p \propto \sqrt{V}$ 吻合的非常不好，只有30V以内的数据基本用关系(2-4)拟合的较好。假若 $\lambda_p \propto \sqrt{V}$ 成立，那么 $\lambda_p^2$ 应和 $V$ 成线性关系，且更加直

观。于是我又画了 $\lambda_p^2$ 随 $V$ 的变化图, 如图2- 4b所示。很明显, 以30V为分界线, 较小电压的时候二者成良好的线性关系, 而较大电压数据明显偏离线性关系, 且电压越大, 偏离的越多。这表明理论上的 $\lambda_p \propto \sqrt{V}$ 关系在栅压较低的时候是适用的, 而在栅压较高的时候这个关系就被破坏了。

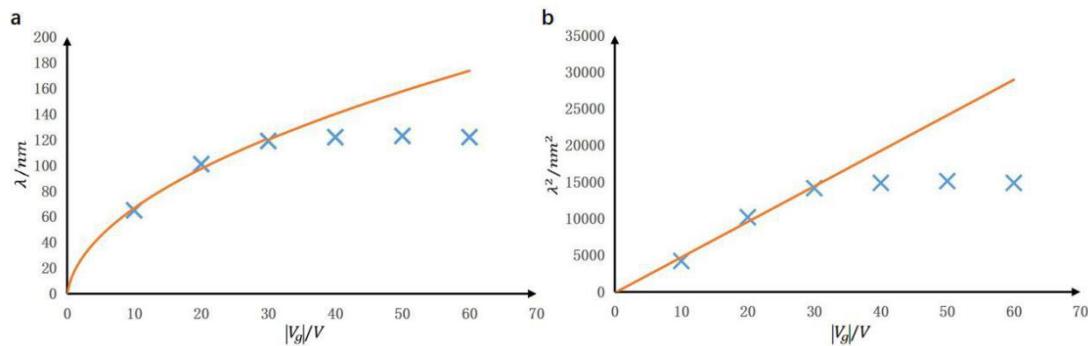


图 2- 4 单层石墨烯 SPPs 波长随背栅压绝对值 $|V_g|$ 的变化

a 为原始数据, 即 SPPs 波长随背栅压绝对值的变化。b 为波长的平方随背栅压绝对值的变化。实验中  $V_g$  为负值, 但为便于观测, 横坐标取了背栅压的绝对值。 $|V_g|$  在 30V 以内时, 数据与理论吻合的较好:  $\lambda_p \propto \sqrt{V}$ ,  $\lambda_p^2 \propto V$ 。但是超出 30V 后实验数据就和理论相差很大了, 且电压越高, 偏差越厉害。

究其原因, 发现是实验中一个习以为常的现象被忽略了: 实验中石墨烯 SPPs 的测量是在常温、大气中进行。实际上, 空气中的分子, 特别是带电离子, 对电学、光学实验有着不可忽视的作用。如图 2- 5, 如果给底层硅片施加正电压, 顶层的石墨烯则感应出负电荷。但是, 由于空气中大量的正负离子存在, 与顶层石墨烯载流子同号的空气自由离子(负电荷)会由于内部电场的吸引而吸附在石墨烯表面, 这两部分负电荷之和与底层硅中的正电荷相当, 所以石墨烯样品的实际载流子浓度会比理论偏少; 而由于 SPPs 波长与载流子浓度的依赖关系, 因此测量得到的波长会比理论较小一些。这种效应在栅压高的时候表现的越明显, 因此随着栅压增高, 数据越偏离理论线。当然, 不可避免有少量的异号自由离子(正电荷)由于正负电荷吸引而吸附在石墨烯载流子上, 但是它们对石墨烯载流子浓度影响不大。文献中传统的常温 SNOM 测量, 验证 $\lambda_p \sim \sqrt{V}$ 关系成立的文献, 也只将数据展示到了较低的栅压处<sup>[4]</sup>, 如图 2- 5c, 横坐标在 35V 就截止了。

只有在理想的真空环境中, 才能消去大气分子的影响。其中一种方法是在超低温环境中进行 SNOM 测量。当然这对技术的要求相当高, 一般实验室条件非常难实现。近年一篇超低温 SNOM 的实验文章<sup>[16]</sup>, 的确在很高的栅压(接近 100V)下验证了 $\lambda_p \sim \sqrt{V}$  的成立, 如图 2- 5d 所示。

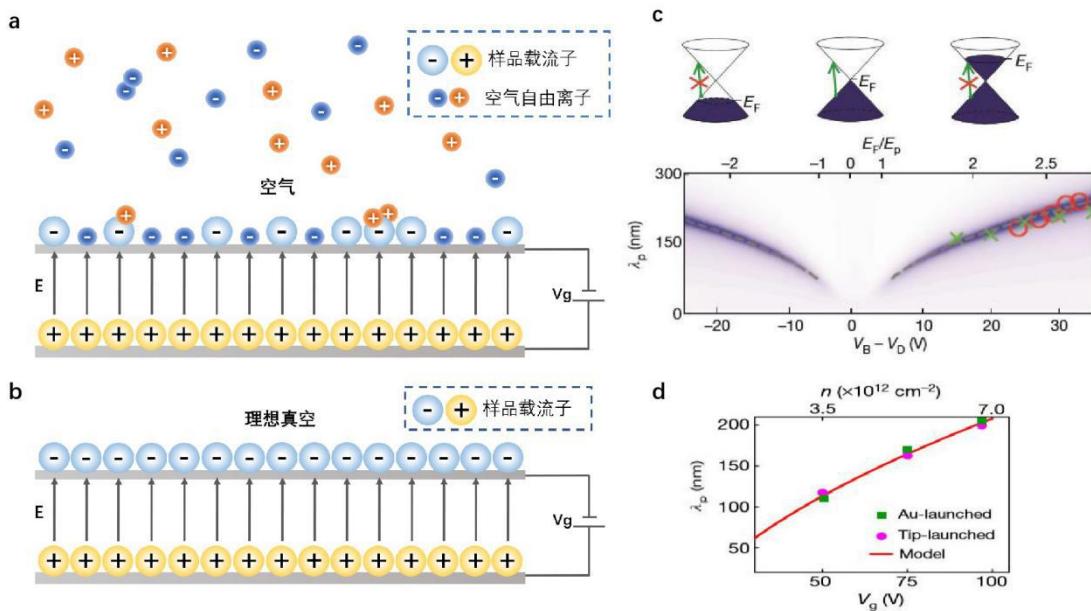


图 2-5 石墨烯 SPPs 波长随栅压变化偏离理论曲线的图解与验证

a、b 分别为施加栅压时，大气中与理想真空中的石墨烯器件的微观示意图。a. 大气中，由于受到平行板电容器内部电场的影响，与顶层样品（石墨烯）载流子同号的空气自由离子被捕获（图中深蓝色负电荷），使得实际的石墨烯载流子浓度比理论少。同时会有少量异号电荷（图中橙色正电荷）吸附在顶层石墨烯载流子上，但是对石墨烯载流子浓度影响不大。图中  $V_g$  代表栅压， $E$  代表平行板电容器中间的电场。b. 理想真空中，实际的石墨烯载流子浓度才符合平行板电容器模型。抽真空或者在超低温下均可以达到较高的真空度。c. 常温下 SPPs 波长随栅压的变化，虽然与开根号关系吻合的很好，但是该文献仅画到低电压 35V 以下。低栅压下本篇工作数据和该文献是吻合的。d. 超低温 SNOM 测量，由于大气离子的影响已很小，在接近 100V 的高栅压下实验数据和理论曲线吻合的很好。c、d 的文献数据验证了 a、b 示意的理论解释。c 取自<sup>[4]</sup>，d 取自<sup>[16]</sup>。

### 2.3 两种方法计算石墨烯电荷浓度

整合式子(2-7)与(2-9)，得：

$$\lambda_p(\omega) = \frac{8\pi^{3/2}e^2v_F\sqrt{n}}{\hbar\omega^2(1+\epsilon_{sub}(\omega))} \quad (2-10)$$

该式采用的是高斯单位制。其中石墨烯的费米面速度为光速的  $1/300$ :  $v_F = c/300$ ; 角频率  $\omega = 2\pi c/\lambda_{IR}$ ,  $\lambda_{IR}$  为入射的中红外激光波长:  $\lambda_{IR} = 10.6\mu m$ 。 $\epsilon_{sub}$  为衬底氮化硼的有效相对介电常数，由于实验满足氮化硼厚度远大于 SPPs 波长的条件，计算时有效相对介电常数可以采用氮化硼平面内和垂直平面分量的几何平均<sup>[18]</sup>:

$$\epsilon_{sub} = \sqrt{\epsilon_{xx}\epsilon_{zz}} = 4.21 \quad (2-11)$$

式(2-10)不仅蕴含着  $\lambda_p$  与载流子浓度  $n$  的比例关系，还是利用 SPPs 波来计算低维材料电荷浓度的一种重要方法。由这个关系可把实验测得的 SPPs 波长换算成载流子浓度:

$$n = \left( \frac{300\hbar\omega^2\lambda_p(\omega)(1+\epsilon_{sub}(\omega))}{8\pi^{3/2}e^2c} \right)^2 \quad (2-12)$$

此外，最近看到文献中另一种计算电荷密度的方法，很有意思，故论述如下。

低维材料器件常被抽象成平行板电容器，以简化理解。因此，在计算简单石墨烯器件的电荷密度时自然会想到用我们耳熟能详的式子：

$$Q = C * V \quad (2-13)$$

其中：

$$C = \frac{\varepsilon S}{d} \quad (2-14)$$

将式(2-14)带入式(2-13)，等式左右正好消去不易计算的面积  $S$ ，得电荷密度  $n$ 。但是上述想法忽略了低态密度材料的一个重要性质：量子电容效应。低维材料石墨烯的势能关系由下式描述<sup>[43]</sup>：

$$eV = e\varphi + \mu \quad (2-15)$$

其中  $\varphi$  是电势， $\mu$  是化学势， $V$  是电化学势，而外界电压表所量的数值实为器件的电化学势。由于习惯上化学势指的就是费米能，即量纲是能量，故式子中没有乘上电荷  $e$ 。图 2-6a 以石墨烯-氮化硼-金属器件为例，画出了三个势能的相对关系。

定义量子电容为：

$$C_Q = \frac{Se^2 \partial n}{\partial \mu} \quad (2-16)$$

其中  $S$  为石墨烯面积， $n$  为电荷密度， $\mu$  是化学势， $\frac{\partial n}{\partial \mu}$  是微分态密度。则式(2-15)可以改写为<sup>[43]</sup>：

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_G} + \frac{1}{C_Q} \quad (2-17)$$

其中  $C_G$  正是我们熟知的几何电容：

$$C_G = \frac{Se \partial n}{\partial \varphi} \quad (2-18)$$

式(2-17)表明总的等效电容为一个几何电容和一个量子电容串联。和传统体金属很大不同的是，当费米面接近狄拉克点时，石墨烯态密度变的很小，于是相应的量子电容  $C_Q$  很小，在串联中反而起到主导的效应。如图 2-6b 所示，随着电压（绝对值）的减小，即费米能越低，量子电容急剧减小；然而稍大的电压下，量子电容就趋于平常，可以近似忽略了。

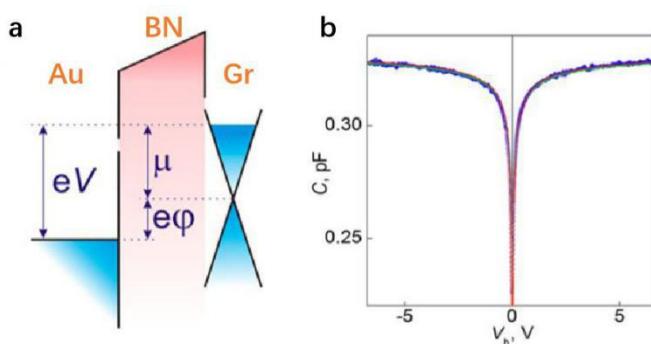


图 2-6 石墨烯的量子电容效应

a. 电化学势、电势、化学势三者关系示意图。图中 Au 代表金底电极，BN 为氮化硼绝缘层，Gr 为顶层石墨烯。 $\varphi$ ,  $\mu$ ,  $V$  分别是电势、化学势、电化学势。石墨烯的低态密度导致化学势  $\mu$  占很大影响地位。b. 石墨烯量子电容随栅压的变化。在小电压的时候，量子电容急剧减小，趋近于零，在等效的串联电容中占主导地位。a-b 取自<sup>[43]</sup>。

由于底电极硅的态密度相对很大，化学势不怎么变化，器件的化学势差可以近似视为石

墨烯化学势变化:

$$\mu = E_F - E_D = sgn(n) \hbar v_F \sqrt{\pi |n|} \quad (2-19)$$

$sgn(n)$ 在载流子为电子时为正、空穴为负。由几何电容(2-18)可计算电势:

$$\varphi = \frac{Sen}{C_G} = Sen \frac{d}{\epsilon_0 \epsilon_r S} \quad (2-20)$$

考虑石墨烯器件中间绝缘层包含氮化硼、硅片表面的氧化硅层以及两层空气薄膜。因此式(2-20)可以细化为三个电容的串联<sup>[44]</sup>:

$$\varphi = \frac{en}{\epsilon_0} \left( \frac{d_{BN}}{\epsilon_r BN} + \frac{d_{SiO2}}{\epsilon_r SiO2} + \frac{d_{vac}}{\epsilon_r vac} \right) \quad (2-21)$$

于是针对我们的实验器件——单层石墨烯场效应晶体管，可细化(2-15)模型为:

$$-eV_g = \frac{e^2 n}{\epsilon_0} \left( \frac{d_{BN}}{\epsilon_r BN} + \frac{d_{SiO2}}{\epsilon_r SiO2} + \frac{d_{vac}}{\epsilon_r vac} \right) + sgn(n) \hbar v_F \sqrt{\pi |n|} \quad (2-22)$$

其中电化学势用与之相等的电压表的示数 $V_g$ 表示。左端加负号是因为 $V_g$ 是 Keithley 2400 电源表的示数，而本实验的设置是顶层石墨烯接地，底层硅片连接电源表，故换算成上层与底层电极的电化学势差需要加一个负号。式子(2-22)可以视为 $\sqrt{n}$ 的一个二次函数。已知栅压，由式(2-22)可以计算出顶层石墨烯的载流子浓度大小。

实验中底层氮化硼的厚度 $d_{BN}$ 约为 5nm，氧化硅的厚度 $d_{SiO2}$ 约为 285nm，石墨烯与氮化硼间、氮化硼与氧化硅之间的空气夹层近似可以看做单层低维材料样品的厚度 $d_{vac} \approx 0.33nm$ 。查阅资料，相对介电常数分别为 $\epsilon_{rBN} = 4.21$ ， $\epsilon_{rSiO2} = 3.9$ ， $\epsilon_{rvac} = 1$ 。本式子的计算按照国际单位制。

带入具体参数，用两种不同的方法计算载流子浓度如表 2-1 所示。

表2-1 不同栅压下，两种不同方法计算得到的载流子浓度

$V_g/V$	$\lambda_p/nm$	$n/\times 10^{12} cm^{-2}$ (波长法)	$n/\times 10^{12} cm^{-2}$ (电容法)
-10	65	1.09	0.735
-20	101	2.64	1.47
-30	119	3.67	2.21
-40	122	3.85	2.95
-50	123	3.92	3.70
-60	122	3.85	4.44

出乎意料的是，这两种方法算的结果在同一数量级 ( $10^{12} cm^{-2}$ )。查阅文献，结构类似的石墨烯器件的载流子浓度均在 $10^{12} cm^{-2}$ 上下量级<sup>[10][18]</sup>，与本文所算相互吻合，说明这两种方法都是比较靠谱的。

如图 2-7，对比两种方法计算得到的不同栅压下的载流子浓度。蓝色点是用波长法计算的，橙色点是用量子电容法计算的。电容法计算的载流子浓度  $n$  与栅压  $V_g$  基本呈线性关系，原因是栅压（绝对值）超过 10V 后，量子电容数值已经较大，量子电容效应已经不太明显了，因此电荷浓度和栅压大小基本成正比。而波长法计算的载流子浓度，起先在低栅压的时候比电容法的结果大，但是随着栅压增大却增幅慢慢减小，甚至最后小于电容法的数值。原因应当与之前分析的一致，即栅压较大时由于石墨烯表面电荷的吸附，导致实际的载流子浓度比理论上的小，且这个现象随着栅压增大越来越明显。但是可以看到，两种截然不同的方法得到的载流子浓度在数量上相差不大，总体还是可靠的。

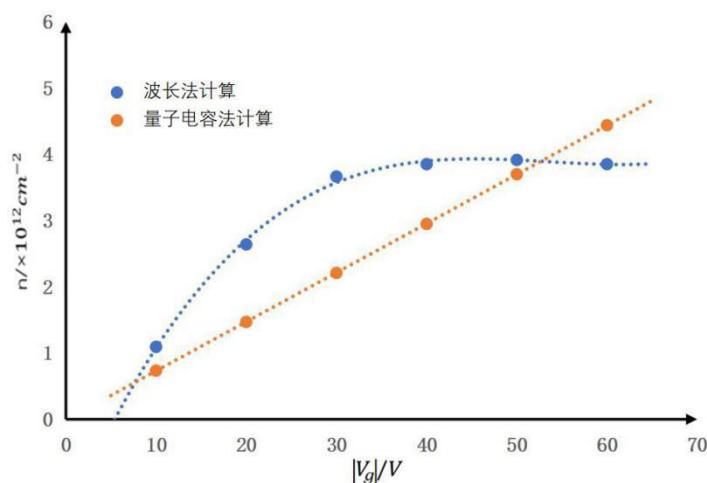


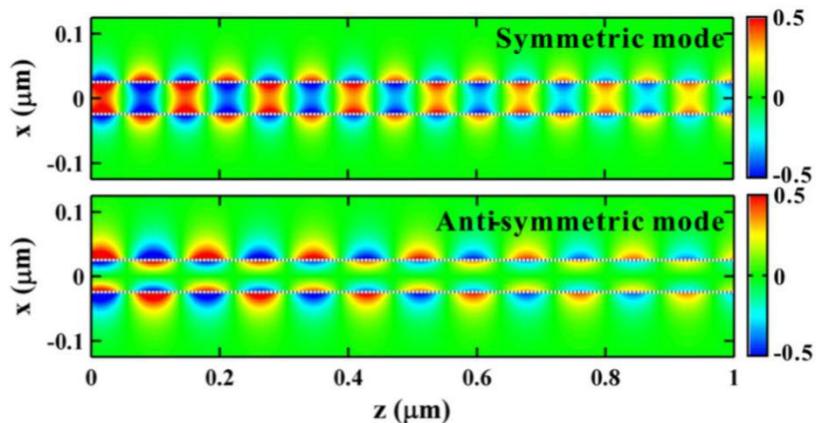
图 2-7 两种不同方法计算得到的载流子浓度随背栅压绝对值的变化

## 2.4 本章小结

本章探究了单层石墨烯的 SPPs 基本性质。首先在不同栅压下测量了经石墨烯边缘反射的 SPPs 驻波波形，呈衰减的正弦函数形式，并且由于信号微弱的边缘激发 SPPs 的存在，SPPs 半波长有微弱的波动。此外，还探究了 SPPs 波长随栅压的变化关系，并指出高栅压下波长偏离理论曲线的原因是空气中离子的吸附。章末运用两种不同的方法计算石墨烯的载流子浓度，计算结果在同一数量级，验证了这两种方法的可靠性。

### 第三章 石墨烯 SPPs 相互作用模式的实验观测与分析

#### 3.1 实验的理论背景



**图 3-1 费米能相等时，两层石墨烯 SPPs 相互作用的基本相互作用模式的理论模拟图**  
上下两幅图分别是对称模式和反对称模式。图中彩色呈周期性变化的为 SPPs 电场分布，红色、蓝色分别代表向上和向下的电场线。取自<sup>[45]</sup>。

单层石墨烯边缘反射的 SPPs 驻波大体是呈衰减的正弦函数式的，而如果两片石墨烯的 SPPs 相互作用相互作用，会是什么样的呢？如图 3-1，曾有理论预言，当两片石墨烯的费米能大小相等的时候，它们的 SPPs 会发生强烈的相互作用。当层间的隧穿电流很弱的时候，有两个基本相互作用模式：对称和反对称模式<sup>[45]</sup>。亦有文献称之为同相位（in-phase）和反相位（out-of-phase）<sup>[44]</sup>。当上下两层石墨烯所带的电荷类型相反，即一层为空穴另一层为电子，尽管整个系统的总电荷为 0，相互作用 SPPs 相互作用的基本模式仍存在：其中对称模式（即同相位模式）在长波极限处是声学色散关系；而反对称模式（即离相位模式）仍然是正常的光学色散关系，和单层石墨烯的色散关系并无二异。相反，如果上下两层石墨烯电荷类型相同，则反对称模式是声学色散关系；而对称模式仍然是正常的光学色散关系<sup>[44]</sup>。

声学等离激元模式在长波段遵循以下式子描述<sup>[44]</sup>：

$$\lambda_{aco}(\omega) = \frac{2\pi v_F}{\omega} \frac{1+4\alpha_{aco}(\omega)d\sqrt{\pi n}}{\sqrt{1+8\alpha_{aco}(\omega)d\sqrt{\pi n}}} \quad (3-1)$$

满足  $\omega \propto q$  的色散关系。其中 d 是衬底氮化硼的厚度， $\alpha_{aco}(\omega)$  是声学模式的有效精细结构常数：

$$\alpha_{aco}(\omega) = \frac{e^2}{\hbar v_F \epsilon_{zz}(\omega)} \quad (3-2)$$

$\epsilon_{zz}(\omega)$  为衬底氮化硼相对介电函数垂直于表面的分量。

光学等离激元模式遵循以下式子描述<sup>[44]</sup>：

$$\lambda_{opt}(\omega) = \frac{8\pi^2 v_F^2 \alpha_{opt}(\omega) \sqrt{n}}{\omega^2} \quad (3-3)$$

满足  $\omega \propto \sqrt{q}$  的色散关系。其中  $\alpha_{opt}(\omega)$  是光学模式的有效精细结构常数：

$$\alpha_{opt}(\omega) = \frac{2e^2}{\hbar v_F(\epsilon_{BN}(\omega)+1)} \quad (3-4)$$

$\epsilon_{BN}(\omega)$  为衬底氮化硼有效相对介电函数，同前，取平行平面分量与垂直平面分量的几何平均值。

仔细对比式(3-3)和(2-10)，发现它们其实是同一个式子，不但保持着  $\lambda_p \propto \sqrt{n}$  的比例关系，而且连参数都是一样的，只不过式(3-3)比式(2-10)多一个系数2。这说明相互作用光学模式可以等效视为普通的单层石墨烯 SPPs 色散关系；只不过由于是两层石墨烯同时传导载流子，光电导为标准的单层石墨烯的两倍，故式(3-3)是式(2-10)的两倍。而相反，声学模式就完全不遵循  $\lambda_p \propto \sqrt{n}$  的规律。

我们制备了许多石墨烯-氮化硼-石墨烯异质结器件，期望利用近场光学成像技术直接观测到这两种模式的 SPPs 图案。我参与了这个项目，并在其中负责氮化硼较厚的异质结样品制作和近场信号采集。本章展示的内容均为我自己制作的器件、数据部分。

### 3.2 异质结基本结构和实验现象

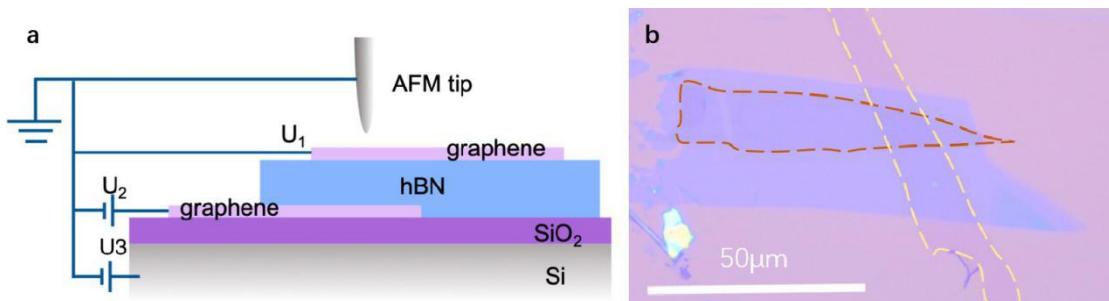


图 3-2 探究相互作用模式的异质结器件基本结构

a. 异质结结构的侧面示意图。图中 Si、SiO<sub>2</sub>、hBN、graphene 分别代指硅、氧化硅层、氮化硼、石墨烯。实验中顶层石墨烯与 AFM 针尖保持接地。b. 一个典型器件的实物示例图。由于石墨烯的衬度太低，图中用红色、黄色虚线分别圈出了顶层和底层石墨烯的轮廓。

图 3-2a 是这种‘三明治’异质结的侧面示意图，硅片上的样品层从下往上依次为底层石墨烯、氮化硼绝缘层、顶层石墨烯，上下两层石墨烯存在一块重叠的区域，也是我们重点要研究的区域。图 3-2b 是我的一个样品的实物图，蓝紫色的方形区域是氮化硼，红色虚线圈出的是顶层石墨烯、黄色虚线圈出的是底层石墨烯。后文中我将用 U<sub>1</sub>、U<sub>2</sub>、U<sub>3</sub> 分别代表顶层石墨烯、底层石墨烯、硅片的电势。为了避免静电导致的其他一些效应，AFM 针尖与 U<sub>1</sub> 均始终保持接地的。

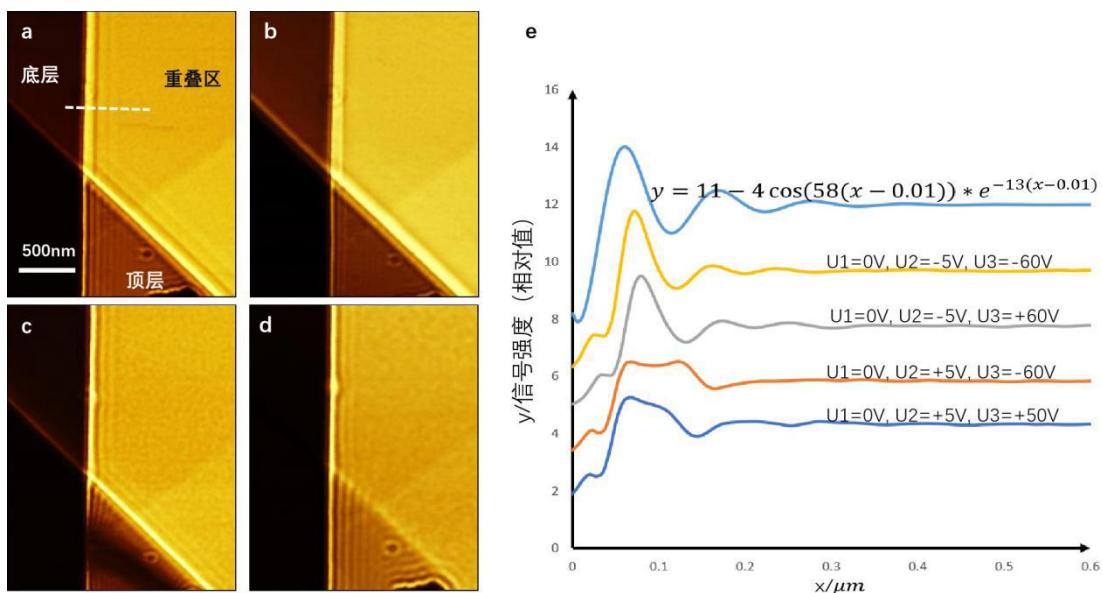


图 3-3 7 号样品重叠区的近场图，中间层氮化硼厚度约为 8.5nm

a-d 为挑出的  $U_2$  和  $U_3$  绝对值最大的 4 幅图，较有代表性。为简略，以  $(U_1, U_2, U_3)$  的形式表示 (1) – (4) 的电压分别为：(0V, +5V, +50V), (0V, +5V, -60V), (0V, -5V, +60V), (0V, -5V, -60V)。每幅图右下方颜色稍有变化的区域是由于中间层氮化硼有 1-2 层的分层所致。e 为重叠区经石墨烯边缘反射的 SPPs 驻波强度侧剖面图。其中最上方是人为加上的一条标准衰减正弦式曲线，作为对比。

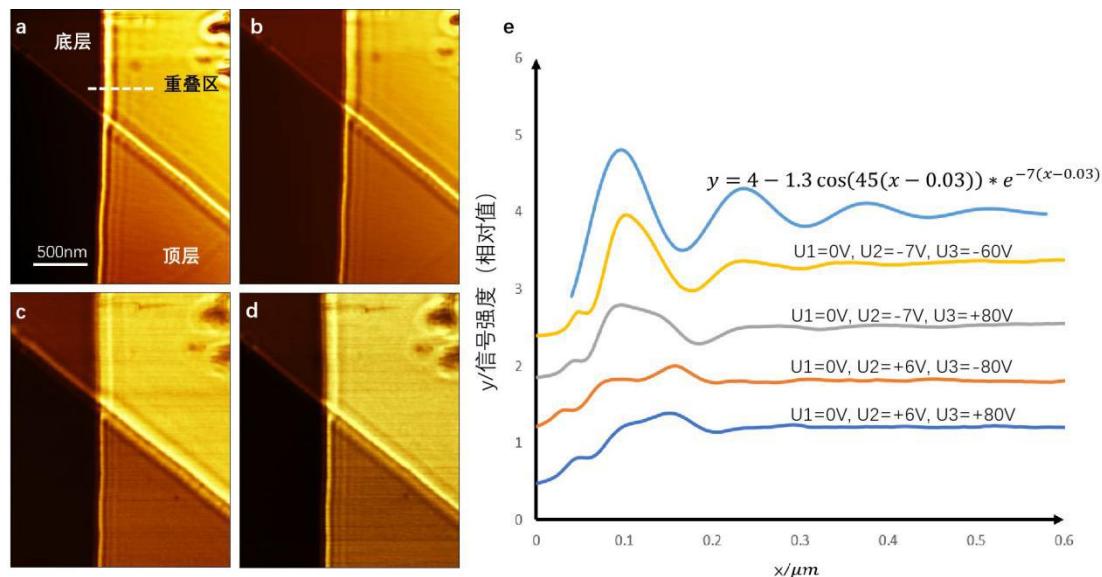


图 3-4 18 号样品重叠区的近场图，中间层氮化硼厚度约为 11nm

a-d 为挑出的  $U_2$  和  $U_3$  绝对值最大的 4 幅图，较有代表性。为简略，以  $(U_1, U_2, U_3)$  的形式表示 (1) – (4) 的电压分别为：(0V, -7V, -60V), (0V, -7V, +80V), (0V, +6V, -80V), (0V, +6V, +80V)。每幅图右上角不规则的暗点为重叠区样品破损缺陷处。e 为重叠区经石墨烯边缘反射的 SPPs 驻波强度侧剖面图，在 a 中白色虚线位置提取的数据。其中最上方是人为加上的一条标准衰减正弦式曲线，作为对比。

图3- 3是我的7号样品的近场强度图。图3- 3a-d是挑出的4幅具有代表性的近场图。它们分别是实验过程中 $U_2$ 和 $U_3$ 绝对值的最大时候，同时也是现象最明显的4幅图。每幅图右侧为顶层石墨烯，左上方较暗的为底层石墨烯，右上方信号较强的明亮区域为它们的交叠区域。顶层石墨烯的SPPs在大部分图都是很清晰的，呈衰减的正弦状；底层石墨烯由于氮化硼的遮盖，SPPs信号很不明显。然而在重叠区域，石墨烯边缘的反射并不是简单的正弦型。不同的 $U_2$ 、 $U_3$ 下，重叠图边缘反射的SPPs波形有很大的变化。如图3- 3e重叠区波形的统计曲线，其中最上方的曲线是我人为加上去的一条标准的衰减正弦曲线，作为对比。可以看到，黄色和灰色的曲线比较接近衰减正弦，其他两条都远远偏离了，很像是几条曲线的叠加。

图3- 4是18号器件的近场图，器件的氮化硼厚度较一厚些。现象是相似的，在不同的栅压下，重叠区的等离激元波形有很大的不同。这暗示着背后有着奇妙的演变规律。

### 3. 3 费米面演变规律分析

我对18号样品的数据做了系统的统计和分析。首先保持 $U_1$ 、 $U_3$ 接地，将底层石墨烯在正电压区调控，如图3- 5a所示。很明显，重叠区的SPPs波形和单层石墨烯大不相同。重叠区经石墨烯边缘反射的波形随着 $U_2$ 的增大剧烈地变化着，信号最强的最高峰从最前端（最靠近石墨烯边缘；图3- 5a中黄、灰色曲线）逐渐移动到偏后端（稍微远离石墨烯边缘；图3- 5a中橙、蓝色曲线），如黑色箭头所示。此外振幅也逐渐变大。将 $U_2$ 固定在+6V，调节硅片栅压 $U_3$ 的大小，如图3- 5c所示。虽然 $U_3$ 从-80V到+80V变化了160伏，但是波形并没有特别明显的变化，远不及 $U_2$ 的调控明显。可见重叠区受底层石墨烯栅压调控较敏感，而受底栅硅片的调控较弱。重新保持 $U_1$ 、 $U_3$ 接地，将底层石墨烯向负电压区调控，如图3- 5b所示。同 $U_2$ 的正电压区类似，重叠区经石墨烯边缘反射的波形随着 $U_2$ 绝对值的增大剧烈地变化着。但是和 $U_2$ 的正电压区的波形完全不一样。 $U_2$ 的负电压区，重叠区SPPs的波形更接近单层石墨烯；但是却又不是个真正意义上的衰减余弦，有一些畸变，在 $U_2=-7V$ 时表现的格外明显。同样，在 $U_2$ 的负电压区选一个较大的电压-7V固定，变化 $U_3$ 从-60V到+80V，如图3- 5d。虽然波形也远不及 $U_2$ 调控的明显，但是从 $U_3=-60V$ 到 $U_3=+80V$ ，波形经历了从接近标准的衰减余弦函数演变到比较畸形的波形图。这似乎暗示着随着 $U_3$ 的变化，样品经历了从纯粹的单层石墨烯SPPs到两个石墨烯SPPs相互作用的演变过程。

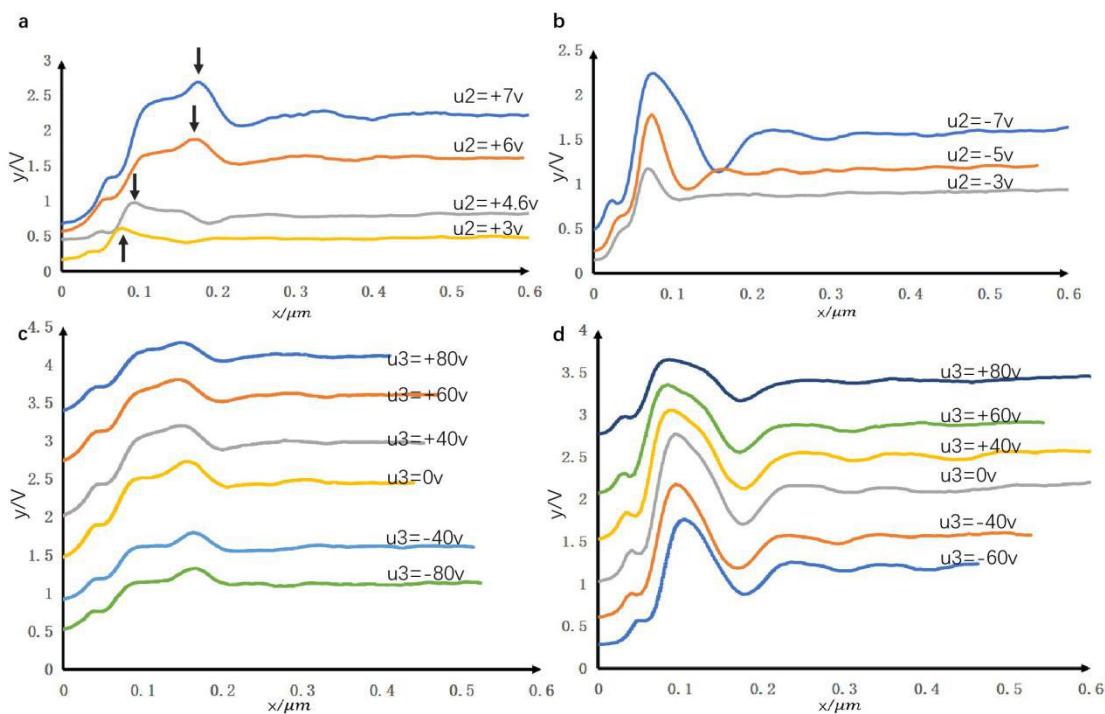


图 3-5 重叠区波形随栅压的演变

a.  $U_1=U_3=0V$ ,  $U_2$  为正, 重叠区波形随  $U_2$  的变化。b.  $U_1=U_3=0V$ ,  $U_2$  为负, 重叠区波形随  $U_2$  的变化。c.  $U_1=0V$ ,  $U_2=+6V$ , 重叠区波形随  $U_3$  的变化。d.  $U_1=0V$ ,  $U_2=-7V$ , 重叠区波形随  $U_3$  的变化。

为了验证上述猜想, 我统计了上述不同电压下上下两层石墨烯的SPPs半波长的变化, 分别是  $U_1=U_3=0V$ , SPPs 半波长随  $U_2$  的变化;  $U_1=0V$ ,  $U_2=-7V$ , SPPs 半波长随  $U_3$  的变化;  $U_1=0V$ ,  $U_2=+6V$ , SPPs半波长随 $U_3$ 的变化。由于统计时软件拉线无法做到严格垂直石墨烯边缘, 总有些偏差; 且底层石墨烯由于氮化硼的遮盖, SPPs波显得很不清晰, 带来误差, 因此每个数据点均采集了4次, 取平均而成。此外选择了波形的第一、第二个峰之间的距离作为半波长, 虽然如前所述, 这种取法会比真实的半波长偏大一些, 但是由于这两个峰最清晰, 误差最小, 是最合适用来观察波长随栅压的变化趋势的。如图3- 6a, 保持 $U_1$ 、 $U_3$ 接地, 随着 $U_2$ 电压(绝对值)的增大, 底层和顶层石墨烯的SPPs半波长均迅速地增大。但是电压两侧不对称: 当 $U_2$ 为正时, 底层石墨烯的SPPs波长总比顶层大; 而当 $U_2$ 为负时, 顶层的反而更大。但是不论 $U_2$ 是正是负, 底层石墨烯SPPs半波长随 $U_2$ 变化的都比顶层剧烈。见图3- 6b, 保持 $U_1$ 接地,  $U_2=-7V$ , 随着 $U_3$ 从-60V增大到+80V, 顶层石墨烯波长稍许变小, 而底层石墨烯波长较快增大。相反的, 如图3- 6c, 保持 $U_1$ 接地,  $U_2=+6V$ , 随着 $U_3$ 从-80V增大到+80V, 顶层石墨烯波长稍许增大, 而底层石墨烯波长较快变小。这两组图, 都是 $U_3=+80V$ 时, 上下两层石墨烯波长接近相等。虽然数据点的趋势表明 $U_3$ 更高的时候可能会出现上线两层石墨烯SPPs波长严格相等的情况, 但是由于 $U_3=+80V$ 的时候, Keithley2400表的漏电流已经波动的很厉害,  $U_3$ 再往上调恐怕样品会耐受不住这么高的栅压而被击穿, 所以很遗憾未能再采集 $U_3$ 更大的数据。

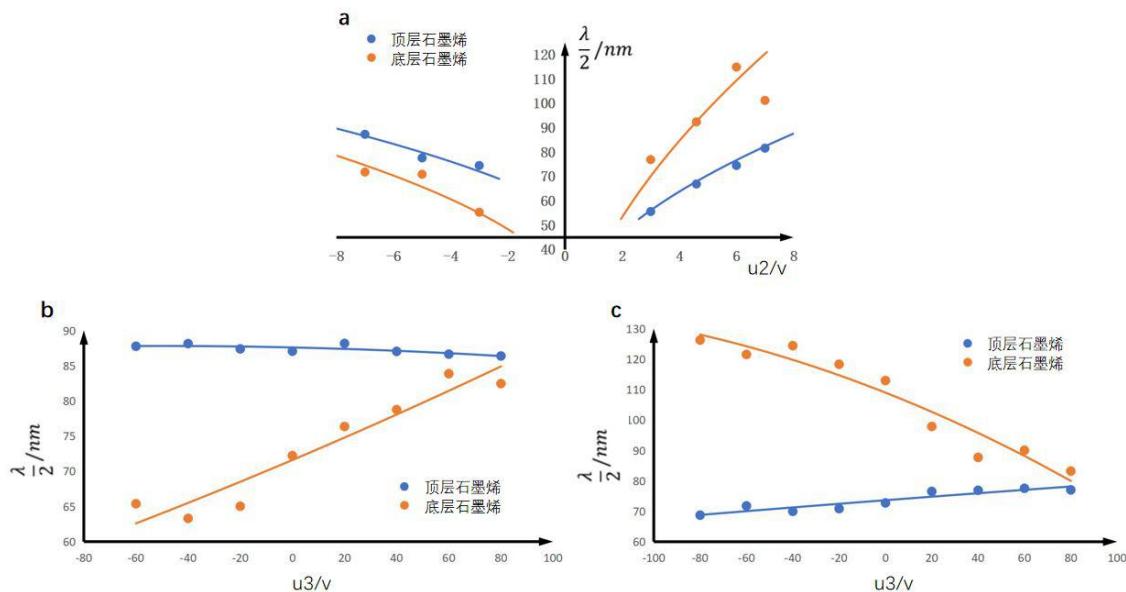


图 3-6 底层、顶层石墨烯 SPPs 波长随栅压的演变

a.  $U_1=U_3=0V$  上下两层石墨烯 SPPs 半波长随  $U_2$  的变化。b.  $U_1=0V$ ,  $U_2=-7V$ , 上下两层石墨烯 SPPs 半波长随  $U_3$  的变化。c.  $U_1=0V$ ,  $U_2=+6V$ , 上下两层石墨烯 SPPs 半波长随  $U_3$  的变化。

简化理解，根据平行板电容器的简单模型， $U_2$ 增大时，是给顶层石墨烯充电子、底层石墨烯充空穴，相应顶层石墨烯的费米面往上抬、底层的则往下降。反之亦然。而 $U_3$ 增大时，是给顶层和底层石墨烯一起充电子，相应的二者费米面一起往上抬。反之亦然。由此，从电压的变化方向就可以得知石墨烯费米面的升降情况。而另一方面，石墨烯SPPs波长和载流子密度是呈正相关的。波长增大对应载流子浓度增高，如果是电子，则对应费米面抬升；空穴反之。因此，若知费米面的升降情况，根据波长的变化趋势是增是减就可以反推载流子的类型；根据波长的大小可以推知载流子浓度的相对大小，即费米面离狄拉克点的相对距离。结合二者，分析图3-6，便可推知不同 $U_2$ 、 $U_3$ 下顶、底层石墨烯费米面大致的相对位置。总结数据在图3-7中，横坐标为 $U_2$ ，纵坐标为 $U_3$ ，图中选取了7个有代表性的点画出了其相应的费米面情况。图示中的锥形代表狄拉克锥，黄色代表空穴填充，蓝色代表电子填充。由图3-7所见， $U_2$ 为负时底层石墨烯填充电子、顶层石墨烯填充空穴； $U_2$ 为正时就反过来。 $U_3$ 越低时二者费米能相差越大， $U_3$ 抬高至+80V时二者费米能接近相等（指费米面相对狄拉克点的距离，此处不分空穴、电子类型）。而 $U_2=U_3=0V$ 时，上下石墨烯均是空穴填充。判断依据如下：根据横坐标（即 $U_1$ 、 $U_3$ 保持接地，调控 $U_2$ ）一系列的近场图来看，顶层石墨烯信号最弱的时候在 $U_2=+1V$ 附近，代表此时费米面接近其狄拉克点；而底层石墨烯则在-1V附近。这点也可以在图3-6a定性得到验证： $U_2$ 正、负压区延长线的交点的横坐标应大致是费米面到达狄拉克点时对应的 $U_2$ 电压。而由图3-6a知，顶层石墨烯在 $U_2$ 为正的时候费米面达狄拉克点；而底层石墨烯则相反。而随着 $U_2$ 的增大，顶层石墨烯费米面往上抬、底层石墨烯费米面向下降，因此可以推断出 $U_2=0V$ 时顶、底层石墨烯均是空穴掺杂的。其他两个器件也是如此，推测应与退火时用了氢等离子体有关，初始的石墨烯大多是空穴掺杂。

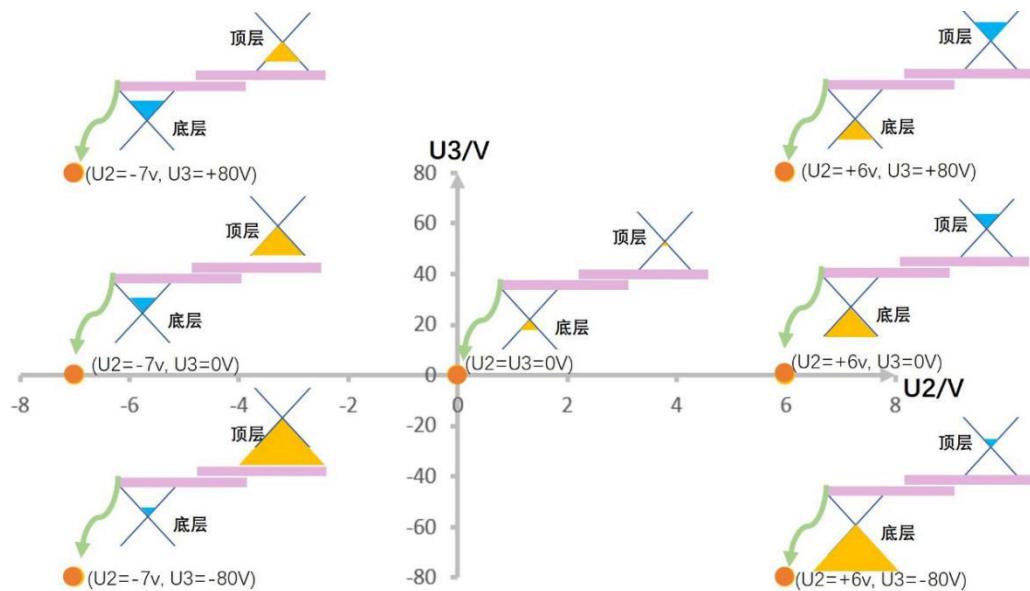


图 3-7 底层、顶层石墨烯费米面随栅压  $U_2$ 、 $U_3$  演变的总结图

至此，我们可以利用图3-7的费米面演变图倒过来理解前面的现象。如前所述， $U_2$ 为负数的时候，重叠区SPPs波形均接近衰减余弦曲线，如图3-5b、d，这可能是因为 $U_2$ 为负数且 $U_3$ 不是很大的时候，底层石墨烯的费米面在狄拉克点附近，SPPs的电场较弱，于是和顶层石墨烯的相互作用也较弱。因此重叠区大部分是单纯的顶层石墨烯的SPPs图案，呈衰减的正弦周期式函数。相反 $U_2$ 为正时，底层石墨烯费米面远离狄拉克点，SPPs电场强度大，可以穿透顶层。因此重叠区很受底层石墨烯的影响，如图3-5a、c，要么是底、顶层石墨烯SPPs的简单叠加，要么是二者相互作用出的新模式，具体有待进一步分析。现回到图3-5d，固定 $U_2=-7V$ ，当 $U_3$ 从-60V逐渐升至+80V时，重叠区波形完成了从较标准的余弦周期函数到略显不规则的复杂波形的演变。对应图3-6b，当 $U_2=-7V$ 、 $U_3=-80V$ 时，底层石墨烯费米面接近狄拉克点，而顶层石墨烯费米面远离狄拉克点，二者费米能相差很大，因此二者相互作用很弱，重叠区主要呈现露于表面的顶层石墨烯的较强的SPPs正弦周期信号。当 $U_3$ 逐渐增大时，底、顶层石墨烯费米面往上抬升，底层石墨烯电子浓度增大、顶层石墨烯空穴浓度逐渐减小，重叠区受底层石墨烯影响越来越大，波形逐渐变的不规则。直到 $U_3=+80V$ 时，底、顶层石墨烯费米面距离狄拉克点的距离接近相等，此时二者相互作用最为强烈，重叠区的波形畸变也最严重。

### 3.4 相互作用模式的傅里叶分解

如前所述，当两层石墨烯费米能接近相等时，它们的SPPs会发生强烈的相互作用。反映在实验可测量的数据上，相互作用这种情况发生在底、顶层石墨烯SPPs波长接近相等的时候。利用傅里叶分解的方法分析此时的近场图，可以得到相互作用基本模式的波矢。傅里叶分析是光学常用的分析方法，可以将复杂的时域或空间域信号转化为简单、清楚的频谱空间信号，并同时包含幅值和相位信息，故用傅里叶法分析相互作用的基本模式最为合适。

上节分析的18号样品在 $U_2=-7V$ 、 $U_3=+80V$ 和 $U_2=+6V$ 、 $U_3=+80V$ 时底、顶层石墨烯SPPs波长接近相等。如图3-8是它们的傅里叶变换模值图。可以看到有两个明显的峰，应是两个基本的模式，而总的波形理论上是它们的叠加。我对7号样品也做了类似的分析，如图3-9。但是由于该样品初始空穴掺杂较为严重，所以在安全电压（即不会击穿样品的电压）内， $U_2$ 的负压

区未能在观测到底、顶层石墨烯波长接近相等的情况下，故只对了一组电压做傅里叶分析。

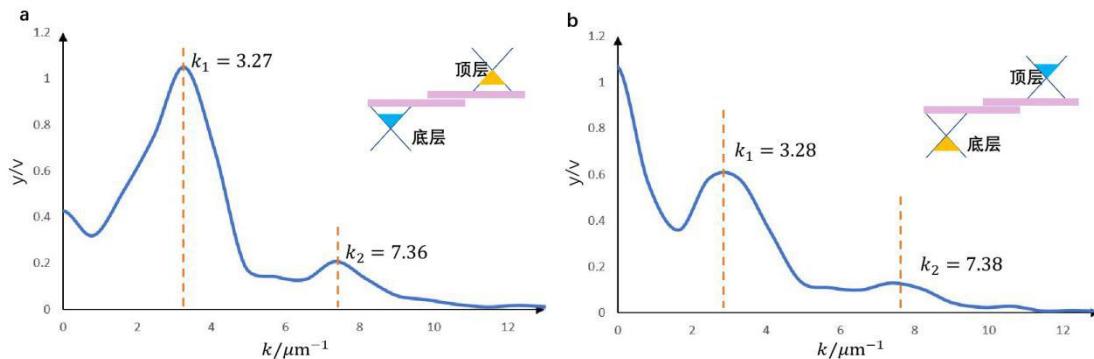


图 3-8 18 号样品在底、顶层石墨烯费米能大小相等时相互作用区波形的傅里叶变换

a.  $U_1=0V, U_2=-7V, U_3=+80V$  b.  $U_1=0V, U_2=+6V, U_3=+80V$

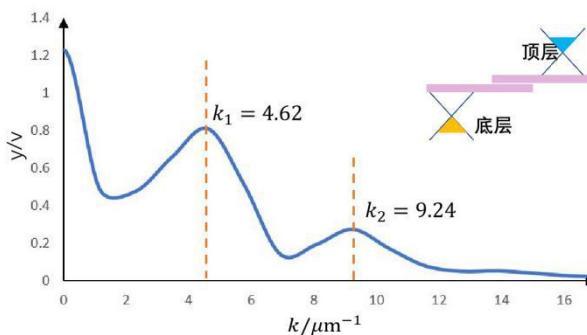


图 3-9 7 号样品在底、顶层石墨烯费米能大小相等时相互作用区波形的傅里叶变换

( $U_1=0V, U_2=+5V, U_3=+50V$ )

由于实验中相互作用区域部分能量被底层石墨烯吸收，得到的近场强度图清晰度较低，可见的周期数较少。为了保证傅里叶分解的准确性，我采用了分析软件中的两种方法进行分解，相互印证，如表3-1所示，其中1D傅里叶变换的数据已换算成2D傅里叶变换相同的单位。表中除了个别数值偏差较大以外（可能是因为相应的SNOM图像清晰度较差所致），其他都吻合的较好，说明傅里叶分解的结果还是比较可靠的。

表3-1 两种傅里叶变换相互验证

样品编号	2D FFT $k_1/\mu m^{-1}$	2D FFT $k_2/\mu m^{-1}$	1D FFT $k_1/\mu m^{-1}$	1D FFT $k_2/\mu m^{-1}$
No. 7 ( $U_2=+5V, U_3=+50V$ )	4.62	9.24	3.98	12.74
No. 18 ( $U_2=-7V, U_3=+80V$ )	3.27	7.36	3.19	10.35
No. 18 ( $U_2=+6V, U_3=+80V$ )	3.28	7.38	5.57	8.76

为了排除重叠区波形只是底、顶层石墨烯SPPs波长简单叠加的可能性，我将底、顶层石墨烯的SPPs波长换算成波矢，与傅里叶分解的结果进行对比，如表3-2所示。其中带t和b下标的分别指顶、底层石墨烯， $k_t$ 、 $k_b$ 是重叠相互作用区波形傅里叶分解后两个峰的波矢值。表中同时也计算了 $(k_t \pm k_b)/2$ ，是底、顶层石墨烯SPPs波矢融合、分解的一种可能组合。由

于底、顶层石墨烯费米能接近相等，所以 $k_t$ 和 $k_b$ 相差不大。从表3-2中可以看到， $k_2$ 与 $k_t$ 、 $k_b$ 、 $(k_t + k_b)/2$ 比较接近；但是 $k_1$ 与底、顶层的任何波矢数据都不同。因此自然联想到， $k_2$ 有可能是未经相互作用的单层石墨烯SPPs模式。而由于SNOM系统提取的是露在表面的SPPs信号，因此最有可能的是顶层石墨烯本身的SPPs波矢。但是，这未必意味着重叠区的波形是底、顶层石墨烯SPPs波形的简单叠加。因为假若如此，则分解得的另一个波矢 $k_1$ 应等于底层或顶层石墨烯的波矢，或者是它们的整数倍。但是 $k_1$ 的数值比 $k_2$ 还小，便排除了这一可能。另一种考虑是 $k_1$ 是图中提取到的周期性信号杂音。比如图3-10，为放大的18号样品在 $U_2=-7V$ ,  $U_3=+80V$ 的近场图像。图中隐约有斜方向的黑色条纹，那是扫图信号不是太佳留下的电信号杂音，呈周期性。但是 $k_1$ 是个强度很大的峰，与信号较弱的电杂音不符。因此， $k_1$ 有较大的可能性是SPPs相互作用而产生的新的模式。

表3-2 傅里叶分解结果与底、顶层石墨烯SPP波长的对比

样品编号	$\lambda_t$	$\lambda_b$	$k_t$	$k_b$	$\frac{k_t - k_b}{2}$	$\frac{k_t + k_b}{2}$	$k_1/\mu m^{-1}$	$k_2/\mu m^{-1}$
	/nm	/nm	/ $\mu m^{-1}$	/ $\mu m^{-1}$	/ $\mu m^{-1}$	/ $\mu m^{-1}$		
No7( $U_2=+5V, U_3=+50V$ )	113.2	105.2	8.84	9.50	0.34	9.17	4.62	9.24
No18( $U_2=-7V, U_3=+80V$ )	139.7	127.4	7.16	7.85	0.35	7.51	3.27	7.36
No18( $U_2=+6V, U_3=+80V$ )	140.8	117.2	7.11	8.53	0.71	7.66	3.28	7.38

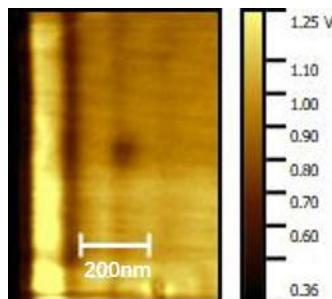


图 3-10 SNOM 强度图中周期性杂音信号

分析相互作用基本模式的波长与载流子浓度的比例关系可以判定基本模式的类型(光学模式或者声学模式)。但是由于这种‘三明治’状异质结器件的成功率较低，实验中只有两个较为优质的器件的近场图组，并且每个器件用栅压调控到两层石墨烯费米能接近相等、并且近场信号较为强烈(为了让重叠区近场图案周期较多，便于傅里叶分析)的只有一到二幅，系统地调控栅压来分析 $\lambda$ 和 $n$ 的关系不太现实。因此我画出两种模式的理论曲线，将表3-2的数据点与之进行对比。

利用式(3-1)与(3-3)，再结合具体参数，可以画出光学模式和声学模式SPPs波长与载流子浓度的理论关系曲线。然而为了便于和实验数据比对，载流子浓度应换算成栅压大小。最理想的模型还是利用电容法(2-22)式。由于研究范围内的电压都比较大，量子电容效应已不太明显，因此为了简化计算，我省去量子电容部分，只计算几何电容。和章节2.3分析的不一样的是，现在的器件涉及到了两个背栅压：底层石墨烯 $U_2$ 与硅片 $U_3$ ，情况相对复杂一些。如前分析， $U_2$ 的作用是将底层、顶层石墨烯的费米面反向调节；而 $U_3$ 的作用是让二者的费米面一起升或降。其中 $U_2$ 的调制效果很明显，几个电压的变化就能很大程度地改变重叠区的波形；而相反， $U_3$ 的调制就很弱，往往电压变几十个伏特，也只能观测到SPPs波形的微小

变化。 $U_3$ 的作用可以近似认为是抵消石墨烯的初始掺杂，从而使得二者费米能大小相同。由此，为了简化计算，运用式(2- 22)时候，我只考虑 $U_2$ ，即将 $U_2$ 换算成载流子浓度。

综上，结合式(3- 1)，(3- 3)和(2- 22)，代入具体参数，可以画出相互作用基本模式的理论曲线。如图 3- 11 所示，其中黄色条带是光学模式，灰色条带是声学模式，均包含氮化硼的厚度从 3nm 到 20nm 的范围。橙色和蓝色曲线分别代表氮化硼厚度为 8.5nm 和 11nm 的情况，和实验样品的厚度相对应。图 3- 11 中可以看到，相同栅压下，光学模式的波长比声学模式大很多。此外两种基本模式均受衬底氮化硼的影响，其中光学模式变化的幅度更大：相同栅压，随着衬底氮化硼的厚度增大，光学模式的波长急剧减小；而声学模式的波长稍有增大。这完全不符合直觉：从式子(3- 1)与(3- 3)中我们可以看出，声学模式 SPPs 波长与衬底厚度有关，而光学模式似乎与之无关。其实光学模式中衬底厚度也是间接影响 SPPs 波长的。根据式子(2- 22)，载流子浓度随衬底厚度变化而变化；结合式(3- 3)和(2- 22)表明，光学模式 SPPs 波长受载流子浓度影响还是很大的。

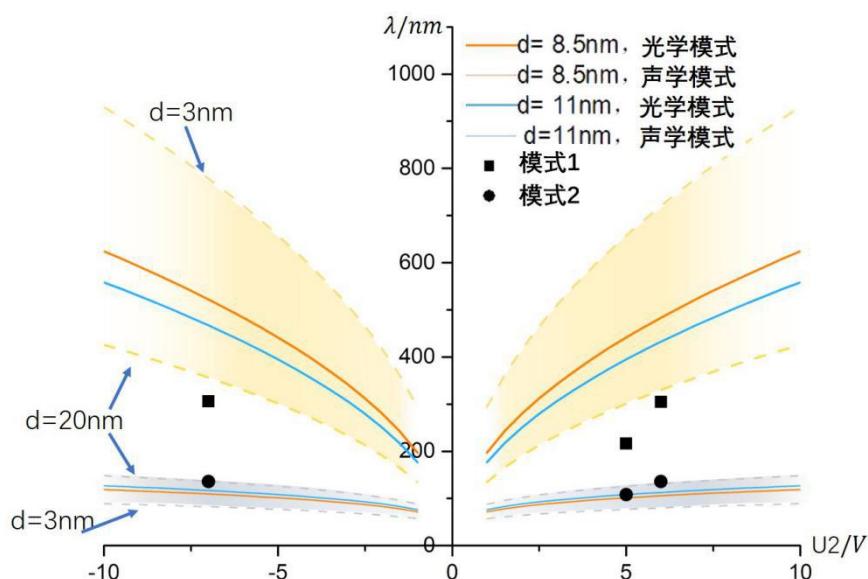


图 3- 11 相互作用区等离激元基本模式，理论曲线与实验数据的对比

为了实验与理论的比对，实验中傅里叶分解的结果数据也标在图3- 11中，其中方形黑点代表傅里叶分解的两个峰值中波矢较小的数据（即波长较大，称之为模式1）、圆形黑点代表波矢较大的数据点（即波长较小，称之为模式2）。如之前的分析，模式1很可能是两层石墨烯SPPs相互作用而产生的新模式，但是看图3- 11，模式1的数据点既不落在光学模式理论曲线上，也不落在声学曲线上，似乎无法判断它的类型。但是考虑以下分析以后就不一样了：和章节2. 2所论述的一样，这里图3- 11所画的理论曲线是在理想真空的条件下才严格成立的。而实验的条件是暴露在大气的环境下进行，空气中极性电荷的吸附使得器件实际上的载流子浓度比理论值低，相应的波长也减小。因此图3- 11的光学、声学带应当往下移动一段距离。当然具体往下移动多少是无法计算的，因为实验当天的湿度、温度等因素变化复杂，影响的大小也不太一样。由此分析，则实验中的模式1应当是光学模式。下面分析模式2。之前分析过，由于模式2的波矢和底层、顶层石墨烯的SPPs波矢差不多，因此很大程度可能是未经相互作用的SPPs。但是由图3- 11，模式2的数据点落在了声学模式带上。因此不可以排除模式2是声学模式的可能性。

综上，我们在实验中观测到了两层石墨烯SPPs相互作用而产生的新模式。重叠相互作用区波形分解的结果中，模式1是光学模式（反对称模式），可以等效为光电导双倍的单层石墨烯SPPs；而强度相比较弱的模式2可能是未经相互作用的普通的单层石墨烯SPPs波矢，但是不能排除它是崭新的声学模式（对称模式）的可能性。

### 3.5 本章小结

本章探究了两层石墨烯 SPPs 相互作用的模式。在不同的栅压下，重叠区的波形呈现很大的变化，这不规则的波形和上一章的单层石墨烯有很大的不同。本章以 18 号样品（氮化硼厚度为 11nm）为例，系统地探究 SPPs 随栅压的演变规律，指出了重叠区 SPPs 的波形和底层、顶层石墨烯费米面所在具体位置的紧密联系。并在强相互作用区，即上下两层石墨烯费米能接近相等的时候对近场图像做了傅里叶分析，结果表明重叠区 SPPs 波形中的确存在理论预言的基本模式，但是其中一个波矢峰值有可能仅是顶层自身的 SPPs 波。

## 第四章 异质结器件的制作探索

本文实验现象的观测和数据的分析是建立在异质结器件的成功制备基础上的，优质异质结样品的制备对整个实验尤为关键。本章论述实验的异质结器件的基本制备过程，以及遇到的困难和改进。本章总结的实验关键点不仅是对本阶段实验的重要总结，还对今后的实验器件的制备有一定的参考价值。

### 4.1 异质结器件的基本制备过程

本节论述器件的基本制备过程。我们采用机械剥离的方法获得样品：用胶带反复揭开石墨片，最后按压在硅片上，由此获得单层的石墨烯和较薄的氮化硼。在异质结堆叠过程中，为了保持样品少受污染，我们采用干法转移。先将具有粘性的聚对苯二甲酸酯碳酸酯（PPC）薄膜贴在聚二甲基硅氧烷（PDMS）上，然后从硅片上粘起需要转移的样品，之后PDMS升温膨胀，使上层样品和下层样品贴合。最后融化PPC薄膜，使其与样品分离。转移好的样品利用等离子体增强化学气相沉积炉（PECVD）高温退火，除去残留的PPC分子。如此几轮转移和退火后，一个异质结样品就做成了。之后经过对准掩膜版、蒸镀金属、超声引线等步骤，即可得到一个尺寸只有几十微米的纳米器件。

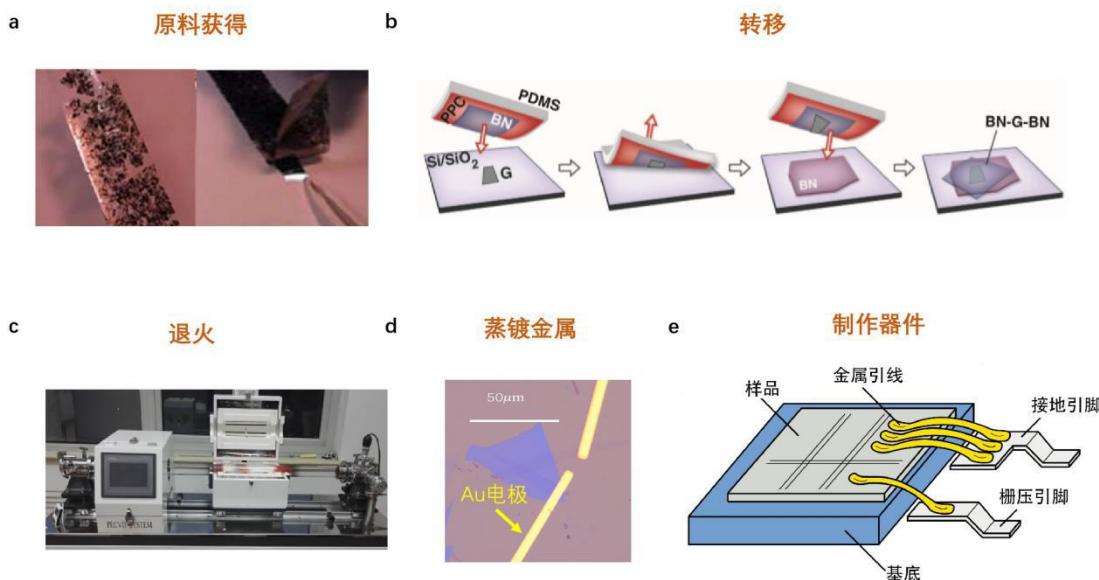


图 4-1 低维材料异质结器件的基本制备过程

b 取自<sup>[46]</sup>，e 取自<sup>[47]</sup>。

### 4.2 器件制备改进

在低维材料异质结器件的制备过程中，每多堆叠一层，失败几率就要增大几倍，需要不断地改进转移方法，最终才能高效率的获得优质器件。

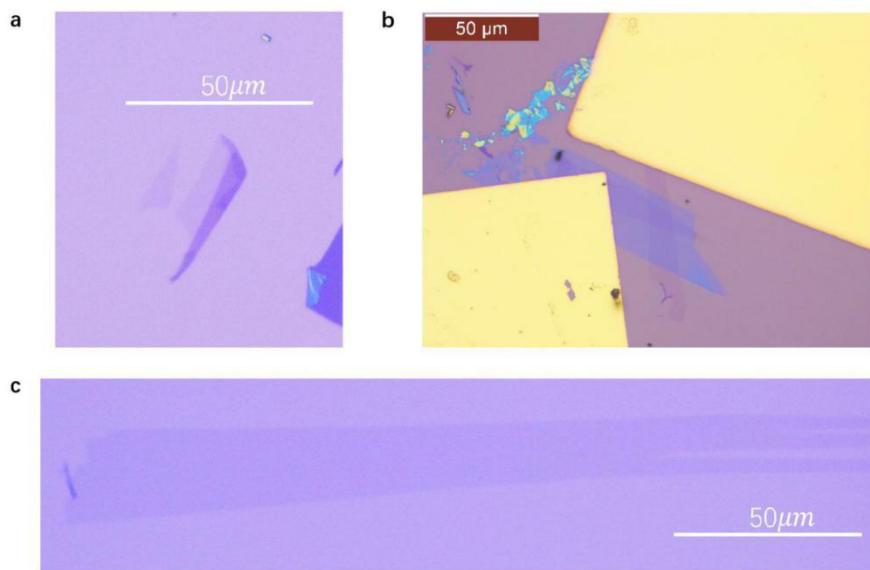


图 4- 2 硅片上解离单层石墨烯的改进

a. 最开始获得的石墨烯，最大也超不过 **40μm**。b. 尺寸小的样品较常见的问题之一——金属电极过近，在后续扫图时会导致严重的干涉背景条纹。c. 改进方法后得到的长且直的单层石墨烯条带。

一个最基本的问题就是如何获得尺寸大且边缘平直的石墨烯。图4- 2a为实验最初获得的石墨烯样品，约30um长，并且产率偏低。对于近场光学测量来说，样品的尺寸越大，才能扫到多个完整的SPPs周期，且不会有太多杂乱的边缘反射干扰，同理这也是要求样品的边缘尽量平直的原因。另一方面，对于面积小的样品，在制备金属电极的时候两层石墨烯对应的电极会搭的很近，如图4- 2b，金属电极强烈的近场信号会给低维材料本身的近场图叠加上很严重的干涉图案，使得相对微弱的样品信号变的更加难以分辨。且电极越近，对准掩膜版的过程越容易出错而导致在蒸金属电极的时候融在一起而短路，导致整个样品前功尽弃。综上，获得大且直的石墨烯是很必要的。我们组采用的改进方法如下：首先切硅片的时候要尽量减少硅渣，硅渣在纳米尺度上是比较大的颗粒，它会使得硅片表面和石墨不能很好的接触，从而降低剥离出单层石墨烯的概率；然后利用氧等离子体处理硅片，清洁硅片表面的同时使之带上电荷，从而提高吸附石墨烯的能力。此外，胶带剥离石墨片时，撕扯次数以6次为宜。太多会使石墨烯太碎，太少会使石墨片太厚而分离不出石墨烯。将胶带按压在硅片上时要施加尽可能大的力，使硅片与石墨表面充分贴合。最后，应尽量选择湿度低的天气，且整个过程是越快越好，尽量减少硅片表面带的电荷在空气中的流失。

干法转移过程是整个实验中失败率最高的地方。在转移之前需要将之后所有的步骤提前规划好，包括各层的样品如何摆放、哪些材料需要刮掉等。越后的步骤，可改动的空间越小。起初我们转移采用PPC粘贴硅片上的样品，但是发现硅片上的石墨烯和PPC的粘附力不够，无法转移，于是我们改用直接将样品撕在PPC薄膜上的方法，这个方法极大提高了转移成功率，如图4- 3，但唯一的缺点是样品衬度太低，相对难找。

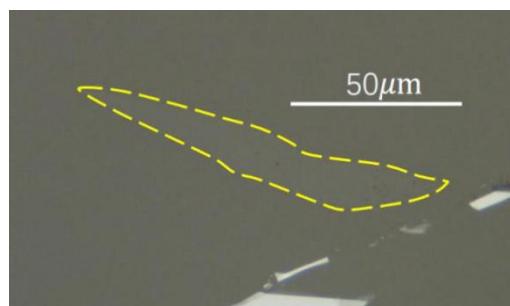


图 4-3 直接在 PPC 表面解离获得的单层石墨烯

图中黄色虚线标出了单层石墨烯的轮廓。

将带有选定样品的 PPC 薄膜贴到 PDMS 上时，最容易出现的是情况是在二者之间产生一个大气泡，这种气泡有很大几率会撑裂样品，为减小气泡出现的概率，我们都在在显微镜下操作：选取 PDMS 上一块相对平滑的区域，然后在显微镜下按着薄膜上模糊的影子（此时是聚焦到 PDMS 表面的，故位置较高的 PPC 薄膜比较模糊）分辨出样品的大致位置，然后缓慢的从一侧接触直至完全贴合。另一个常见的原因是转移升温的过程中发现样品旁边有个很大的颗粒物，导致在转移升温过程中上下两层样品无法完全贴合。为避免该情况，应该在选定样品时就要观察下样品周围是不是有比较厚的石墨块或者氮化硼块，有则要用探针台及时刮走。

转移过程中容易出现的另外一个问题是 PDMS 升温膨胀的时候，接触的第一个点就是样品的正中心，此时便无法微调样品之间的相对位置，否则微小的位移会将样品撕裂。若遇到该情况，温度低时相对较好处理：可以手动将两层样品上下分离一段距离再调整。但是如果这时候温度较高，PPC 粘性比较强，此操作很容易导致样品的损坏。所以转移之前，需要先试触一下，预估下最先接触点的位置。

转移是依靠 PDMS 的缓慢升温膨胀将上下两层样品贴合的，贴合的温度需要控制好，如果温度太低，则后续升温过程会导致 PDMS 将样品压的过紧而开裂；如果温度太高，则 PPC 呈不规则的熔融状，容易在样品层间残留气泡。转移中应尽量控制上下两层样品接触时温度在 40–50°C 左右。

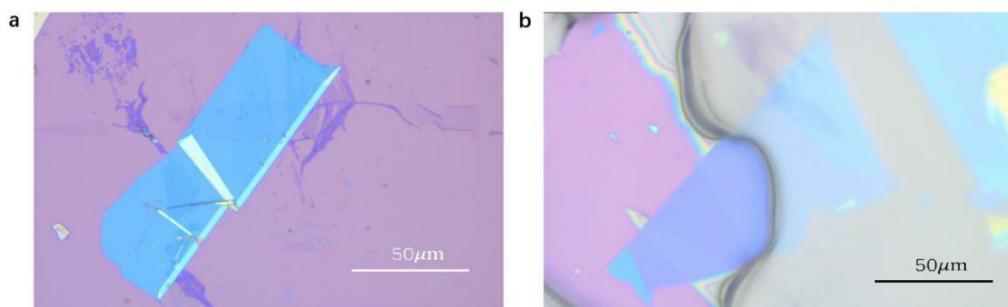


图 4-4 不同转移分离温度对氮化硼样品的影响

a. 90°C 时机械分离导致的氮化硼样品的损坏。此块氮化硼样品虽然从 PPC 上转移了下来但是已皱成一团，且把底下的石墨烯条带一起撕裂了。实验中越厚、面积越大的氮化硼越不容易转移成功。b. 100°C 机械分离的氮化硼样品。虽然融化下来很厚一层 PPC（图中黄色液体），但是氮化硼样品相对完好。

转移最后一步——机械分离的难度相对较高。面积越大、越厚的氮化硼，完整转移下来

的难度越大。分析原因可能有二，一是氮化硼和 PPC 分子的亲和力比较强；二是由于氮化硼比较厚，转移升温过程中嵌入了熔融的 PPC 内，贴到了 PDMS 的表面。初做实验时，氮化硼经常出现无法分离的情况，即使与 PPC 分离开来，氮化硼与底层的石墨烯大概率会皱起无法使用。如图 4-4a。对于这种情况，我发现机械分离时温度再升高一些，比如升到 100℃，让融化的 PPC 一起下来，然后再利用 PECVD 300℃退火，效果会更好，如图 4-4b。

然而转移石墨烯完全不一样。PPC 上的石墨烯很容易转移下来，但是温度不是越高越好。原因是石墨烯是负温度系数的材料，温度升高反而会收缩。经常遇到的情况是转移升温过程中石墨烯样品的边缘突然卷起来，甚至整个石墨烯样品开裂。即使有的样品看起来没有问题，但是在扫近场图的时候就会发现石墨烯的边缘卷起来或者中间有很多褶皱。如图 4-5a，这种样品无法达不到扫近场图的要求。后来我发现降低石墨烯机械分离的温度，比如 80℃，可以减小这种情况发生的概率。但如果温度进一步降低，PPC 就不能完全融化，在机械分离过程中会撕扯到样品。此外，我们还发现，石墨烯转移到粗糙的硅片表面永远会卷边，所以我们一般将整条石墨烯转移到氮化硼衬底上。

完成堆叠的异质结样品，还未必能做最终的近场实验测量。部分样品转移过后看起来很完整，但是近场表征中就会发现很多问题，如石墨烯皱起、横向开裂、边缘翻起等。最常见的是在异质结层间残留了很多气泡，在 AFM 扫图后才看的出来。气泡的出现涉及异质结制作的每一步。如图 4-5b 这种形状不规则的气泡，一般是底下残有脏东西颗粒：有可能是切硅片时留下的硅渣，也可能是转移所用 PPC 混有杂质残留所致。也有边缘圆润的气泡，一般是由转移贴合时温度和升温速度没有控制好，致使空气留在样品层间所致。气泡的存在，会干扰等离激元成像图案，因此需要尽可能避免。

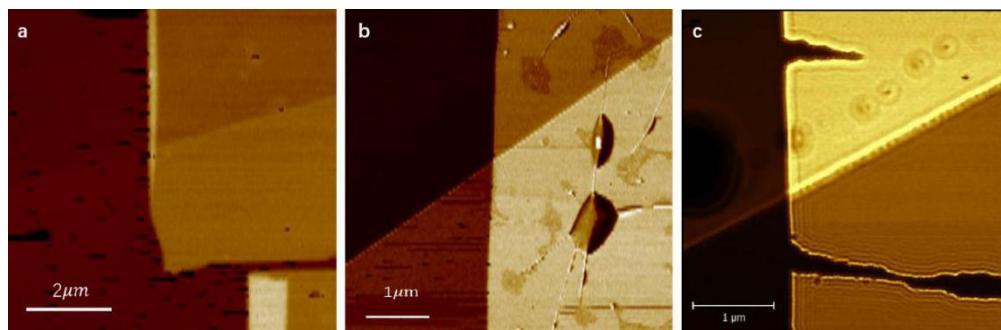


图 4-5 近场光学显微图显示出的样品在微观尺度存在的缺陷及问题

a. 顶层石墨烯横向开裂和卷边。在光学显微镜中未能事先看出。b. 重叠区存在的突起气泡。此图气泡呈不规则状，且伴有皱纹，应是底下有脏固体颗粒所致。同样在光学显微镜中未能事先看出。c. AFM 针尖清洁样品用力不当导致的顶层石墨烯破裂。

对准掩膜板需要手动操作，位移 1um 就可能造成电极没搭上或电极将扫图区域覆盖的情况。其次，掩膜板夹压的松紧程度也需要控制：压太紧样品会裂；而太松会使其和样品之间间隔太大，导致很多金属衍射颗粒。此外蒸的金属厚度不能太薄，否则在样品的台阶处会断路；相反太厚会使金属衍射颗粒严重，使得样品表面过脏。

制作器件的时候需要将含样品的硅片切割成几毫米的正方形。如果切割的力道不对，很可能跨越样品产生一道裂纹，把样品裂断了；或者力道太大，会给样品表面溅上硕大无比的硅渣。我目前还遇到的问题是：做好的器件，晾干后真空存储在试管中，第二天器件表面就很厚的一层有机物冷凝在上面。我猜测是 AB 银胶混合没有混合均匀，导致银胶的挥发，但具体原因还待进一步实验。

蒸过金属后的样品表面一般是很脏的，无法直接扫近场图。我们的方法是用 AFM 探针单向刮走样品表面的脏颗粒。但如果样品有缺陷，比如有破损、褶皱等，就很容易被刮破，如图 4-5c 所示。对于有缺陷的样品，最好的方法是绕开缺陷位置不断变换角度刮。针尖清理的力度也要控制好，有时候用力过大反而会越刮越脏（把针尖上吸附的脏颗粒撒在样品上）。清理样品的时候全程都要监视着的，一有破损等异常情况马上就要停下来重新扫图。清理样品是一件枯燥且耗时的工作，且稍有不慎就会把辛苦制作的样品刮烂、报废。此外，清洁区域最好要比扫图区域大  $1 \mu\text{m}$  的范围，否则扫图过程中加上栅压时针尖会把周围的脏颗粒吸附过来，重新污染样品，如图 4-6。

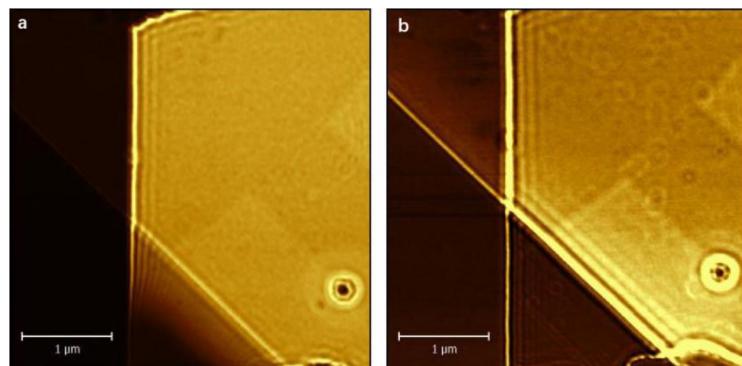


图 4-6 静电吸附导致的样品变脏

a. 新刮干净的样品。b. 扫图一段时间后由于静电吸附被污染的样品。

取放器件和调栅压的过程中时刻都要注意的是谨防静电击穿。低维材料的器件的尺寸都在微米甚至纳米量级，对静电很不耐受，人体所带静电极易将纳米器件击穿，如图 4-7 所示，红色圆圈圈出了击穿烧毁的位置。因此制备纳米器件一定要集中精力，动作缓慢，最好时时刻刻保持人体接地；调栅压的时候也药以  $0.1\text{V}$  为间隔往上调，每调一下就要观察 Keithley2400 源表漏电流的变化，一旦在接近  $1\text{nA}$  的位置波动了就要立马将电压减小。

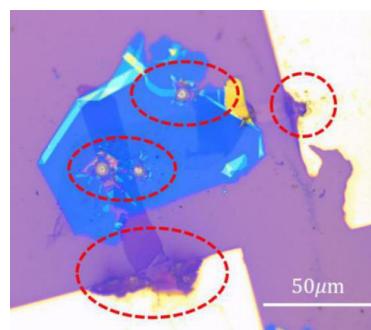


图 4-7 被电流击穿烧坏的器件

其中击穿烧毁的点用红色虚线圆圈圈出。

### 4.3 本章小结

本章论述了实验器件的基本制备过程，并总结了实验中应当注意的细节和技巧，希望可以对未来提高异质结样品制备效率、减小失败率提供参考与帮助。

## 第六章 结论

综上，本文运用 SNOM 技术的手段，以实验为主，探究了低维碳材料中的代表材料——石墨烯的 SPPs 的性质。

文中首先研究了单层石墨烯边缘反射的 SPPs 波形性质，指出石墨烯边缘处的 SPPs 是强度较大、由针尖激发而经过边缘反射的驻波和信号相对微弱的边缘激发 SPPs 的叠加。文中运用论文上的经典公式，通过实验数据拟合验证 SPPs 波长与载流子浓度的关系，肯定了  $\lambda_p \propto \sqrt{n}$  的比例关系的正确性。并通过简单的模型解释了背栅压较高的时候实际波长小于理论预测曲线的原因是空气中带电荷的极性分子的吸附。进一步，运用 SPPs 波长的公式计算了实验过程中石墨烯的载流子面密度。计算结果与用另一种方法（量子电容法）计算的结果大体一致，验证了两种方法的正确性。

紧接着以单层石墨烯 SPPs 的性质为基础，进一步探究了两层独立的单层石墨烯的 SPPs 相互作用的现象。首先从实验现象中就可以明显观察到底、顶两层石墨烯重叠区相互作用 SPPs 的波形和纯粹的单层石墨烯有很大的不同。本文详细观察了其中一个有代表性的器件，追踪重叠区波形和上、下两层石墨烯的 SPPs 半波长随两个背栅压的变化，并分析出了背后上、下两层石墨烯费米面的演变。分析结果表明，重叠相互作用区的波形变化和两层石墨烯的费米能差有很大的联系。理论文献表明两层石墨烯在费米能相等的时候相互作用相互作用最为强烈，并且基本相互作用模式分为色散关系互不相同的声、光模式。实验中得到的重叠区近场相互作用图像的傅里叶分析表明，相互作用波形有两个主要的波矢分量。通过与理论曲线的比对表明，其中一个应当是光学相互作用模式，而另一个可能是声学相互作用模式，但也可能是未经相互作用的顶层石墨烯的本征 SPPs 波形。

文末展示了低维材料异质结器件的制作过程，并总结了制作经验，希望对后续的科研实验中的异质结制备有一定帮助。

本文对石墨烯SPPs的研究，对表面等离子体光学、纳米光学的发展和完善都有重要意义。

## 参考文献

- [1] Basov D N, Fogler M M, De Abajo F J G. Polaritons in van der Waals materials[J]. Science, 2016, 354(6309): aag1992.
- [2] Low T, Chaves A, Caldwell J D, et al. Polaritons in layered two-dimensional materials[J]. Nature materials, 2017, 16(2): 182–194.
- [3] Fei Z, Rodin A S, Andreev G O, et al. Gate-tuning of graphene plasmons revealed by infrared nano-imaging[J]. Nature, 2012, 487(7405): 82–85.
- [4] Chen J, Badioli M, Alonso-González P, et al. Optical nano-imaging of gate-tunable graphene plasmons[J]. Nature, 2012, 487(7405): 77–81.
- [5] Fei Z, Ni G X, Jiang B Y, et al. Nanoplasmonic phenomena at electronic boundaries in graphene[J]. ACS Photonics, 2017, 4(12): 2971–2977.
- [6] Fei Z, Goldflam M D, Wu J S, et al. Edge and surface plasmons in graphene nanoribbons[J]. Nano letters, 2015, 15(12): 8271–8276.
- [7] Bazylewski P, Ezugwu S, Fanchini G. A review of three-dimensional scanning near-field optical microscopy (3D-SNOM) and its applications in nanoscale light management[J]. Applied Sciences, 2017, 7(10): 973.
- [8] Prof. Dr. Thomas Tanbner. Nano-Optik und Metamaterialien lectures.
- [9] Zhu J, Wei S, Haldolaarachchige N, et al. Very large magnetoresistive graphene disk with negative permittivity[J]. Nanoscale, 2012, 4(1): 152–156.
- [10] Woessner A, Lundeberg M B, Gao Y, et al. Highly confined low-loss plasmons in graphene - boron nitride heterostructures[J]. Nature materials, 2015, 14(4): 421–425.
- [11] Yan H, Low T, Zhu W, et al. Damping pathways of mid-infrared plasmons in graphene nanostructures[J]. Nature Photonics, 2013, 7(5): 394.
- [12] Alonso-González P, Nikitin A Y, Gao Y, et al. Acoustic terahertz graphene plasmons revealed by photocurrent nanoscopy[J]. Nature nanotechnology, 2017, 12(1): 31.
- [13] Shen P, Luo X, Lyu B, et al. Scaling and Reflection Behaviors of Polaritons in Low - Dimensional Materials[J]. Advanced Optical Materials, 2020, 8(5): 1900923.
- [14] Atkin J M, Berweger S, Jones A C, et al. Nano-optical imaging and spectroscopy of order, phases, and domains in complex solids[J]. Advances in Physics, 2012, 61(6): 745–842.
- [15] Woods C R, Britnell L, Eckmann A, et al. Commensurate - incommensurate transition in graphene on hexagonal boron nitride[J]. Nature physics, 2014, 10(6): 451–456.
- [16] Ni G X, McLeod A S, Sun Z, et al. Fundamental limits to graphene plasmonics[J]. Nature, 2018, 557(7706): 530–533.
- [17] Alonso-González P, Nikitin A Y, Golmar F, et al. Controlling graphene plasmons with resonant metal antennas and spatial conductivity patterns[J]. Science, 2014, 344(6190): 1369–1373.

- [18] Ni G X, Wang H, Wu J S, et al. Plasmons in graphene moiré superlattices[J]. *Nature materials*, 2015, 14(12): 1217–1222.
- [19] Jiang L, Shi Z, Zeng B, et al. Soliton-dependent plasmon reflection at bilayer graphene domain walls[J]. *Nature materials*, 2016, 15(8): 840–844.
- [20] Jiang L, Wang S, Shi Z, et al. Manipulation of domain-wall solitons in bi-and trilayer graphene[J]. *Nature nanotechnology*, 2018, 13(3): 204–208.
- [21] Ju L, Shi Z, Nair N, et al. Topological valley transport at bilayer graphene domain walls[J]. *Nature*, 2015, 520(7549): 650–655.
- [22] Jiang B Y, Ni G X, Addison Z, et al. Plasmon reflections by topological electronic boundaries in bilayer graphene[J]. *Nano letters*, 2017, 17(11): 7080–7085.
- [23] Hasdeo E H, Song J C W. Long-lived domain wall plasmons in gapped bilayer graphene[J]. *Nano letters*, 2017, 17(12): 7252–7257.
- [24] Lyu B, Li H, Jiang L, et al. Phonon polariton-assisted infrared nanoimaging of local strain in hexagonal boron nitride[J]. *Nano letters*, 2019, 19(3): 1982–1989.
- [25] Wang S, Zhao S, Shi Z, et al. Nonlinear Luttinger liquid plasmons in semiconducting single-walled carbon nanotubes[J]. *Nature Materials*, 2020: 1–6.
- [26] Tian X, Gu Q, Duan J, et al. Improving Luttinger-liquid plasmons in carbon nanotubes by chemical doping[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(14): 6288–6293.
- [27] 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.
- [28] Joshi T, Kang J H, Jiang L, et al. Coupled one-dimensional plasmons and two-dimensional phonon polaritons in hybrid silver nanowire/silicon carbide structures[J]. *Nano letters*, 2017, 17(6): 3662–3667.
- [29] Shi Z, Hong X, Bechtel H A, et al. Observation of a Luttinger-liquid plasmon in metallic single-walled carbon nanotubes[J]. *Nature Photonics*, 2015, 9(8): 515–519.
- [30] Zhang Y, Hu C, Lyu B, et al. Tunable Cherenkov radiation of phonon polaritons in silver nanowire/hexagonal boron nitride heterostructures[J]. *Nano Letters*, 2020, 20(4): 2770–2777.
- [31] Nikitin A Y, Low T, Martin-Moreno L. Anomalous reflection phase of graphene plasmons and its influence on resonators[J]. *Physical Review B*, 2014, 90(4): 041407.
- [32] Kang J H, Wang S, Shi Z, et al. Goos-Hänchen Shift and Even - Odd Peak Oscillations in Edge-Reflections of Surface Polaritons in Atomically Thin Crystals[J]. *Nano letters*, 2017, 17(3): 1768–1774.
- [33] Luo X, Hu C, Lyu B, et al. Reflection phase shift of one-dimensional plasmon polaritons in carbon nanotubes[J]. *Physical Review B*, 2020, 101(4): 041407.
- [34] Li L, Kim J, Jin C, et al. Direct observation of the layer-dependent electronic structure in phosphorene[J]. *Nature nanotechnology*, 2017, 12(1): 21.
- [35] Ni G X, Wang L, Goldflam M D, et al. Ultrafast optical switching of infrared plasmon polaritons in high-mobility graphene[J]. *Nature Photonics*, 2016, 10(4): 244–247.

- [36] Cao Y, Fatemi V, Demir A, et al. Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices[J]. Nature, 2018, 556(7699): 80.
- [37] Cao Y, Fatemi V, Fang S, et al. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices[J]. Nature, 2018, 556(7699): 43–50.
- [38] Kim J, Jin C, Chen B, et al. Observation of ultralong valley lifetime in WSe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> heterostructures[J]. Science advances, 2017, 3(7): e1700518.
- [39] Jin C, Kim J, Utama M I B, et al. Imaging of pure spin-valley diffusion current in WS<sub>2</sub>-WSe<sub>2</sub> heterostructures[J]. Science, 2018, 360(6391): 893–896.
- [40] Hwang E H, Sarma S D. Dielectric function, screening, and plasmons in two-dimensional graphene[J]. Physical Review B, 2007, 75(20): 205418.
- [41] Iranzo D A, Nanot S, Dias E J C, et al. Probing the ultimate plasmon confinement limits with a van der Waals heterostructure[J]. Science, 2018, 360(6386): 291–295.
- [42] Zhao S, Wang S, Wu F, et al. Correlation of Electron Tunneling and Plasmon Propagation in a Luttinger Liquid[J]. Physical review letters, 2018, 121(4): 047702.
- [43] Yu G L, Jalil R, Belle B, et al. Interaction phenomena in graphene seen through quantum capacitance[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2013, 110(9): 3282–3286.
- [44] Woessner A, Misra A, Cao Y, et al. Propagating plasmons in a charge-neutral quantum tunneling transistor[J]. ACS Photonics, 2017, 4(12): 3012–3017.
- [45] Wang B, Zhang X, Yuan X, et al. Optical coupling of surface plasmons between graphene sheets[J]. Applied Physics Letters, 2012, 100(13): 131111.
- [46] Wang L, Meric I, Huang P Y, et al. One-dimensional electrical contact to a two-dimensional material[J]. Science, 2013, 342(6158): 614–617.
- [47] File:Wirebonding2.svg. (2019, December 19). Wikimedia Commons, the free media repository. Retrieved 02:31, May 12, 2020 from <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Wirebonding2.svg&oldid=381439941>.

## 谢辞

本文作者感谢史老师仔细、耐心的指导，对实验上出现的问题的耐心解答，以及提供的丰富实验仪器和实验室场地。同时感谢奥林师兄在近场实验和异质结器件制作上的细致耐心的教导和演示，以及实验技术上毫无保留的大力传授。此外还应感谢实验室各位师兄师姐在实验、生活上的温暖和帮助。以及感谢项目主任和各位老师在我遇到问题时候的帮助和解答。

# STUDIES ON SURFACE PLASMON POLARITONS OF GRAPHENE

When the collective oscillation of electric dipoles on the surface of materials couples with free-standing electromagnetic wave, they form a new kind of quasi-particles, called surface plasmon polaritons (SPPs). SPPs usually propagate along the surface of low-dimensional materials. It is a kind of evanescent wave, meaning that its energy is stored in the narrow near-field space along the surface but can not propagate towards the far-field. Thus it is quite hard to directly visualize SPPs. Scientists are interested in the studies of SPPs because these plasmons modes are well-known for their excellent properties of concentrating as well as enhancing electromagnetic energy at extremely small scale, even below the traditional diffraction limit. Recently years, with the rapid development of scanning near-field optical microscopy (SNOM) technology, which breaks the traditional diffraction limit of far-field light imaging, the clear and direct images of SPPs are now available conveniently, which promotes the researches on SPPs as well as the inventions of plasmonic nano-devices in the world. For instance, the domain walls in bilayer and trilayer graphene have been discovered, the local strain of hexagonal boron nitride (hBN) has been detected. Also some novel phenomena in low-dimensional materials have been reported, such as the quantized 1D SPPs in carbon nanotubes, the superlattice structures in graphene, the coupling between SPPs in 1D silver nanowire and the phonon polaritons in hBN, and so on. In this experimental work, with the help of SNOM technology, we studied the basic properties of SPPs of graphene, which is one of the most well-known low-dimensional carbon materials. We firstly probed into the basic properties of SPPs in monolayer graphene device, and then we further explored the novel phenomena of new SPPs modes when two individual graphene layers interact with each other.

We first studied the wave form of SPPs in monolayer graphene. We made a graphene device deposited on the ultra-smooth surface of hBN. The SPPs waveform observed near the graphene edge followed the Sin wave function with gradually weaken energy. We pointed out that the SPPs observed in experiment was the sum of both the standing wave and edge-ignited wave. The standing wave was ignited by AFM tip and then formed by the reflection of graphene edge. Its wavelength was half of that of the SPPs and its intensity was high. While the edge-inspired SPPs wave had normal wavelength equal to that of SPPs but the signal was relatively weak. And then we studied how the SPPs wavelength evolves with carrier density of graphene, and confirmed that the SPPs wavelength was proportional to the square root of graphene carrier density, known as the scaling behavior of graphene SPPs. But this point was only correct for low bias if in air and in room temperature. For high back voltage, the actual SPPs wavelength was much smaller than the theory-predicted one when the backgate voltage was fixed. This was due to a great number of ions in the air, which occupied the space of electric (or hole) carriers of the top graphene layer due to the attraction effects of electric field. Therefore, the total carrier density was reduced, and the SPPs wavelength decreased accordingly. Also we used two different methods to calculate the

carrier density of graphene, the wavelength-method and capacitance-method, and they were in good agreement with each other, meaning that both methods were reliable. The methods for calculating carrier density were also useful for other studies in the future.

On the basis of the study of monolayer graphene field effect transistor mentioned above, we made further efforts to study the properties of new SPPs modes when two layers of graphene were close to each other but separated by an ultra-thin hBN layer. We made several sandwich-form hetero-structures, consisted of a top graphene layer, a hBN insulating layer with different thickness and a bottom graphene layer. The whole hetero-structures were deposited on silicon substrates with 285nm silicon dioxide on its surface. We found that the profile of the SPPs in the overlapping region of two graphene layers was distinctly different from that of intrinsic monolayer graphene. Now the SPPs profile was not a simple Sin function but showed an irregular form, like the combination of several basic Sin function modes, where each mode had its own unique wave vector. In order to figure out how the SPPs waveform gradually evolved with the Fermi level of two graphene layers, we studied the profile of SPPs in the overlapping region as well as the wavelength of two graphene layers, and at the same time gradually changing the electrical potential of not only bottom graphene layer but also the silicon substrate. It is worth to mention that the top layer graphene was kept grounded for the whole experiment in order to protect the atomic force microscope (AFM) tip. All of the data were summarized in a simple Fermi surface evolution picture, showing us the ‘evolution law’ behind the seemingly intricate phenomena on the surface. It was predicted that the SPPs of two individual graphene coupling with each other firmly if their Fermi energies were equal. And the complicated coupling SPPs can be decomposed into two basic modes: the symmetric one and the anti-symmetric one. For the situation of our experiment, where the carrier types of top and bottom graphene were different (i.e. one was the hole doping while the other one was electron doping), the symmetry one was also the acoustic mode, while the anti-symmetry one follows the optical mode. While this situation is opposite if carrier type was unified in top and bottom graphene layer. But the latter case was not included in our experiment. To verify whether this theory is right or not, we made Fourier transform for the SNOM intensity images where the Fermi levels (absolute value) of two graphene layers were most close to each other. To our surprise, there existed two obvious peaks in each Fourier transform image, indicating that they were perhaps the two basic modes in each profile. Comparing our experimental data with the formula in the theory reported previously, we found that one of the peak wave vectors was the optical mode (or the anti-symmetry mode). However, it is probably that the other mode was just the intrinsic SPPs of top graphene layer, which had not coupled with that of bottom layer graphene. But we can not rule out the possibility that this one was possibly the acoustic mode (or the symmetry mode).

Near the end of this work, we summarized the basic process for making such sandwich-like hetero-structures used for our work, including low-dimensional material exfoliation, dry-transfer, annealing with plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) oven, adjusting the position of shadow masks, Au-electrodes evaporation, ultrasonic wire bonding, cleaning the surface of sample by AFM tip, SNOM system measurements, and so on. After that, we expounded how to improve the success rate and get samples with great properties, such as high mobility, few air bubbles, and straight graphene edge. We summarized a great number of important and valuable experimental tips for each step, which will come in handy for the further studies in the near future.

For instance, how to get graphene samples with large area and straight edge, how to reduce the breaking possibility when doing the dry transfer (the methods for graphene and hBN samples are different), how to reduce air bubbles trapped in different low-dimensional materials layers, how to avoid the situation that the clean sample becomes gradually dirty because of the electrostatic absorption, and most importantly, the protection for electrostatic breakdown. The making process of the low dimensional hetero-structures used in our experiments is not an easy thing, and these experience are quite valuable and useful to improve efficiency and reduce failure rate for the future researches.

The studies on graphene SPPs, equip us with the abilities to control and store electromagnetic energy, and are quite significant and meaningful for the development of plasmonics and nano-optics in the further.