

多层黑磷三明治结构等离激元模式的各向异性及其调控研究

钱曼聆, 陶涵希, 叶瑞昀, 李宣莹, 肖宜明

(云南大学 物理与天文学院, 云南 昆明 650091)

摘 要:采用无规相近似(Random phase approximation, RPA)介电函数理论,并结合量子静电异质结构(quantum electrostatic heterostructure, QEH)模型,系统研究多层黑磷三明治结构等离激元模式的各向异性,并通过改变黑磷层数、载流子浓度和氮化硼(BN)层数,深入探讨上述参数对等离激元模式的调控作用。研究结果表明:单层黑磷的等离激元模式沿面内 x 与 y 方向呈现显著的各向异性;随着黑磷层数的增加,等离激元模式数量相应增多,同时层间库仑相互作用因介电屏蔽增强而减弱,导致双层结构中光学支与声学支等离激元模式之间的能量间距逐渐减小;而提高载流子浓度可有效增大两支模式的共振能量。该研究为基于多层黑磷三明治结构的等离激元器件设计及应用提供了理论依据。

关键词:黑磷;等离激元;无规相近似;三明治结构

中图分类号:O47

文献标志码:A

文章编号:1009-1734(2026)08-0000-00

黑磷(black phosphorus, BP)是一种二维层状半导体材料,具有高载流子迁移率和可调的直接带隙。黑磷的特有褶皱结构在维度降低时愈发显著,使其光学性质呈现显著的面内各向异性^[1-2]。这一各向异性为信息的存储与传输提供了额外的调控自由度。基于黑磷的光电探测器在光电子学和光子学领域展现出良好的应用前景。然而,随着电子器件尺寸的持续缩减,对兼具较高载流子迁移率和较宽带隙的纳米材料需求日益迫切。多层黑磷作为直接带隙半导体,同时拥有较高的载流子迁移率,被认为是极具潜力的新一代纳米光电子材料。实验上,黑磷的制备方法包括高压合成法^[3-4]、气相传输法^[5]、机械剥离法、液体剥离法^[6]和球磨法^[7]等,这些方法为黑磷的物性研究、器件设计及应用奠定了坚实的基础。理论方面,围绕黑磷等离激元性质的探索已取得系列进展。Liu 等基于第一性原理密度泛函理论和无规相近似(random phase approximation, RPA),计算了单层和体相黑磷的介电函数,发现其屏蔽效应呈现轻微各向异性^[8];Low 等采用低能有效哈密顿量结合 RPA,揭示了黑磷等离激元激发的高度各向异性^[9];Jin 等采用紧束缚模型,并结合 RPA 理论,计算了单层和双层黑磷的各向异性等离激元色散关系,发现双层黑磷存在两种等离激元模式^[10];Umair 等基于扩展电磁波理论结合阻抗边界条件,系统研究了 1~5 层黑磷的等离激元模式随载流子浓度的演化规律^[11-12]。上述研究表明,黑磷具有高度各向异性的等离激元响应模式,其方向依赖的色散特性对等离激元传播和局域具有重要的调控作用。

然而,当前研究多集中于单层或少数层黑磷,对多层黑磷/绝缘介质三明治结构中各向异性等离激元模式及其调控机制的认识尚不充分。在理论层面,RPA 方法因物理图像清晰、计算高效而成为研究等离激元的主流手段,但将其应用于多层复杂结构的快速有效计算时,仍面临若干技术挑战。实验上,二维范德瓦耳斯异质结构的构筑已取得显著进展,这为多层黑磷三明治结构的设计提供了可行路径。鉴于此,

收稿日期:2026-06-15

基金项目:云南大学大学生创新训练项目(20251199);国家自然科学基金地区项目(12364009)

通信作者:肖宜明,博士、副教授,从事低维纳米结构的光电性质研究

本文采用 RPA 介电函数理论,并结合量子静电异质结构(quantum electrostatic heterostructure, QEH)模型,系统研究多层黑磷三明治结构等离激元模式的各向异性,深入探讨黑磷层数、载流子浓度和氮化硼层数对等离激元模式的调控作用,以期该类结构在等离激元光电子器件中的应用提供理论指导。

1 理论基础

1.1 低能有效哈密顿量

单层黑磷的低能有效哈密顿量可表示为^[14]

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} u_0 + \eta_x k_x^2 + \eta_y k_y^2 & \delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2 + i\chi k_y \\ \delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2 - i\chi k_y & u_0 + \eta_x k_x^2 + \eta_y k_y^2 \end{pmatrix}, \quad (1)$$

式中: $u_0 = -0.4140 \text{ eV}$, 为能带中心能量偏移; $\eta_x = 1.2650 \times 10^{-20} \text{ eV} \cdot \text{m}^2$, $\eta_y = -1.3840 \times 10^{-20} \text{ eV} \cdot \text{m}^2$, 为对角项曲率参数; $\delta = 0.9190 \text{ eV}$, 为能隙参数; $\gamma_x = 2.5100 \times 10^{-20} \text{ eV} \cdot \text{m}^2$, $\gamma_y = 2.0350 \times 10^{-20} \text{ eV} \cdot \text{m}^2$, 为非对角项曲率参数; $\chi = 5.8960 \times 10^{-20} \text{ eV} \cdot \text{m}^2$, 为线性耦合项系数, 源于黑磷的褶皱结构。

通过求解定态薛定谔方程, 可得到单层黑磷系统的能谱和波函数, 分别为

$$E_{\mathbf{k}}^{\lambda} = u_0 + \eta_x k_x^2 + \eta_y k_y^2 + \lambda \sqrt{(\delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2)^2 + \chi^2 k_y^2}, \quad (2)$$

$$|\lambda, \mathbf{k}\rangle = \phi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\lambda, \frac{\delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2 - i\chi k_y}{\sqrt{(\delta + \gamma_x k_x^2 + \gamma_y k_y^2)^2 + \chi^2 k_y^2}} \right] e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (3)$$

式中, $\lambda = \pm$ 分别表示导带(+)与价带(-)。

1.2 RPA 介电函数

在考虑自旋简并的导带与价带二带模型中, 系统的 RPA 介电函数可表示为:

$$\epsilon_{\text{RPA}}(\mathbf{q}, \omega) = 1 - v_q g \sum_{\lambda\lambda'} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(E_{\lambda'\mathbf{k}+\mathbf{q}}) - f(E_{\lambda\mathbf{k}})}{\hbar\omega + E_{\lambda'\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{\lambda\mathbf{k}} + i\eta} C_{\lambda\mathbf{k}, \lambda'\mathbf{k}+\mathbf{q}}, \quad (4)$$

式中: $\mathbf{q}$ 为电子-电子相互作用散射过程中电子波矢的改变量; $v_q = 2\pi e^2 / (\kappa q)$ 为裸库伦势的傅里叶变换, 其中 $q = |\mathbf{q}|$, κ 为系统的高频介电常数; $g = 2$ 为自旋简并度; 形状因子 $C_{\lambda\mathbf{k}, \lambda'\mathbf{k}+\mathbf{q}} = |\langle \lambda', \mathbf{k} + \mathbf{q} | \lambda, \mathbf{k} \rangle|^2$ 为波函数的交叠积分; $f(E_{\lambda\mathbf{k}}) = [\exp\{(E_{\lambda\mathbf{k}} - \mu)/k_B T + 1\}]^{-1}$ 为费米-狄拉克分布函数, 其中 μ 为电子的化学势, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为温度。

等离激元模式对应于系统的集体电荷振荡激发, 可通过介电函数的零点确定。在无损耗极限下 ($\eta \rightarrow 0^+$), 等离激元模式由介电函数的零点条件 $\epsilon_{\text{RPA}}(\mathbf{q}, \omega) = 0$ 给出, 即等价于 $\text{Re}[\epsilon_{\text{RPA}}(\mathbf{q}, \omega)] = 0$ 且 $\text{Im}[\epsilon_{\text{RPA}}(\mathbf{q}, \omega)] = 0$, 可得到系统的等离激元模式。本研究在 QEH 模型框架下, 采用 RPA 方法数值求解上述零点方程, 可获得多层黑磷三明治结构的等离激元模式。

2 结果和讨论

2.1 单层黑磷的能带结构

图 1 展示了单层黑磷沿面内 x 方向 ($k_y = 0$) 与 y 方向 ($k_x = 0$) 的能带结构, 其中实线和虚线分别代表导带与价带。从图 1 可以看出, 单层黑磷的能谱呈现显著的各向异性: 沿 x 方向有效质量较小, 能带表现为较陡峭的抛物线色散; 沿 y 方向有效质量较大, 能带则更加平缓。上述结果表明, 单层黑磷在不同方向上具有各向异性的能带结构, 这将会影响其光电与输运等物理性质。

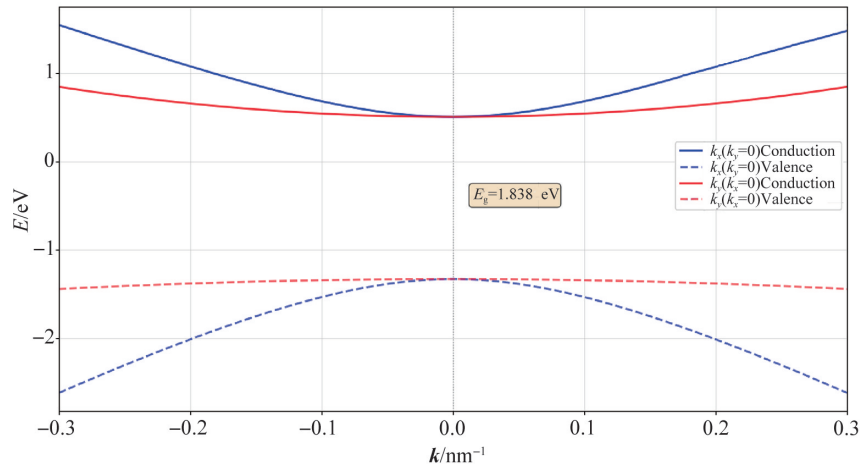
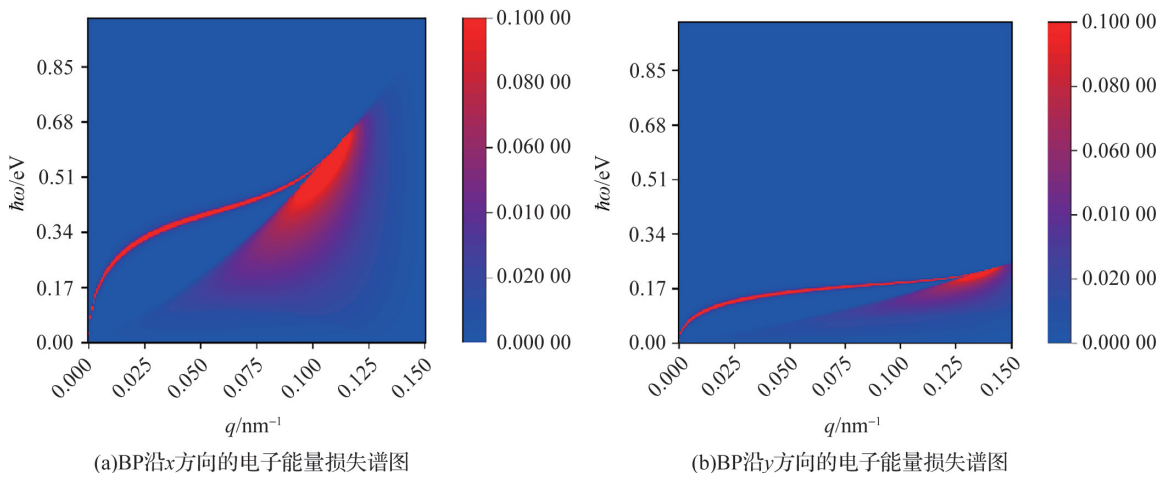


图 1 单层黑磷沿面内 x 方向($k_y = 0$)与 y 方向($k_x = 0$)的能带结构

2.2 多层黑磷三明治结构的等离激元模式

本研究采用 QEH 模型研究多层黑磷三明治结构的等离激元特性。QEH 模型是一种快速、准确的模拟方法,用于计算二维材料及其异质结构堆叠的光学响应,其计算框架通过 Python 计算包实现^[15-16]。基于该模型,本研究以氮化硼(BN)作为衬底及中间绝缘层,构建了多层黑磷三明治结构,计算了体系的电子能量损失谱(electron energy loss spectroscopy, EELS)及其等离激元色散关系。在计算中,通过二维材料的电子结构和波函数获得极化函数,进而构建多层堆垛模型,并设定各层的载流子浓度。后续计算均在零温度($T = 0$ K)极限下进行,费米能级以导带底为零点。

图 2(a)和(b)分别为单层黑磷/单层氮化硼结构沿 x 方向与 y 方向的电子能量损失谱,图 2(c)和(d)为对应的等离激元色散曲线,费米能级取导带底向上的能量偏移量来表示,计算中费米能级偏移为 0.1 eV。从图 2 可以看出,单层黑磷中存在典型的二维等离激元模式:在小波矢(q)区域和较低能量范围内,等离激元模式位于粒子-空穴激发连续区之外,表现为无朗道阻尼的集体激发;随着波矢增大,等离激元模式进入粒子-空穴激发连续区,受到朗道阻尼的显著抑制,表现为等离激元峰展宽且强度减弱。通过对比图 2(a)与图 2(b)可知,单层黑磷沿不同方向上表现出差异性显著的等离激元模式,这源于其能带结构的各向异性。具体而言,单层黑磷沿 x 方向有效质量较小,载流子的集体响应更强,因此等离激元共振能量更高;而沿 y 方向有效质量较大,等离激元能量相对较低。



(a)BP沿 x 方向的电子能量损失谱图

(b)BP沿 y 方向的电子能量损失谱图

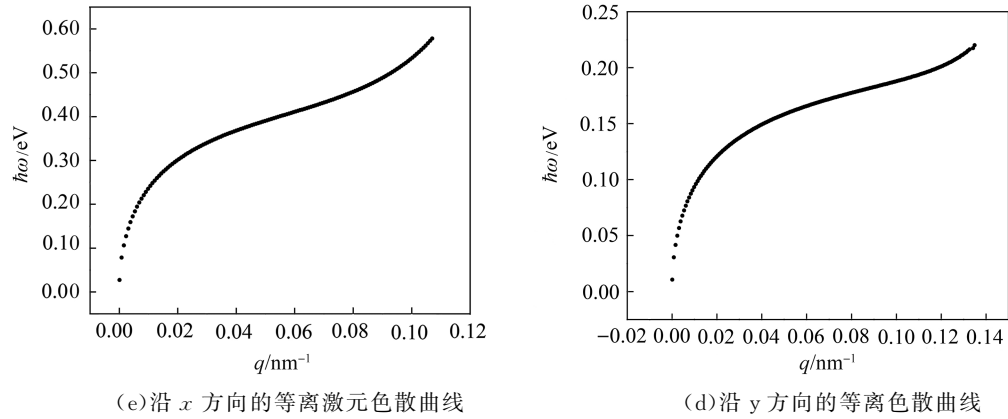


图 2 单层黑磷/单层氮化硼结构的电子能量损失谱和等离色散曲线

与单层黑磷相比,多层黑磷结构能够引入层间库仑相互作用,从而调控等离激元模式。通过构建由黑磷和氮化硼组成的多层三明治结构,本文计算了不同黑磷层数对等离激元色散的影响,计算中费米能级偏移为 0.1 eV 。图 3 展示了单层黑磷/单层氮化硼/单层黑磷(双层黑磷结构)以及单层黑磷/单层氮化硼/单层黑磷/单层氮化硼/单层黑磷(三层黑磷结构)的沿面内 x 方向与 y 方向的等离激元色散曲线。从图 3 可以看出,双层黑磷结构中存在两支等离激元模式,三层黑磷结构中存在三支等离激元模式,且沿面内 x 方向与 y 方向的等离激元模式呈现显著的各向异性。随着黑磷层数的增加,等离激元模式数量相应增加。与双层结构相比,三层结构在两支等离激元模式之间出现了一条新的等离激元模式。这是由于层数的增加引入了更多种类的层间库仑相互作用,从而导致新模式的出现。

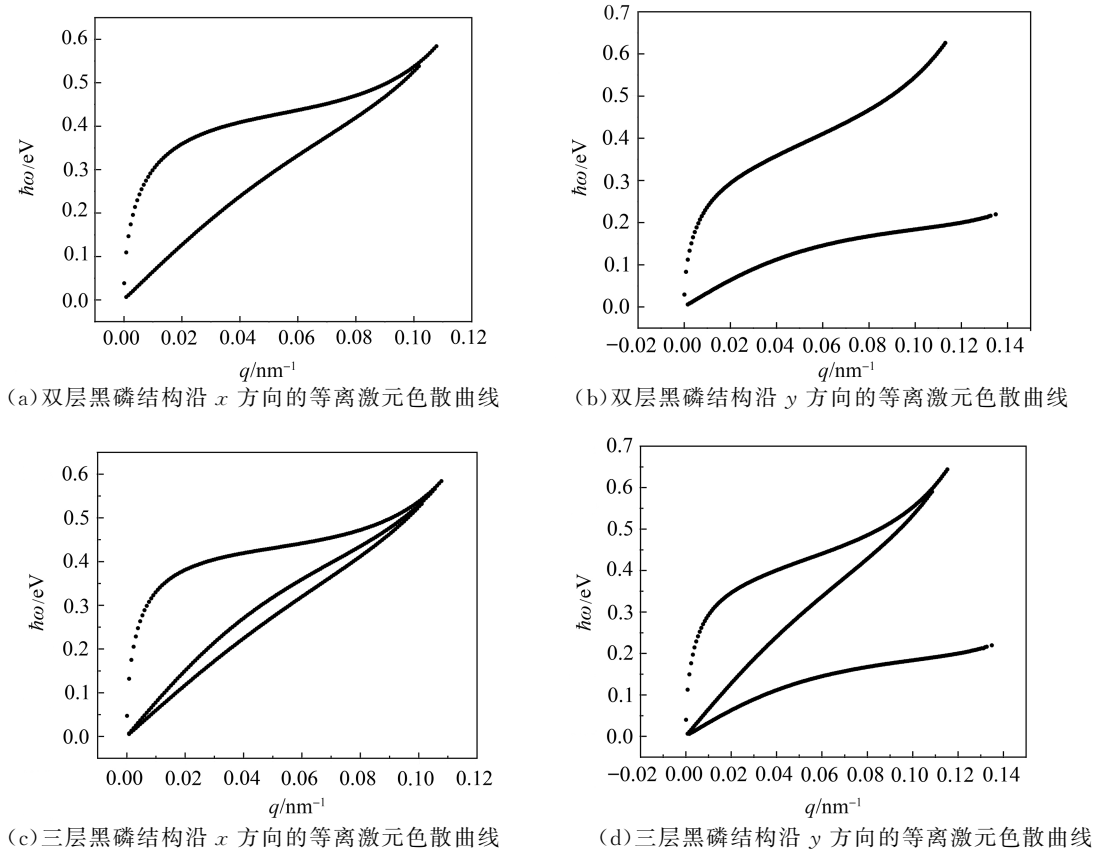


图 3 单层黑磷/单层氮化硼/单层黑磷(双层黑磷结构)、单层黑磷/单层氮化硼/单层黑磷/单层氮化硼/单层黑磷(三层黑磷结构)的等离激元色散曲线

图 4 展示了不同载流子浓度下单层黑磷/单层氮化硼/单层黑磷(双层黑磷结构)沿面内 x 方向的等离激元色散曲线,其中固定一层黑磷的费米能级偏移为 0.1 eV,改变另一层黑磷的费米能级偏移。为便于表述,图中以费米能级偏移值表征载流子浓度的相对变化。从图 4 可以看出,双层黑磷三明治结构存在两支等离激元模式:能量较低的一支为声学支,在小波矢区呈现线性色散;能量较高的一支为光学支,遵循典型的二维等离激元 $\sqrt{q}$ 色散关系。随着费米能级偏移(即载流子浓度)的升高,两支等离激元模式的共振能量均逐渐升高。

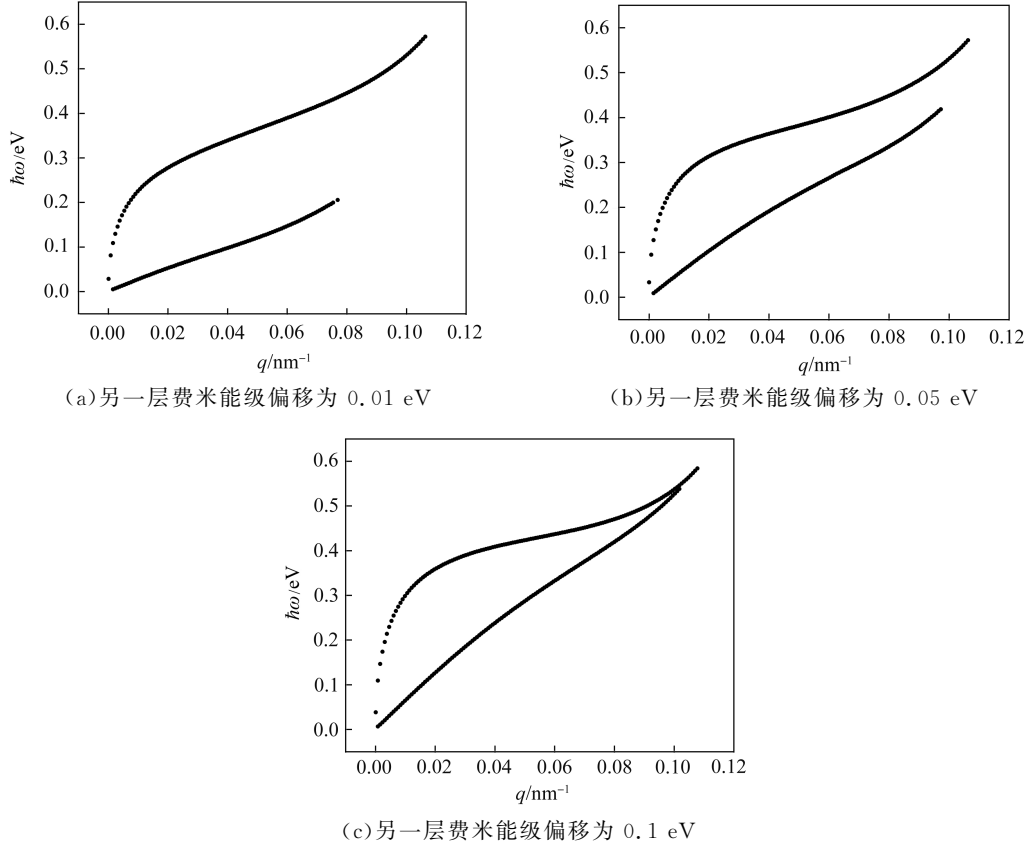
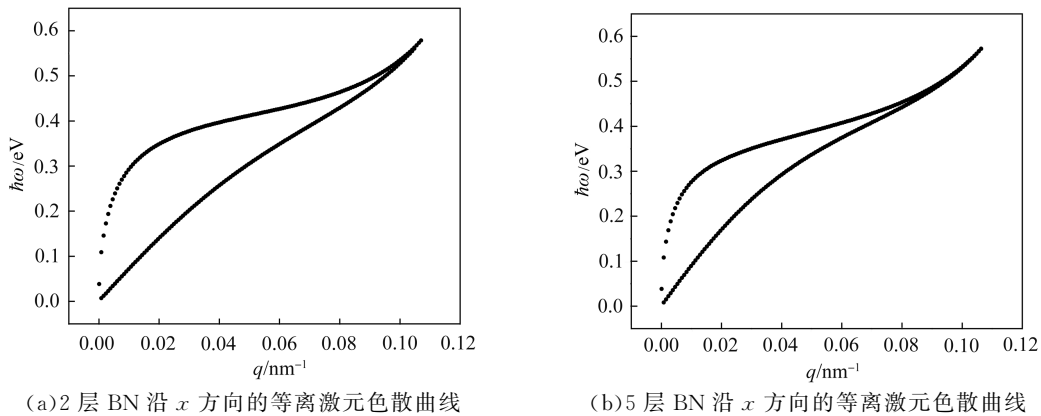
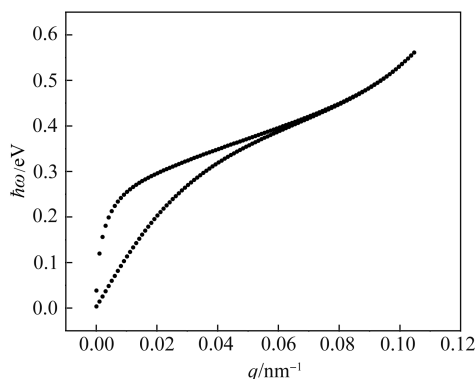


图 4 不同载流子浓度下单层黑磷/单层氮化硼/单层黑磷(双层黑磷结构)沿面内 x 方向的等离激元色散曲线

图 5 展示了不同氮化硼层数下单层黑磷/ n 层氮化硼/单层黑磷(双层黑磷结构)的等离激元色散曲线,计算中费米能级偏移为 0.1 eV。从图 5 可以看出,随着氮化硼层数的增加,光学支与声学支等离激元模式的能量间距不断减小,其中光学支能量逐渐降低,而声学支能量逐渐升高。这是由于氮化硼层数的增加削弱了两层黑磷之间的层间库仑耦合,使两支模式逐渐趋于简并。



(c) 10 层 BN 沿 x 方向的等离激元色散曲线图 5 单层黑磷/ n 层氮化硼/单层黑磷(双层黑磷结构)沿面内 x 方向的等离激元色散曲线

3 结论

本文采用无规相近似(RPA)介电函数理论和量子静电异质结构(QEH)模型,系统研究了多层黑磷三明治结构等离激元模式的各向异性。基于 QEH 软件包,计算了多层黑磷三明治结构的电子能量损失谱及等离激元色散关系,并通过改变黑磷层数、载流子浓度和氮化硼层数,研究了上述参数对各向异性等离激元模式的调控作用。由于黑磷能带结构固有的面内各向异性,其等离激元模式沿面内 x 方向与 y 方向呈现显著差异。研究结果表明:随着黑磷层数的增加,等离激元模式数量相应增多;载流子浓度的升高使光学支与声学支等离激元的能量均有所增大;而氮化硼层数的增加则会削弱层间库仑相互作用,导致光学支能量降低、声学支能量升高。本研究结果为基于黑磷多层三明治结构的等离激元器件设计及应用提供了理论依据。

参考文献:

- [1] LI L, YU Y, et al. Black phosphorus field-effect transistors[J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(5): 372-377.
- [2] CASTELLANOS-GOMEZ A, VICARELLI L, PRADA E, et al. Isolation and characterization of few-layer black phosphorus[J]. 2D Materials, 2014, 1(2): 025001.
- [3] BRIDGMAN P W. Two new modifications of phosphorus[J]. Journal of the American Chemical Society, 1914, 36(7): 1344-1363.
- [4] 陈旭阳, 李昊勃, 秦华焱, 等. 新型亚氧化物化学气相传输工艺低成本生长 β -Ga₂O₃ 厚膜[J]. 人工晶体学报, 2025, 54(3): 445-451.
- [5] NILGES T, KERSTING M, PFEIFER T. A fast low-pressure transport route to large black phosphorus single crystals[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2008, 181(8): 1707-1711.
- [6] BRENT J R, SAVJANI N, LEWIS E A, et al. Production of few-layer phosphorene by liquid exfoliation of black phosphorus[J]. Chemical Communications, 2014, 50(87): 13338-13341.
- [7] ALDAVE S H, YOGESH M N, ZHU W N, et al. Characterization and sonochemical synthesis of black phosphorus from red phosphorus[J]. 2D Materials, 2016, 3(1): 014007.
- [8] LIU Z M, YANG Y, ZHENG Y S, et al. Isotropic or anisotropic screening in black phosphorous: can doping tip the balance? [J]. Frontiers of Physics, 2020, 15(5): 53501.
- [9] LOW T, ROLDÁN R, WANG H, et al. Plasmons and screening in monolayer and multilayer black phosphorus[J]. Physical Review Letters, 2014, 113(10): 106802.

- [10] JIN F P, ROLDÁN R, KATSNELSON M I, et al. Screening and plasmons in pure and disordered single - and bilayer black phosphorus[J]. *Physical Review B*, 2015, 92(11): 115440.
- [11] UMAIR M, GHAFAR A, ALKANHAL M A S, et al. Tunability of plasmon modes at uniaxial chiral - black phosphorus planar structure[J]. *Plasmonics*, 2025, 20(4): 1947 - 1955.
- [12] UMAIR M, GHAFAR A, ALKANHAL M A S, et al. Characteristics of plasmon mode at anisotropic plasma - black phosphorene interface[J]. *Plasmonics*, 2025, 20(6): 3391 - 3398.
- [13] LIU Y, WEISS N, DUAN X, et al. Van der Waals heterostructures and devices[J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1: 16042.
- [14] DE SOUSA D J P, DE CASTRO L V, DA COSTA D R, et al. Multilayered black phosphorus: from a tight - binding to a continuum description[J]. *Physical Review B*, 2017, 96(15): 155427.
- [15] LAVER I R, TAO Z H, DONG H M, et al. Ultrasensitive acoustic graphene plasmons in a graphene - transition metal dichalcogenide heterostructure: strong plasmon - phonon coupling and wavelength sensitivity enhanced by a metal screen[J]. *Carbon*, 2024, 228: 119401.
- [16] TAO Z H, BARROS E B, NOGUEIRA J P D C, et al. Ultrastrong plasmon - phonon coupling in double - layer graphene intercalated with a transition - metal dichalcogenide[J]. *Physical Review Materials*, 2023, 7(9): 095201.

The Investigation of Anisotropic Plasmon Modes of Multilayer Black Phosphorus Sandwich Structure and Tuning Mechanism

QIAN Manling, TAO Hanxi, YE Ruiyun, LI Xuanying, XIAO Yiming

(School of Physics and Astronomy, Yunnan University, Kunming 650091, China)

Abstract: Using the random phase approximation (RPA) dielectric function theory along with the quantum electrostatic heterostructure (QEH) model, the anisotropic plasmon modes of multilayer black phosphorus (BP) sandwich structures were systematically investigated. By changing the number of black phosphorus layers, carrier concentration, and number of hexagonal boron nitride (BN) layers, we explored their effects on the plasmon modes. The obtained results show that the plasmon modes in monolayer black phosphorus exhibit significant anisotropy along the in - plane x and y directions. As increasing the number of black phosphorus layer, the number of plasmon modes also increases. The enhancement of dielectric screening would weaken the interlayer Coulomb interaction and reduce the energy spacings between the optical and acoustic branch plasmon modes in double layer structure. Increasing the carrier concentration can also effectively enlarge the resonance energies of two plasmon branches. The study provides a theoretical foundation for the design and application of plasmonic devices based on multilayer black phosphorus sandwich structure.

Keywords: black phosphorus(BP); plasmon; random phase approximation(RPA); sandwich structure

[责任编辑 高俊娥]