



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

超高时空分辨光学系统搭建及半导体纳米材料近场光学研究

作者姓名: 薛孟飞

指导教师: 陈佳宁 研究员

中国科学院物理研究所

学位类别: 理学博士

学科专业: 光学

培养单位: 中国科学院物理研究所

2020年 09月

**Construction of Ultrafast Near-Field Optical Microscope and
Near-Field Studies of Semiconductor Nanostructures**

**A dissertation submitted to
University of Chinese Academy of Sciences
in partial fulfillment of the requirement
for the degree of
Doctor of Philosophy
in Optics**

By

Xue Mengfei

Supervisor: Professor Chen Jianing

**Institute of Physics
Chinese Academy of Sciences**

September 2020

中国科学院大学 研究生学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位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。尽我所知，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研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。

作者签名：薛孟友

日期：2020年7月31日

中国科学院大学 学位论文授权使用声明

本人完全了解并同意遵守中国科学院有关保存和使用学位论文的规定，即中国科学院有权保留送交学位论文的副本，允许该论文被查阅，可以按照学术研究公开原则和保护知识产权的原则公布该论文的全部或部分內容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存、汇编本学位论文。

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签名：薛孟友

日期：2020年7月31日

导师签名：陈佳宁

日期：2020年7月31日

摘要

光学表征的优势在于光子可以直接与材料中的电子、自旋和晶格相互作用。此外,利用光偏振和波矢的矢量特性可以选择性研究对称性依赖的线性和非线性效应;利用超快激光则可以探测动力学演化过程。然而,与显微镜结合的光学表征在空间分辨上仍有局限,衍射效应将光学探测的空间分辨率限制为可见频段的数百纳米和红外频段的几微米。因此,对于凝聚态物理中纳米尺度的电子、声子或自旋决定的介观研究而言,传统光学探测的空间分辨率显得过于粗糙。近几十年发展的扫描近场光学显微镜利用探针尖端的隐失场突破了衍射极限,尤其是与超快激光的结合可以在纳米尺度上实现相干和非相干过程的超快近场光学成像和光谱研究。由于目前国内近场超快的研究尚处于初步阶段,因此,本论文从设备搭建入手,利用自主搭建的超高时空分辨近场光学系统对低维半导体纳米材料的局域光电性质进行研究。

论文主要囊括三个主要部分:一、基于三台百飞秒近红外光纤放大器搭建超快泵浦探测系统。将超快光学系统与散射式扫描近场光学显微镜耦合实现时间分辨 ~ 100 fs,空间分辨 ~ 10 nm的超高时空分辨光学探测。并通过对窄带隙砷化镓半导体的测试结果验证了系统的超高时间和空间分辨能力。二、观测到砷化镓孪晶超晶格纳米线的子带间中红外跃迁。理论预测指出,由于周期性孪晶结构对电子能带的调制作用,半导体孪晶超晶格中也存在类似半导体异质结超晶格中的子带间中红外跃迁。利用金属探针的光场增强和局域效应,首次在实验上观测到砷化镓孪晶超晶格纳米线中单个孪晶界面处的子带间中红外跃迁。利用近场泵浦探测技术,观测到纳米线上光致载流子引入的额外光吸收通道。这项工作证明了半导体孪晶超晶格具有类似于半导体异质结的新颖光学效应,为低成本的中红外光电应用提供了新的技术路线。三、二硒化锡二维材料中红外波导模式的调控。利用单色光红外近场成像结合电磁模拟,在 $5.13 - 6.57 \mu\text{m}$ 的波段下研究了二硒化锡二维材料中传播的中红外 TE_0 波导模式。通过对不同厚度二硒化锡薄片的近场图像的研究,得到波导波长和强度随薄片厚度的调制关系。这项工作有望开发具有原子级光滑表面的二维材料制作低表面散射损耗的中红外传感器芯片。

本论文基于自主搭建的超高时空分辨近场光学系统,对低维半导体材料的光学性质在 10 nm的空间分辨下进行了系统研究。由于光学表征对半导体材料、生

物样品、岩石标本等多种材料的通用性，结合扫描探针显微镜超高空间分辨能力的近场光学技术必将在更多材料微观性质的研究中发挥独特的作用。

关键词：近场光学显微镜，泵浦探测，半导体，纳米线，二维材料

Abstract

The advantage of optical detection is that photons can directly interact with electrons, spins, and lattice excitations in the material. In addition, the vectoral properties of polarization and wave vector can be used to selectively investigate symmetry-dependent linear and nonlinear phenomena, and ultrafast lasers can be used to perform dynamic evolution researches. However, the optical microscopes are still limited in spatial resolution, and the diffraction effect restricts the optical spatial resolution to hundreds of nanometers in visible light and a few microns in infrared light. Therefore, for mesoscopic phenomena that are determined by the electron, phonon, or spin, the spatial resolution of traditional optical detection seems too rough. The near-field optical microscopes have broken the diffraction limit by using the evanescent field of the AFM probe tip, especially to study ultrafast coherent and incoherent processes at the nanoscale when combined with ultrafast lasers. As the researches in near-field ultrafast optics in China is still in their preliminary stage, this thesis introduces in detail the construction of ultrafast near-field optical microscope, and the use of ultrafast near-field optical microscope to study the local optical and electrical properties of low-dimensional semiconductor nanostructures.

The thesis includes three main parts: 1. Coupling the ultrafast optical system with a scattering type scanning near-field optical microscope to construct ultrafast near-field optical microscope with time resolution about 100 fs and spatial resolution about 10 nm. A verificational experiment on narrow direct band-gap indium arsenide is used to test the resolution of the home-built near field optical microscope in the temporal and spatial domain. 2. The mid-infrared transitions between the minibands of the twinning superlattice indium arsenide nanowires were observed. Theoretically, due to the modulation of the electronic band caused by the periodically spaced twin boundaries, mid-infrared transitions between minibands in the heterojunction superlattice also exist in semiconductor twinning superlattices. Using the strong field enhancement and

localization of the near field optical hotspot, the mid-infrared transition between minibands in an indium arsenide twinning superlattice nanowire was experimentally observed. Using the near-field pump-probe detection, an additional absorption channel that is introduced by photoinduced electrons was observed. This work demonstrates semiconductor twinning superlattices exhibit novel optoelectronic effects similar to semiconductor heterostructures, which offers a new technical route for lower cost mid-infrared optoelectronic applications. 3. The modulation of the infrared waveguide mode in tin diselenide two-dimensional materials. Using monochromatic infrared near-field imaging and numerical simulation, the propagated mid-infrared TE_0 waveguide mode in the tin diselenide two-dimensional material was observed in the laser wavelength region from 5.13 to 6.57 μm . Near-field IR imaging directly shows sensitive manipulations of strength and wavelength of the waveguide mode by changing slabs' thickness. This work opens a new avenue to use 2D van der Waals materials in chem/bio sensing area, and extends two-dimensional materials as building blocks for integrated MIR chips.

In summary, due to the versatility of optical characterization for various materials, near-field optical microscopy combined with pump probe technology is expected to play a unique role in microscopic researches.

Key Words: near-field optical microscope, pump-probe detection, semiconductor, nanowire, two-dimensional material

目 录

第 1 章 绪论.....	1
1.1 二维材料极化激元	1
1.1.1 石墨烯表面等离子激元	2
1.1.2 双曲材料的声子极化激元	5
1.1.3 过渡金属硫族化合物中的激子极化激元	7
1.2 半导体和拓扑绝缘体的局域分辨	8
1.3 有机物和生物样品的高分辨痕量检测	11
1.4 金属光学天线的空间电场分布	13
1.5 近场显微镜的技术拓展	16
1.6 本章小结	19
第 2 章 实验技术和原理	21
2.1 背景介绍	21
2.2 扫描近场光学显微镜概述	22
2.3 散射式扫描近场光学显微镜原理	24
2.3.1 近场信号提取	24
2.3.2 探针-样品近场耦合模型	30
2.4 本章小结	34
第 3 章 超高时空分辨近场光学系统的搭建	35
3.1 背景介绍	35
3.2 系统搭建与调试	36
3.2.1 设备的选择和介绍	36
3.2.2 系统搭建调试	38
3.3 Nano-FTIR 的应用案例	45
3.3.1 无机物的近场红外光谱	45
3.3.2 近场高光谱成像	47
3.3.3 生物组分的纳米尺度光谱分辨	49
3.3.4 近场超快系统时间分辨率的测试	51
3.4 本章小结	51
第 4 章 砷化铟孪晶超晶格纳米线子带间跃迁研究	53

4.1	背景介绍	53
4.2	孪晶超晶格纳米线的结构	54
4.3	实验结果及分析	56
4.3.1	材料生长制备	56
4.3.2	砷化铟孪晶超晶格纳米线的透射电镜图	57
4.3.3	砷化铟孪晶超晶格纳米线的近场红外成像	58
4.3.4	砷化铟孪晶超晶格纳米线的近场红外光谱	59
4.3.5	砷化铟孪晶超晶格纳米线的近场泵浦探测	68
4.4	本章小结	71
第 5 章	二硒化锡二维材料中红外光波导研究	73
5.1	背景介绍	73
5.2	二硒化锡简介	76
5.3	实验结果和分析	77
5.3.1	边界耦合的二硒化锡中红外波导模式	77
5.3.2	中红外波导模式的调控	81
5.3.3	PMMA 衬底上的二硒化锡波导研究	85
5.4	本章小结	86
第 6 章	总结和展望	87
参考文献	89
作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果	99
致 谢	101

图表目录

图 1.1 范德瓦尔斯材料的极化激元种类.....	2
图 1.2 石墨烯的表面等离子激元.....	3
图 1.3 氮化硼和氧化钼的声子极化激元.....	5
图 1.4 过渡金属硫族化合物的激子极化激元.....	7
图 1.5 近场光学显微镜在半导体和拓扑绝缘体的应用.....	8
图 1.6 近场显微术在有机材料和生物样品的应用.....	11
图 1.7 近场技术在金属光学天线的应用.....	14
图 1.8 近场技术中光学系统的发展.....	17
图 1.9 近场技术中原子力显微镜的发展.....	18
图 2.1 物镜的孔径角增大会减小衍射艾里斑尺寸并提高空间分辨率.....	21
图 2.2 Syngge 提出的亚波长分辨率光学显微镜.....	22
图 2.3 六种主要的扫描近场光学显微镜构型.....	23
图 2.4 典型的近场光学显微镜探针.....	24
图 2.5 s-SNOM 系统结构示意图.....	25
图 2.6 近场成像的三种模式.....	27
图 2.7 迈克尔逊干涉仪.....	28
图 2.8 Nano-FTIR 与远场 FTIR 的比较.....	29
图 2.9 探针-样品相互作用的偶极子模型和单极子模型.....	30
图 2.10 近场反演获得的 PMMA 薄膜的介电系数实部和虚部.....	32
图 2.11 单极子模型计算的介电函数相对误差随阶次 J 的变化.....	34
图 3.1 超快激光和 s-SNOM 的联用案例.....	35
图 3.2 neaSNOM 实物图.....	36
图 3.3 Toptica 光纤激光器参数.....	37
图 3.4 Newport XMS100-S 超精密线性电机平移台.....	38
图 3.5 超高时空分辨近场光学系统示意图和实物图.....	39
图 3.6 中红外探针的频率调节范围.....	40
图 3.7 s-SNOM 内置相机图像.....	41

图 3.8 s-SNOM 内置相机图像	42
图 3.9 近场泵浦探测延时线的 Labview 控制程序前面板.....	42
图 3.10 非对称干涉图.....	43
图 3.11 近场红外光谱实验步骤.....	44
图 3.12 二氧化硅介电系数的实部和虚部.....	46
图 3.13 SiO ₂ 近场红外光谱	46
图 3.14 Si 和 Au 的红外近场强度比值	47
图 3.15 h-BN 的光学性质.....	48
图 3.16 h-BN 的近场强度高光谱成像结果.....	49
图 3.17 四种人乳腺癌细胞外分泌囊泡的形貌图.....	49
图 3.18 人乳腺癌细胞外分泌囊泡的近场光谱.....	50
图 3.19 不同泵浦延时下 InAs 纳米线的近场强度演化.....	51
图 4.1 量子级联激光器.....	53
图 4.2 2H-WSe ₂ 二维材料子带间跃迁.....	54
图 4.3 孪晶超晶格纳米线的空间结构.....	55
图 4.4 化学气相沉积系统示意图.....	56
图 4.5 砷化铟孪晶超晶格纳米线的透射电镜图.....	57
图 4.6 砷化铟 TSL 纳米线的 AFM 形貌图和 3 阶近场强度图像.....	58
图 4.7 凹陷和凸起界面的近场散射强度.....	59
图 4.8 砷化铟 TSL 纳米线的 Nano-FTIR 结果.....	60
图 4.9 砷化铟自由电子有效质量随掺杂浓度的变化.....	61
图 4.10 砷化铟 TSL 纳米线拉曼光谱图	62
图 4.11 掺杂导致的带隙变化.....	64
图 4.12 砷化铟闪锌矿结构纳米线和体材料的拉曼光谱.....	65
图 4.13 砷化铟闪锌矿结构纳米线和体材料的近场红外光谱.....	66
图 4.14 砷化铟 TSL 纳米线子带间跃迁示意图	67
图 4.15 砷化铟 TSL 纳米线的瞬态近场成像	68
图 4.16 砷化铟 TSL 纳米线孪晶界面的瞬态近场光谱	69
图 5.1 实验室红外系统和集成红外系统.....	73
图 5.2 结合中红外波导的衰减全反射光谱示意图.....	74

图 5.3 二硒化锡的生长.....	76
图 5.4 二硒化锡的拉曼光谱.....	76
图 5.5 二硒化锡的近场强度成像.....	77
图 5.6 近场激发原理图.....	78
图 5.7 照明条件改变对近场条纹的影响.....	79
图 5.8 近场耦合权重的平均值对动量的依赖关系.....	80
图 5.9 SnSe ₂ 厚度对近场条纹的调控	81
图 5.10 不同厚度 SnSe ₂ 薄片的近场强度图	82
图 5.11 SnSe ₂ 平板波导模式的模拟结果	83
图 5.12 不同厚度 SnSe ₂ 波导周期的计算结果	84
图 5.13 放置在 PMMA 衬底上的 SnSe ₂ 薄片近场强度图	85
表 3-1 无定形二氧化硅的声子模式	45
表 5-1 常见的中红外波导材料和传输波长范围	75

第 1 章 绪论

在当今众多材料性质的探测技术中,光学表征由于具有快速、无损、适用性广并且可以提供材料结构、成分、相互作用等各类信息的优点,成为一类重要的基本探测手段。随着研究的深入,当今各领域从对材料宏观响应的关注逐渐进入到背后起决定性因素的微观结构和相互作用的研究。由于衍射极限的约束,传统光学探测的分辨率受限于光波长,最小约为波长的一半,这严重限制了光学技术尤其是长波段的中远红外和太赫兹技术在微观领域的研究。近 30 年来,结合扫描探针显微镜的超高空间分辨率发展而来的散射式近场显微术具有超强的光场局域和增强能力以及宽广的波长适用范围并将光学探测带入到纳米尺度。本章将介绍散射式扫描近场光学显微镜(s-SNOM)在二维材料极化激元,半导体材料电学性质局域探测等领域的应用和散射式近场显微术的发展。

1.1 二维材料极化激元

光与物质相互作用产生的包含极化电荷集团振荡的杂化电磁模式称为极化激元。极化激元可实现纳米尺度的光局域和光调控并增强光与物质的相互作用,可用于产生强烈的非线性效应,增强光发射和吸收等。其中最典型的案例是金属中自由电子集团振荡的表面等离子体激元。如图 1.1 所示,由于范德瓦尔斯材料可支持各种类型的极化激元(I),例如石墨烯和黑磷中的等离子体激元,双曲型极化晶体中的声子极化激元,过渡金属硫族化合物中的激子极化激元和高温超导体中的库珀对极化激元,是当下极化激元研究的热门。下面将介绍利用散射式扫描近场光学显微镜探针的动量补偿效应和超高空间光学分辨能力在范德瓦尔斯材料极化激元中的研究。

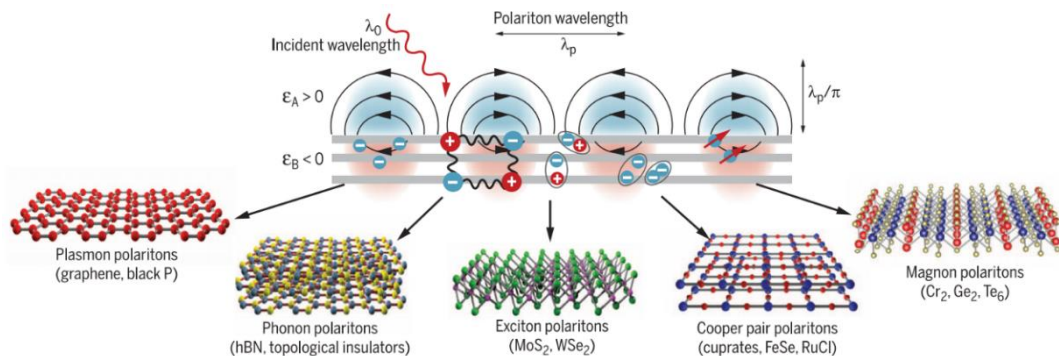


图 1.1 范德瓦尔斯材料的极化激元种类。极化激元是物质中的极化电荷和光子耦合的杂化电磁模式。例如石墨烯和黑磷中载流子与光子耦合的等离激元，氮化硼和拓扑绝缘体的声子极化激元，过渡金属硫族化合物中的激子极化激元，高温超导体中的库珀对极化激元和磁性材料中的磁振子极化激元。摘自文献(1)

Figure 1.1 Polaritons in van der Waals materials. Polaritons are hybrid electromagnetic modes, which are coupling states between photons and polarized charges in matters. For example, plasmons in graphene and black phosphorus, phonon polariton in boron nitride and topological insulators, exciton polaritons in transition-metal dichalcogenides, Cooper-pair polariton in High-Tc superconductors and magneton polariton in magnetic materials. Ref 1

1.1.1 石墨烯表面等离激元

石墨烯等离激元是由狄拉克电子气和光子耦合产生，由于具有从中红外到太赫兹的宽波段电光调谐性和纳米尺度高度局域的电磁场等独特物理性质。石墨烯等离激元在光电子器件，生物传感等领域具有广泛的应用前景。Chen 和 Fei 利用 s-SNOM 的局域近场激发克服等离激元和自由空间光的动量失配，分别首次在 SiC 和 SiO₂ 衬底上观测到石墨烯等离激元驻波条纹(2, 3)。如图 1.2A 所示，针尖激发的表面等离激元以柱面波扩散传播，经边界势垒反射回针尖的等离激元与入射光场干涉形成驻波条纹，条纹周期为等离激元波长的一半。他们分别通过改变背栅电压验证了改变费米能级对等离激元波长的调控。在图 1.2B 中 Goldflam 等利用高介电的铁电材料 PbZr_{0.3}Ti_{0.7}O₃ 作为背栅(4)，实现了超小电压 (< ± 1 V) 对等离激元波长的灵敏调控 (改变达到 ± 75%)。除了可调控性，推动等离激元实用的另一项因素是减小损耗。Woessner 等制备了石墨烯-氮化硼异质结(5)，利用氮化硼原子级平整的表面和低声子损耗有效减小了介电环境带来的等离激元衰减 (比 SiO₂ 衬底上损耗减少了 5 倍)。随后 Ni 等人在低温环境下测试了氮化硼封装的石墨烯等离激元的近场干涉条纹，并观测到由于 60 K 温度下谷间电子-声子散射和赝磁场效应大大减小，60 K 下石墨烯等离激元的损耗减小为室温的 1/5，从图 1.2C 可以看到此时等离激元的传播可以长至 10 μm 即 50 个条纹周期(6)。

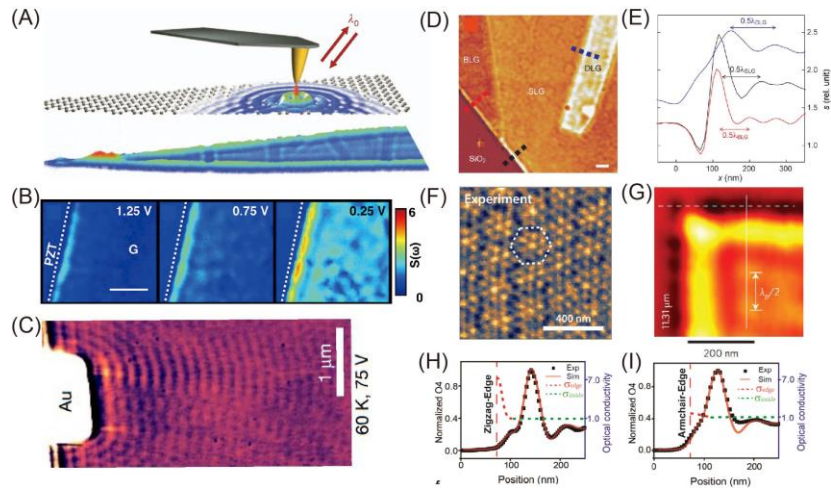


图 1.2 石墨烯的表面等离子激元。 (A) 锥形石墨烯在 $9.7 \mu\text{m}$ 红外光激发下的表面等离子激元。摘自文献(2) (B) 高介电铁电衬底 PZT 上 1 V 微小电压改变对等离子激元的灵敏调控，激发波数是 890 cm^{-1} 。摘自文献(4) (C) 封装石墨烯等离子激元在 60 K 下的低损耗传播，入射激光波长为 $11.28 \mu\text{m}$ 。摘自文献(6) (D) Bernal 堆叠、随机堆叠和单层石墨烯等离子激元的近场成像，激发波数是 883 cm^{-1} ，标尺为 200 nm 。摘自文献(7) (E) (D)中三种石墨烯等离子激元波长对比，数据取自(D)中虚线部分。(F) 转角石墨烯纳米光子晶体的近场光学图像，激发波数是 1180 cm^{-1} 。摘自文献(9) (G) 矩形石墨烯边界等离子激元的近场成像，激发波数是 884 cm^{-1} 。摘自文献(11) (H)-(I) 930 cm^{-1} 波数激发下垂直 Zigzag 边和 Armchair 边传播的等离子激元驻波条纹。散点为实验数据，实线为电磁模拟结果，红色虚线为边界处的红外电导率，绿色虚线为内部的红外电导率。摘自文献(12)

Figure 1.2. Surface plasmons in graphene. (A) Surface plasmon of a cone graphene under $\lambda_0 = 9.7 \mu\text{m}$ excitation. Ref 2 (B) Sensitive modulations of the graphene plasmon by a small voltage change at 1 V on the ferroelectric substrate PZT with high dielectric constant. The laser frequency is 890 cm^{-1} . Ref 4 (C) Low loss graphene plasmon at 60 K . The incident laser light is $\lambda_0 = 11.28 \mu\text{m}$. Ref 6 (D) Near-field images of the Bernal stack, random stack, and single-layer graphene plasmon. The laser frequency is 883 cm^{-1} and the scale bar is 200 nm . Ref 7 (E) Comparison of three kinds of graphene plasmons' wavelength in (D). The data are taken from the dotted lines in (D). (F) Near-field image of the twist graphene nanophotonic crystal. The laser frequency is 1180 cm^{-1} . Ref 9 (G) Near-field imaging of a rectangular graphene boundary plasmon with the laser frequency at 884 cm^{-1} . Ref 11 (H)-(I) Plasmon fringes perpendicular to the zigzag and armchair edge with the laser frequency at 884 cm^{-1} . Symbols are experimental data, solid lines are simulated results, red dotted lines are infrared conductivities at the boundary, and green dotted lines are internal infrared conductivities. Ref 12

除了单层石墨烯,石墨烯的层间耦合提供了调节等离激元的新思路。双层石墨烯存在两种类型: Bernal 堆叠形成的具有层间强耦合的 bilayer 石墨烯; 随机堆叠形成的层间弱耦合的 double-layer 石墨烯。在图 1.2D-E 中, Fei 等通过红外近场成像观测到由于层间电子隧穿效应的存在, bilayer 石墨烯相对单层和 double-layer 石墨烯具有更强的电场局域。此外他们还利用隧穿效应实现了 bilayer 石墨烯等离激元的电开关(7)。Woessner 等则用 1 nm 厚的氮化硼将两片单层石墨烯分开, 通过电调控分别对两片石墨烯注入电子和空穴, 观测到两片石墨烯之间电子和空穴的电磁耦合, 并证明总体呈电中性的体系也可支持等离激元的存在。这一成果表明原子级厚度的量子隧穿器件可以作为等离激元的基础元件(8)。近期, Sunku 等人通过对转角 bilayer 石墨烯的近场成像(图 1.2F)发现发生在小转角(0.06°)情况下的原子重构会将转角 bilayer 石墨烯转化为等离激元纳米光子晶体(9)。这种纳米光子晶体具有两个特点: (1) 与传统孔洞光子晶体不同, 纳米光子晶体局域响应的变化源于孤子(solitons)的拓扑电子现象; (2) 纳米光子晶体周期性和能带结构等关键参数可以通过电学和纳米操控连续调节。这对可控二维纳米光通路网络的研究具有重要意义。

由于电子只存在于石墨烯边界的一边, 因此石墨烯边界相对内部具有不同的物理性质。Fei 和 Nikitin 分别独立发现作为二维体系的石墨烯存在沿边界传播的一维等离激元(10, 11)。与二维等离激元类似, 边界等离激元由探针激发并沿边界传播经边角反射与入射场干涉形成驻波条纹。如图 1.2G 所示, 与二维等离激元相比, 由于边界的 Drude 权重较小, 边界等离激元波长存在 20% 的减小。在图 1.2H-I 中, Duan 等通过近场成像观测到石墨烯边界存在的额外光吸收通道(12)。根据石墨烯的拓扑排布性质其有两种边界: 一种是 zigzag 边; 一种是 armchair 边。与 armchair 边相比, zigzag 边由于狄拉克锥点附近的能带子带存在额外的光吸收通道, 实验上表现为 zigzag 边更强的近场强度。此外 zigzag 边对应谷内散射而 armchair 边对应更强的谷间散射。因此垂直 armchair 边传播的等离激元损耗更大。

1.1.2 双曲材料的声子极化激元

双曲材料是一类光学各项异性的材料，由于沿光轴方向和垂直光轴方向的介电系数正负号相反，因此其等频面的形状是双曲面(13)。这赋予双曲材料有许多

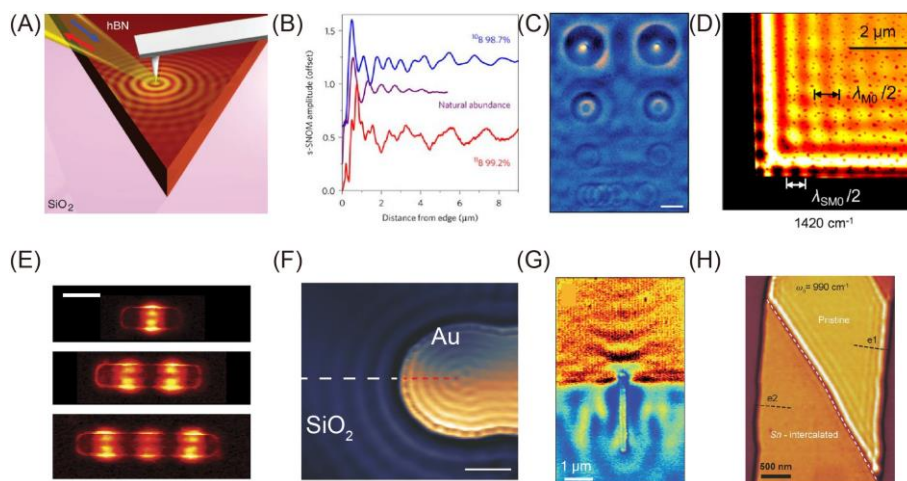


图 1.3 氮化硼和氧化钼的声子极化激元。(A) 声子极化激元激发示意图。摘自文献(17) (B) 从上至下为高纯 ^{10}B 同位素，天然和高纯 ^{11}B 同位素氮化硼的声子激元驻波条纹。激发波数分别是 1510、1480、1480 cm^{-1} 。摘自文献(18) (C) 氮化硼声子激元超透镜对金圆盘的成像，激发波数是 1515 cm^{-1} ，标尺为 1 μm 。摘自文献(20) (D) 氮化硼表面声子激元的实空间成像。摘自文献(21) (E) 氮化硼天线尺寸改变对声子激元光学模式的调控。激发波数是 1432 cm^{-1} ，标尺为 500 nm。摘自文献(22) (F) 衬底介电环境改变对氮化硼声子激元的模式调控。激发波数是 1530 cm^{-1} ，标尺为 1 μm 。摘自文献(23) (G) 氮化硼超表面定向传播声子激元的实空间成像。激发波数是 1430 cm^{-1} 。摘自文献(25) (H) Sn 掺杂对氧化钼的声子极化激元的开关调控。摘自文献(27)

Figure 1.3 Phonon polaritons in h-BN and $\alpha\text{-MoO}_3$. (A) Schematic diagram of near-field excitation of h-BN phonon polariton. Ref 17 (B) From top to bottom, phonon polaritons in high-purity ^{10}B , natural and high-purity ^{11}B boron nitride. The laser frequencies are 1510, 1480, and 1480 cm^{-1} . Ref 18 (C) The Nano imaging of gold discs using a h-BN superlens. The laser frequency is 1515 cm^{-1} and the scale bar is 1 μm . Ref 20 (D) Near-field imaging of surface phonon polaritons in an h-BN slab. Ref 21 (E) Near field images of three h-BN antennas. The laser frequency is 1432 cm^{-1} and the scale bar is 500 nm. Ref 22 (F) Manipulation of the h-BN phonon polariton by changing the dielectric environment. The laser frequency is 1530 cm^{-1} and the scale bar is 1 μm . Ref 23 (G) Near field imaging of the directional propagated phonon polariton of the h-BN metasurface. The laser frequency is 1430 cm^{-1} . Ref 25 (H) Turning off the $\alpha\text{-MoO}_3$ phonon polariton by Sn doping. Ref 27

独特的性质。例如，对于特定偏振的电磁波可以产生全方向的负折射，并且可以把亚波长的隐失波传递到远场实现光学超分辨(14)。双曲材料还允许电磁波存在远大于自由空间的波矢，因此可以用制作高 Q 值的三维纳米光学谐振腔(15)。此外双曲等频面会极大地增强光子态密度可用于提高太阳能电池效率(16)。由于现有的微纳加工技术无法得到原子级别的周期，这限制了人工双曲材料所允许的极化激元的最大波矢。另外加工会不可避免的带来缺陷引起高损耗。因此寻找天然的双曲材料十分必要。

在图 1.3A 中 Dai 等人首次在六方氮化硼 (h-BN) 晶体中观测到由光学声子与光子相互作用产生的定向传播的声子极化激元，并细致研究了声子极化激元的色散关系和波长对厚度的依赖性(17)。尽管氮化硼声子极化激元最大的电磁局域能力是石墨烯的四分之一，但是其品质因子却有 5 倍的提高。在图 1.3B 中 Giles 等通过提纯硼同位素制备的样品显著提高了声子极化激元的品质因子(最大提高了 3 倍)(18)。Li 和 Dai 则分别利用声子极化激元的空间受限且波长依赖的定向传播性质，制备了基于平板氮化硼的光学超透镜(图 1.3C)，实现了亚波长放大和聚焦(19, 20)。除了在上下表面间定向反射的声子极化激元，在图 1.3D 中 Li 等根据氮化硼边界的面内各向异性，实现了表面声子极化激元的激发，并观测到其与体传播的声子极化激元相比具有更强的电场局域和更小的群速度(21)。类比传统贵金属的等离激元光学天线，在图 1.3E 中 Alfaro-Mozaz 等制备了氮化硼光学天线。红外成像和光谱结果表明氮化硼天线具有高品质因子(~ 100)的尖锐共振，并出现传统天线不存在的独特近场模式。他们还可以将天线共振态分配到沿边界传输的表面声子极化激元，这项作为基于双曲材料的光学天线设计及其在传感器等方面的应用奠定了基础(22)。虽然双曲声子极化激元展现出优良的物理性能，但是声子不具备电学调控性。这极大限制了双曲声子极化激元的进一步应用。为此 Duan 等通过改变衬底介电环境实现了对双曲声子极化激元的主动调控。如图 1.3F 所示，他们发现与绝缘的 SiO_2 衬底相比金衬底上氮化硼的声子极化激元具有更小的波长，更慢的群速度和更大的动量分布(23)。他们还发现氮化硼上的褶皱可以提供动量补偿激发声子极化激元，因此利用褶皱，直接将激光照射到氮化硼上便可激发声子极化激元，这对声子极化激元的实际应用提供了便利。在此基础上 Folland 等利用相变材料 VO_2 作为衬底通过变温改变衬底的金属性和绝缘性，实现了氮化硼声子极化激元色散和波前的可变调控(24)。此外 Li 等通过在氮

化硼表面进行纳米尺度周期性刻蚀,通过改变氮化硼面内有效折射率实现了面内各向异性,并首次观测到定向传播的声子极化激元(图 1.3G)(25)。Zheng 等则首次在 $\alpha\text{-MoO}_3$ 中观测到高局域低损耗的双曲声子极化激元,在图 1.3H 中他们通过 Sn 离子注入实现了对声子极化激元的关闭和纳米尺度下电磁场的局域分布调控(26)。在此基础上 Ma 等发现 $\alpha\text{-MoO}_3$ 是一种天然的面内各向异性材料,其沿[100]和[001]方向介电系数不同,可用于实现声子极化激元波前的定向传播(27)。

1.1.3 过渡金属硫族化合物中的激子极化激元

激子极化激元是光子和激子耦合形成的准粒子,由于具有能量或信息传递等相关应用所必需的强的光与物质相互作用和长距离传播的性质,因此激子极化激元可用于制作未来的光子和量子元件。在图 1.4A 中, F.Hu 等利用近场成像在近红外波段报告了 MoSe_2 中激子极化激元波导模式的纳米光学成像。他们发现激子极化激元的传播长度对激发光子能量敏感并且传播长度可达到 $12\ \mu\text{m}$ 。通过控制波导厚度可以有效地将极化激元波长从 $600\ \text{nm}$ 改变到 $300\ \text{nm}$ 。此外他们还在接近激子共振区发现一个有趣的背向弯曲(28)。在图 1.4B 中 D.Hu 等则在近红外

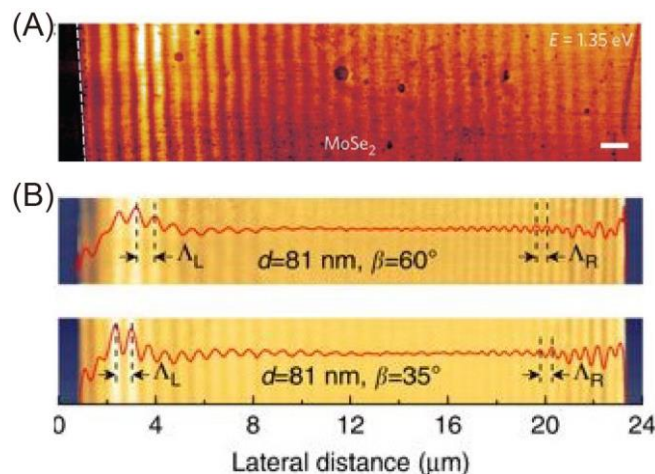


图 1.4 过渡金属硫族化合物的激子极化激元。(A) 二硒化钼的激子极化激元的实空间成像。激发波长为 $918.5\ \text{nm}$, 标尺为 $1\ \mu\text{m}$ 。摘自文献(28)(B) 二硫化钼的波导模式的实空间成像, 激发波长为 $1530\ \text{nm}$ 。摘自文献(29)

Figure 1.4 Exciton polaritons in transition-metal dichalcogenides. (A) Near-field imaging of exciton polariton in MoSe_2 . The laser wavelength is $918.5\ \text{nm}$, and the scale bar is $1\ \mu\text{m}$. Ref 28 (B) Near-field imaging of the waveguide mode in MoSe_2 with the laser wavelength at $1530\ \text{nm}$. Ref 29

波段研究了 MoS_2 晶体的光学各向异性。通过对寻常和非寻常波导模式的测量,

他们确定了 MoS_2 的介电张量。这对促进范德瓦尔斯材料器件的设计和 optimization 十分重要(29)。

1.2 半导体和拓扑绝缘体的局域分辨

纳米结构是尺度不断缩小的电子和光子器件的核心。对纳米复合材料及元件的设计需要在更小尺度上对成分、结构和电传导等性质进行分析评估和质量控制。扫描电子显微镜 (SEM) 尤其是与俄歇、能量色散 X 射线 (EDX) 或波长色散 X

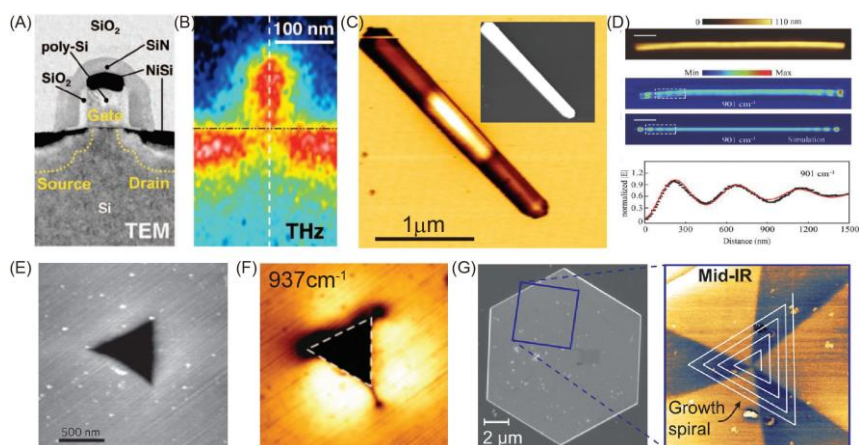


图 1.5 近场光学显微镜在半导体和拓扑绝缘体的应用。(A)-(B) 单个半导体晶体管的扫描电镜图及在 2.54 THz 激发下的近场强度成像。摘自文献(30) (C) 径向非均匀掺杂的磷化铟纳米线在 11.2 μm 波长激发下的近场强度成像，插图为形貌图。摘自文献(32) (D) 上至下分别为砷化铟纳米线的形貌图，一维等离激元近场成像和电磁模拟结果，等离激元振荡图像。图中标尺均为 1 μm 。摘自文献(35) (E)-(F) SiC 纳米压痕的形貌图及应力分布造成的近场花纹成像。摘自文献(36) (G) 三碲化二锑薄片形貌图和空间畴结构造成的电荷非均匀分布产生的近场强度花纹，激发波长为 8 μm 。摘自文献(38)

Figure 1.5 Applications of near-field optical microscopy on semiconductors and topological insulators. (A) SEM images of a single semiconductor transistor. (B) Near-field imaging under 2.54 THz light illumination. Ref 30 (C) Near-field imaging of a radially non-uniformly doped InP nanowire. The laser wavelength is 11.2 μm . The inset is the topography. Ref 32 (D) From top to bottom, the topography of an InAs nanowire, the near-field image, electromagnetic simulation result, and the plasmon oscillation curve. The scales bars are 1 μm . Ref 35 (E)-(F) Topography and near-field image of a SiC nanoindentation. Ref 36 (G) From left to right, the topography and near-field image of the Sb_2Te_3 flake, the laser wavelength is 8 μm . Ref 38

射线 (WDX) 谱学联用可以实现纳米级分辨率和对材料敏感分辨。然而以上技术只能获取修饰蚀刻样品的定性掺杂信息。透射电子显微镜 (TEM) 结合 EDX 或电子能量损失谱 (EELS) 可以实现元素的灵敏探测, 但是要求繁琐耗时的样品准备。扫描探针显微镜 (SPM) 不仅可以提供形貌信息, 由 SPM 拓展衍生的扫描电容显微镜 (SCM) 和扫描扩散电阻显微镜 (SSRM) 虽然对掺杂敏感但是对材料敏感度差。下面将介绍利用散射式扫描近场光学显微镜对样品介电的高度敏感性, 对半导体器件和纳米材料的掺杂、应力、组分等信息的定量及高分辨敏感探测。

Huber 等根据不同载流子浓度对太赫兹的差异响应, 在 2.54 THz 频率下局域定量的指认出纳米集成晶体管器件的局域载流子浓度分布。在图 1.5A-B 中他们展示了利用 THz-SNOM 在 40 nm 的尺度下对单个晶体管源极、栅极、漏极的分辨。他们还发现 THz-SNOM 的灵敏度极高, 100 个自由电子就可以产生明显的近场信号。这对 THz-SNOM 在未来单电子和生化分子的检测奠定了基础(30)。Huber 等还利用 10.7 μm 的 IR-SNOM 对金属-氧化物-半导体的复合器件进行表征(31)。利用不同材料对红外的差异响应在 30 nm 分辨率下区分出 Al、Ti、TiN、Si、Si₃N₄ 和 SiO₂。根据介电系数对载流子浓度的依赖关系, 他们还清晰的指认出掺杂和非掺杂的 SiO₂。以上的工作展现了散射式扫描近场光学显微镜的超高空间分辨能力和对材料的敏感, 有助于在工业生产中开展对微纳器件的局域定量表征。

半导体纳米线在未来纳米光电子器件的制造包括激光器、晶体管和生物传感器等领域具有巨大应用潜力, 因此对半导体纳米线局域电学性质的表征十分必要。由于纳米线尺度很小。传统的载流子表征手段如 Hall 测试或 van der Pauw 测试对纳米线不兼容。而利用等离激元-声子耦合效应确定载流子浓度的拉曼光谱由于衍射极限的约束 (商用设备光斑约为 1 μm) 不能给出纳米线局域的电学信息。在图 1.5C 中 Stiegler 等展示了径向非均匀掺杂的 InP 纳米线对波长 11.2 μm 红外光的非均匀响应 (中间亮区域为高掺杂区域)。他们通过提取目标区域不同波段的光学强度和相位响应, 定量给出了纳米线不同位置的载流子浓度和迁移率(32)。Stiegler 等还研究了 ZnO 纳米线横截面电导率分布和晶体结构之间的关系。近场成像和局部晶体结构揭示了径向自由载流子浓度梯度与延伸的晶体缺陷的密度成反比关系。这为研究不同材料系统中结构、电导率和化学成分之间的局部

相互作用开辟了新的途径(33)。Arcangeli 等利用波长 $10.5\ \mu\text{m}$ 的中红外光, 通过对径向载流子浓度线性变化的 InAs 纳米线加入背栅电压调控, 观测到局域等离子元的空间位移(34)。在图 1.5D 中 Zhou 等则在重掺杂的 InAs 纳米线中通过近场成像在波长 $11.1\ \mu\text{m}$ 红外光照射下首次观测到一维低损耗表面等离子元驻波干涉条纹, 并通过改变介电环境和纳米线直径实现了对等离子元色散和损耗的调制(35)。

除了对电学性质的表征, 近场成像和光谱还可以定量表征局域应力。目前成熟的应力表征技术一般基于电子显微镜, X 射线散射或中子衍射。这些技术对应变具有很高的灵敏度, 但缺点是样品制备过程可能会改变样品的原始应变状态或空间分辨率有限。利用应力对材料声子或电学(载流子浓度, 迁移率)性质的改变继而引发材料介电性质的变化, 散射式扫描近场光学显微镜提供了一种高分辨、无损、快速的应力表征方法。在图 1.5E-F 中 Huber 等通过对碳化硅晶体纳米压痕的近场成像观测到 $50\ \text{nm}$ 的应变特征和纳米裂纹的演变。此外通过对掺杂硅中的红外纳米成像获得了纳米应变场对等离子元影响(载流子浓度, 迁移率)的实验证据(36)。Bensmann 等则利用近场光谱在 $10\ \text{nm}$ 的尺度上, 通过对 LO 声子频率的拟合, 定量描绘了 GaN 纳米压痕周围的应力分布(37)。

除了半导体材料, 散射式扫描近场光学显微镜还广泛的用于拓扑绝缘体的研究。在图 1.5G 中 Hauer 等利用中红外近场成像发现通过溶剂热合成(solvothelmal synthesis)生长的 Sb_2Te_3 六角形薄片上存在高度对称的近场花纹, 近场花纹与生长螺旋相关, 其根源在于 Sb_2Te_3 薄片具有不同载流子浓度的畴结构。通过提取不同频段的近场信号结合理论计算, 识别了不同电荷载流子浓度的区域(38)。Lu 等也在 Bi_2Se_3 观测到类似的高对称近场花纹(39)。近期 Mooshammer 等利用纳米级近场层析技术对 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ 的表面性质进行研究并观测到由能带弯曲效应局域在表面的二维电子气的子带间跃迁。同时观测到在纳米尺度上由于 Bi 或 Sb 浓度的局部波动、费米能级波动或缺陷造成的能带弯曲改变引起的子带间共振变化(40)。

1.3 有机物和生物样品的高分辨痕量检测

2.5 - 25 μm 的中红外波段是分子振动转动的指纹区，可用于定量分析化学结构、组份等信息。因此中红外技术在工业生产监控、材料科学、生物医学等领域

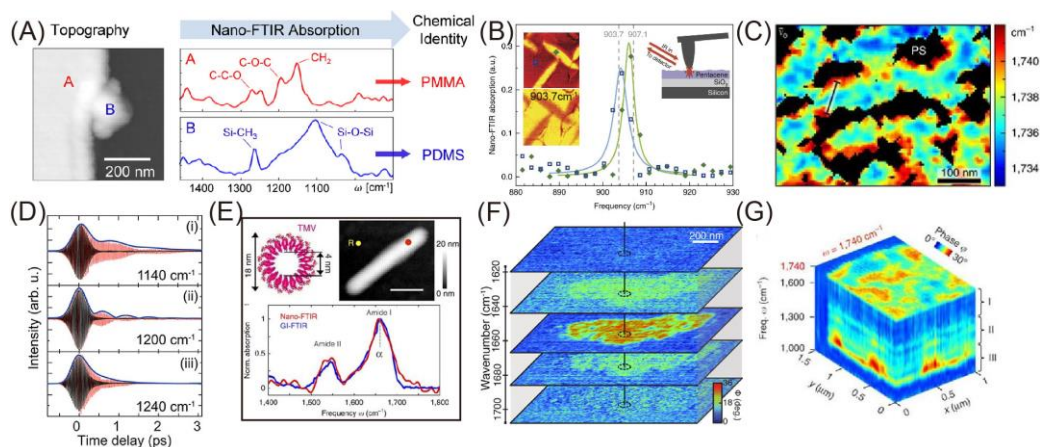


图 1.6 近场显微术在有机材料和生物样品中的应用。(A) Nano-FTIR 对纳米尺度 PDMS 污染的光谱识别。摘自文献(41) (B) 并五苯的薄膜相（蓝色谱线）和成核体相（绿色谱线）的红外光谱，插图为 907.1 cm^{-1} 和 903.7 cm^{-1} 下的近场强度成像，椭圆长条为成核体相。摘自文献(42) (C) PS-b-PMMA 薄膜中羰基吸收峰位变化的空间分布，黑色区域为 PMMA 较少的区域。摘自文献(43) (D) 黑色为中红外脉冲波形，红色为聚四氟乙烯散射信号波形，红色波包的拖尾为自由感应衰减。图中波数为调谐脉冲的中心波数。摘自文献(44) (E) 上图为单根烟草花叶病毒的示意图和形貌图。下图红色谱线为单根烟草花叶病毒的近场红外吸收谱，蓝色谱线为远场略入射红外吸收谱。摘自文献(45) (F) 紫膜不同波数的近场相位成像。摘自文献(46) (G) 人类头发空间二维红外高光谱成像数据立方体。摘自文献(47)

Figure 1.6 Application of near-field microscopy in organic materials and biological samples. (A) Nanoscale identification of PDMS contamination. Ref 41 (B) Nano-FTIR spectra of the thin film phase (blue) and nucleated bulk phase (green) of the pentacene thin film. Insets are near-field intensity images at 907.1 cm^{-1} and 903.7 cm^{-1} . Ellipse is the nucleated bulk phase. Ref 42 (C) Mapping of carbonyl absorption peak position in the PS-b-PMMA film. The black region is the area with a bit of PMMA. Ref 43 (D) Black curves are laser pulse waveforms, red curves are scattering signal waveforms, and the tails of the red curves are free induction decays. The frequency in the figure is the center position of the laser pulse. Ref 44 (E) The figure on the top is a schematic and topography image of a single tobacco mosaic virus. The figure on the bottom shows the near field (red) and far field (blue) infrared spectra of tobacco mosaic virus. Ref 45 (F) Near-field phase images at different frequencies of the purple membrane. Ref 46 (G) Two-dimensional infrared hyperspectral data cube of a human hair sample. Ref 47

有广泛的应用前景。传统红外技术的探测区域约为 $100\ \mu\text{m}^2$ ，而材料的宏观响应是由微观尺度上不同化学成分的空间分布及其引起的不同结构、耦合、动力学之间复杂的相互关系所决定。下面将介绍利用散射式扫描近场光学显微镜的电场局域和增强效应结合生化材料在红外波段的敏感性，在纳米尺度上对有机物、生物样品等相关软物质材料的化学和结构表征。

图 1.6A 中 Huth 等证实利用基于相干宽频红外光源的近场红外光谱 (Nano-FTIR) 可以直接确定有机样品的局域红外吸收光谱，其空间分辨率为 $20\ \text{nm}$ 对应的探测体积小至 $10^{-20}\ \text{L}$ 。他们通过对聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的测试，验证了 Nano-FTIR 近场虚部光谱与传统的 FTIR 吸收光谱可以很好的吻合。因此 Nano-FTIR 可以利用分子振动的标准红外数据库在 $10\ \text{nm}$ 的超高分辨率下鉴定痕量的有机材料。作为应用实例，他们证明了 Nano-FTIR 可以在 PMMA 薄膜上指认纳米级聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 污染(41)。在图 1.6B 中 Westermeier 等利用 Nano-FTIR 直接在 $20\ \text{nm}$ 分辨率下观测到有机薄膜的局部结晶并得到 X 射线衍射实验的验证。他们发现 SiO_2 衬底上生长的并五苯薄膜在结构上是不均匀的。通过红外共振吸收峰位移动，他们观测到纳米尺度下并五苯薄膜相内存在明显的椭圆形相成核及生长。这对研究控制有机薄膜中的畴尺寸和结晶度及其在有机光伏的应用十分重要(42)。Pollard 等利用可调谐量子级联激光器的高光谱功率和精细光谱分辨率，实现了 $0.2\ \text{cm}^{-1}$ 频率分辨下的光谱绘图。如图 1.6C 所示，他们绘制了羰基共振吸收变化的空间分布谱图，局部指认了 PS-b-PMMA 薄膜中准层状 PMMA 界面和纳米域内的分子间相互作用。根据羰基吸收峰位和线宽的变化，他们研究了相分离形态中子系综的局部化学环境(43)。Atkin 等使用飞秒红外宽频激光，通过对分子振动的自由感应衰减测试解决了聚四氟乙烯 (PTFE) 密集分子模型系统的高度空间异质性。在图 1.6D 中他们观测到材料具有几皮秒的扩展振动失相时间。他们还利用频率随机调制的有限局部振动跃迁模拟弛豫动力学。这项作为研究决定材料性质的子系综动力学提供了实时定点的可视化方法(44)。

下面介绍红外近场在生物样品纳米表征的应用。Amenabar 等为了验证 Nano-FTIR 对纳米尺度蛋白质二级结构和蛋白质复合物的灵敏探测选择了单个烟草花叶病毒 (TMV)、铁蛋白复合物、胰岛素聚集体和紫膜来探测它们的 α 螺旋或 β 折叠的近场红外吸收。铁蛋白复合物的近场红外光谱表明 Nano-FTIR 可实现对

约 4000 个氨基酸的敏感探测, 对应于约 5000 个 C=O 键和 N-H 键。在图 1.6E 中他们发现 Nano-FTIR 光谱中的酰胺 I 带可以在标准红外光谱的框架内进行分析这一重要结果。作为 Nano-FTIR 在生物化学和医学的应用案例, 他们研究了单个胰岛素原纤维中的蛋白质构象并发现 3 nm 直径胰岛素纤维中含有大量 α 螺旋结构, 这表明胰岛素原纤维中的蛋白质是高度有序的(45)。在图 1.6F 中 Berweger 等通过红外近场成像在纳米尺度标定从盐杆菌中纯化的干燥紫膜中细菌视紫红质 (bR) 膜蛋白的分布和密度。他们利用了基于 bR 酰胺 I 带的共振吸收证明了近场红外成像可以实现对单个 bR 三聚体的灵敏探测, 这为无标记和化学特异性单生物分子光谱研究开辟了可能性(46)。为了实现对生物样品的稳定光谱成像, Amenabar 等发展完善了基于 Nano-FTIR 的高光谱成像技术。在图 1.6G 中他们使用该技术获得了包含大约 5000 个像素点的高光谱红外近场图像, 每个像素覆盖了从 1000 cm^{-1} 到 1900 cm^{-1} 的光谱范围。为了验证该技术并证明其应用潜力, 他们在人类头发横截面中探测了三组分聚合物混合物和黑色素颗粒, 并证明可以应用多变量数据分析来提取空间分辨的化学信息。此外通过对数据采集期间的样本漂移校正, 他们证明高光谱成像中可实现聚合物组分之间分布和化学相互作用 30 nm 的空间分辨(47)。这一工作推动了高光谱红外纳米成像从材料科学到生物医学各个领域的化学表征和质量控制等方面的应用。Khatib 等则创造性的利用大面积石墨烯充当不可渗透的单层屏障来包裹水溶液, 利用酰胺 I 带和 II 带的红外吸收, 在 1520 cm^{-1} 和 1660 cm^{-1} 波数下对水溶液的烟草花叶病毒进行近场成像研究, 这为开展水环境中生物活体样品的纳米红外研究提供了思路(48)。

1.4 金属光学天线的空间电场分布

光学天线是一类将自由传播的光辐射与局域电磁场模式相互转换的元件。通过对光学天线的设计可以在纳米尺度上实现光场的操控。这对提高光探测、光发射和传感效率具有重要意义。虽然光学天线的许多性质参数与射频天线和微波天线十分相似, 但小尺寸和金属纳米结构的共振给光学天线带来一些独特的物理性质。由于衍射极限的约束, 传统光学天线的研究集中于其对远场的影响。借助散射式扫描近场光学显微镜的超高分辨能力可以探测光学天线局域电场分布并实现对金属纳米结构共振的直接成像, 这极大加深了对光学天线微观相互作用的理解, 促进了光学天线的优化设计。

红外天线的应用严格依赖于天线与其“负载”（生物分子或半导体）之间的光学近场相互作用，然而天线负载如何影响近场响应在很大程度上未被探索。Schnell 等利用散射式扫描近场光学显微镜观测间距变化红外天线的近场光场演变。其实验结果直接证明局部近场强度和相位可以通过天线负载来控制并与数值

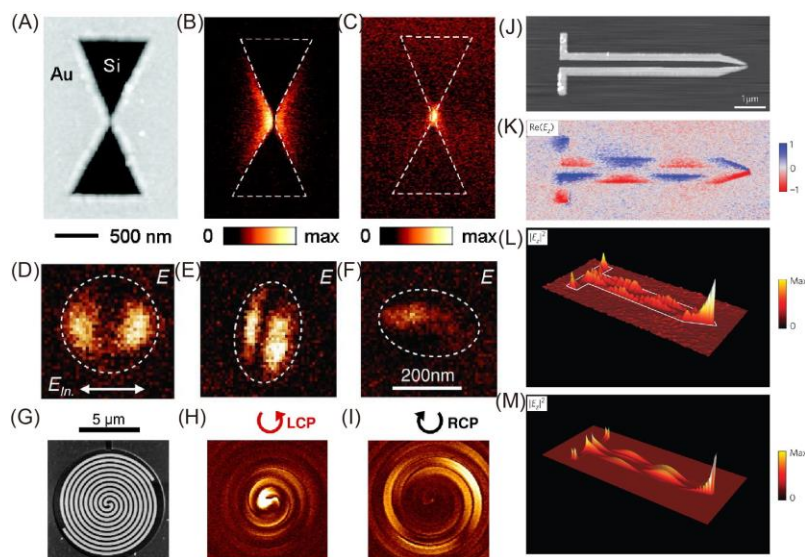


图 1.7 近场技术在金属光学天线的应用。(A) 反蝴蝶结金天线的形貌图。(B)-(C) 反蝴蝶结金天线纵向电场分量（垂直纸面）和横向电场分量（面内垂直天线对称轴长轴）的近场强度成像。激发波长为 $9.3 \mu\text{m}$ 。摘自文献(50) (D)-(F) 镍天线的近场强度成像。激发波长为 632.8 nm ，图中双箭头表示入射光的偏振方向。摘自文献(51) (G) 螺旋天线形貌图。(H)-(I) 左旋和右旋入射光激发下的近场强度成像，激发波长为 $9.3 \mu\text{m}$ 。摘自文献(54) (J) 锥形尖端双线传输线形貌图。(K)-(M) z 方向电场实部近场成像， z 偏振光强近场成像， z 偏振光强电磁场模拟结果。激发波长为 $9.3 \mu\text{m}$ 。摘自文献(56)

Figure 1.7 Application of near-field microscopy on optical metal antennas. (A) Topography of gold anti-bowtie antenna. (B)-(C) Near-field amplitude images of the longitudinal electric field and transversal electric field of the gold anti-bowtie antenna. The laser wavelength is $9.3 \mu\text{m}$. Ref 50 (D)-(F) Near-field amplitude images of a nickel antenna. The laser wavelength is 632.8 nm . The double arrow indicates the polarization direction of the incident light. Ref 51 (G) Topography of a helical antenna. (H)-(I) Near-field amplitude images under left and right circular polarized light illumination. The laser wavelength is $9.3 \mu\text{m}$ Ref 54 (J) Topography of an optical transmission line with a tapered tip. (K)-(M) The near-field image of the real part of the z componential electric field, the near-field image of the z componential electric field intensity, the simulation result of the z componential electric field intensity. The laser wavelength is $9.3 \mu\text{m}$. Ref 56

计算结果一致(49)。在另一项工作中 Schnell 等利用偏振分辨干涉技术获得的平面内和平面外近场分量强度和相位图像重构了中红外反蝴蝶结天线的光场分布,在图 1.7A-C 中他们验证了平面天线结构和纳米级天线间隙中的电场矢量和偏振态可以通过近场探测获得,并首次证明天线间隙处纳米级局域的增强电场是线性极化的(50)。在图 1.7D-F 中 Chen 等研究了不同尺寸和形状的铁磁镍纳米天线中偶极子模式。这为开展光学纳米天线的磁操纵奠定了基础。此外数值计算揭示了镍天线的远场和近场光谱之间的显著差异,并通过比较近场图像和实验光谱得以证实。他们还观测到由于镍天线等离激元损耗较大造成近场共振相对远场共振相比发生明显红移,这对未来纳米光子器件的设计具有参考意义(51)。Bohn 等测试了 V 形天线的近场相位梯度和振荡电荷分布。近场图像展示了通过改变天线的大小和几何形状对光场振幅和相位的调控并确定了获得光学相位不连续的机理。他们还验证了结合偶极振荡模型可以从实验获得的近场电磁响应中提取远场响应。该研究为通过近场实验推测金属天线的远场响应提供了思路(52)。Yang 等通过近场实验和理论结合将 Babinet 原理拓展到红外来探究磁共振的空间光谱特性。以金属棒状和狭缝天线为原型,他们展示了利用 Babinet 原理对互补屏电场的表征推测原结构磁场的分布,这提供了一种测量近场磁场的新思路(53)。利用旋光偏振的激光还可以研究手性天线和超材料在不同旋光偏振激发下的光场分布。如图 1.7G-I 所示,Schnell 等首次在螺旋天线中观测到圆偏振依赖的纳米红外聚焦,并类比天线理论利用行波定向发射解释了这种手性效应。此外他们还在花瓣形天线和非对称偶极-单极超表面中观测到强烈的手性光学近场图样,这为金属纳米结构中光学手性的近场表征拓展了思路(54)。Khanikaev 等则利用散射式扫描近场光学显微镜测试了手性天线的电场分布,利用红外热膨胀显微镜直接观测到不同旋光激发下的欧姆损耗差异并结合远场红外光谱证明二维手性等离激元超表面中的光学特性与圆二色性的光场分布引起的圆二色性欧姆损耗直接相关(55)。除了局域的电场表征,散射式扫描近场光学显微镜还可用于研究纳米尺度能量传输。在图 1.7J-M 中 Schnell 等将射频技术中的双线传输线应用到中红外,并利用传输线末端的锥状尖端聚焦中红外表面波并在尖端形成 60 nm 的聚焦光点(56)。Xu 等则首次测定了光学纳米天线阻抗,并通过折叠偶极子纳米天线中阻抗乘法的验证性实验论证了光学纳米天线中阻抗调谐的可行性(57)。

1.5 近场显微镜的技术拓展

除了基本的近场成像和光谱技术,散射式扫描近场光学显微镜结合其它先进的光学或原子力显微镜技术开发了一系列新奇的探测手段。Eisele 等将超快 THz 光谱和散射式扫描近场光学显微镜结合实现了超高时空分辨(时间 10 fs, 空间 10 nm)的 THz 电场探测,图 1.8A 所展示的超快 THz 近场光学系统基于同一个振荡器分出的四个独立掺铒光纤放大器,第一个放大器用作泵浦激光,另两个放大器通过光学差频产生 THz 脉冲探针,最后一个放大器用于 THz 电光采样(EOS)的门脉冲。不同泵浦-探针延迟下的 THz 波形通过扫描探针-门脉冲延迟获得。他们首先将这套系统应用于单根 InAs 纳米线的光激发动力学研究,记录了单根纳米线光致载流子的演化并开发了飞秒断层扫描技术观测到超快耗尽层的形成(58)。Ni 等利用超快高光谱成像在高迁移率石墨烯中观测到光致载流子等离子元驻波条纹,并观测到这种非平衡等离子元具有更大的电子温度和 Drude 权重和更宽的色散线宽(59)。Huber 等利用超快近场成像在黑磷异质结中观测到黑磷电子-空穴对的激发和复合会使等离子元干涉条纹在 50 fs 内激活并在 5 ps 内消失,且具有极高的开关对比度(60)。在另一项工作中,Huber 等探测了 VO₂ 纳米条带的异质局部动力学,他们发现瞬态局部半导体响应与稳态切换敏感性有关,并指出这种关联性很可能是由纳米级应变分布引起的(61)。在图 1.8B 中 Wagner 等利用超快 Nano-FTIR 观测光致载流子造成的 InAs 体材料等离子元色散的时间演化,并且发现 InAs 中的光致等离子元引起的探测光强变化超过其他中红外或近红外介质 1-2 个数量级(62)。Yoxall 等则将脉冲时域干涉技术拓展到近场测试中,在图 1.8C 中他们直接测试了氮化硼声子极化激元的寿命和群速度并首次在实验上观测到 HPII 模式的正相速度(63)。除了瞬态光谱,散射式扫描近场光学显微镜还可与其他光学技术例如拉曼、非线性光学和光学全息技术联用。Kusch 等将针尖增强拉曼和散射式扫描近场光学显微镜联用实现了相同光学配置下对弹性散射和增强拉曼信号的同时探测,并且验证了商用铂铱合金探针可以达到传统金针尖的拉曼信号增强效果(64)。在图 1.8D 中 Neacsu 等利用针尖增强的近场二次谐波成像指认出 YMnO₃ 上沿着六边形晶轴各向异性延伸的表面拓扑反平行铁电畴(65)。Schell 等将全息技术拓展到近场,通过对全息干涉图相空间的傅立叶变换得到近场的强度和相位信息。他们利用近场全息参考臂的参数设置与波长无关,

实现了同时对可见和红外光的近场成像。通过与赝外差干涉对比验证了近场全息
的快速成像本领并得到近场全息成像速度比赝外差干涉法快了 32 倍(66)。

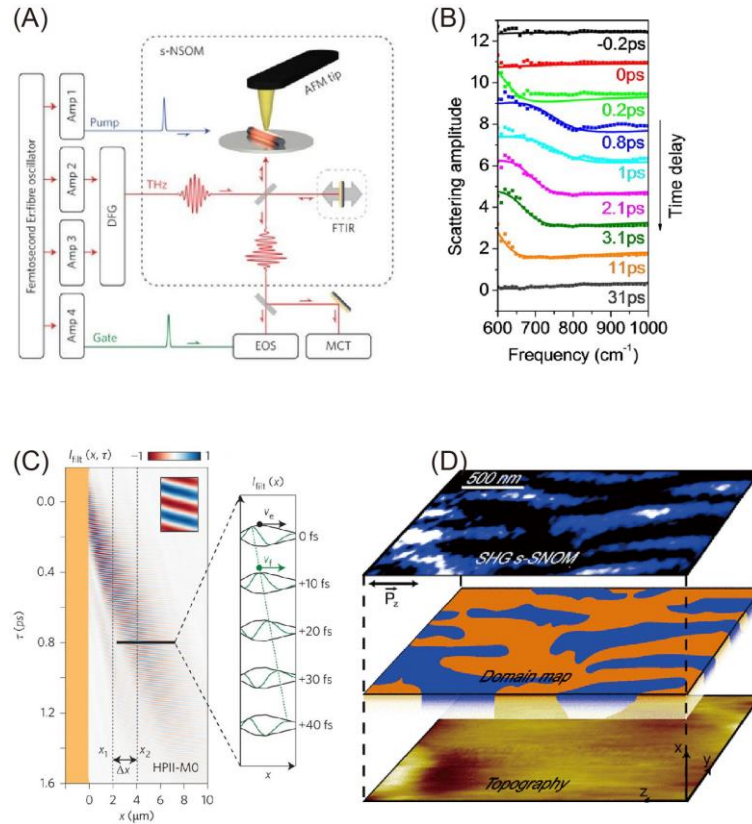


图 1.8 近场技术中光学系统的发展。 (A) 超快太赫兹近场显微镜示意图。摘自文献 (58) (B) 砷化铟薄膜在不同泵浦探测时间延时下的近场红外强度谱图。摘自文献 (62) (C) 氮化硼近场时域干涉成像，插图中条纹的倾斜方向表示 HPII 模式的相速度是正值。放大图中黑色包络的传播速度为群速度，绿色振荡的传播速度为相速度。摘自文献(63) (D) 从上至下为 YMnO_3 薄膜在 805 nm 波长激光激发下近场二次谐波成像、反平行铁电畴分布图和形貌图。摘自文献(65)

Figure 1.8 Development of optical systems in near-field microscopy. (A) Schematic diagram of an ultrafast terahertz near-field microscope. Ref 58 (B) Near-field infrared intensity spectra of an InAs film at different pump time delays. Ref 62 (C) Near-field time-domain interferometry of phonon polariton in h-BN. The oblique direction of the fringes in the inset indicates that the phase velocity of the HPII mode is positive. The velocity of the black envelope in the enlarged image is the group velocity, and the velocity of the green oscillation is the phase velocity. Ref 63 (D) From the top to the bottom, the near-field second-harmonic images of the YMnO_3 thin film under $\lambda_0 = 805$ nm laser excitation, anti-parallel ferroelectric domain distribution and topography. Ref 65

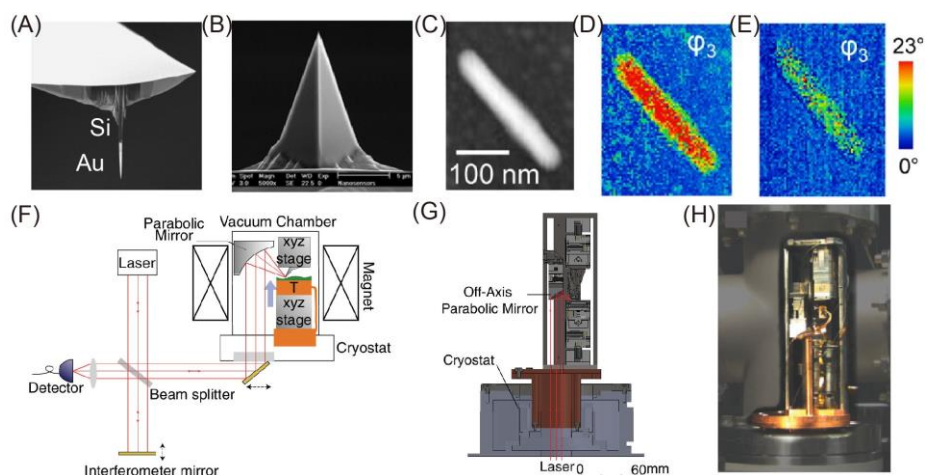


图 1.9 近场技术中原子力显微镜的发展。(A) 红外共振天线探针电镜图。摘自文献(67) (B) Nanosensors, PPP-NCST-Au 商用探针电镜图。(C) 烟草花叶病毒形貌图。(D)-(E) 红外共振天线探针和商用探针对烟草花叶病毒近场相位成像，激发频率为 1660 cm^{-1} 。(F)-(H) 兼容磁场的低温-扫描近场光学显微镜示意图，结构图和实物图。摘自文献(69)

Figure 1.9 Development of AFM in near-field technology. (A) SEM images of resonance infrared antenna AFM tip. Ref 67 (B) SEM images of Nanosensors, PPP-NCST-Au commercial AFM tip. (C) Topography of tobacco mosaic virus. (D)-(E) Near-field phase images of tobacco mosaic virus with the laser frequency at 1660 cm^{-1} using a resonant antenna AFM tip and a commercial AFM tip. (F)-(H) Schematic, structural diagrams and photo of a low-temperature strong magnetic field scanning near-field optical microscope. Ref 69

对散射式扫描近场光学显微镜的拓展不仅仅在光学方面，对 AFM 的改进同样大大增强了散射式扫描近场光学显微镜的探测本领。图 1.9A 展示了 Huth 等利用聚焦离子束加工来制造高纵横比的锥型金针尖，并通过调整纵向长度改变探针的共振频率实现特定波长的超强电场增强(67)。从图 1.9D-E 的对比可以看到使用锥型金探针得到的单根烟草花叶病毒的近场相位衬比度比商业探针效果更好，这个工作为设计共振探针来增强微弱信号的检测能力提供了思路。Mastel 等则利用更高硬度的钨金属制备了超细探针，他们以硬盘驱动器的读写头作为标准样验证了超细钨针尖可以获得 5 nm 的近场分辨率(68)。对 AFM 的另一项改进是改变测试环境，图 1.9F-H 展示了 Yang 等设计制造了 20 K 至 500 K 变温且对 7 T 磁场兼容的低温散射式近场光学显微镜(69)。McLeod 等利用低温散射式近场光学显微镜观测了 V_2O_3 薄膜中绝缘体-金属相变随温度改变的空间演化并发现短程

和长程相互作用的互相影响可造成 V_2O_3 低温 Mott 相变中金属和绝缘相的纳米结构共存(70)。

1.6 本章小结

本章概述了近场光学成像和光谱学在突破衍射极限对二维材料极化激元、半导体应力和掺杂分布、有机物和生物分子的痕量识别、光学天线电磁场分布等领域的典型研究成果。此外，还介绍了结合如超快激光、低温强磁场等技术对近场光学显微镜的拓展。从本章的论述可以看到近场光学显微镜在各个领域的强大探测能力。因此，本论文以近场光学探测系统搭建为切入点，通过搭建一套先进的超高时空分辨近场光学显微镜，来探究一维砷化铟孪晶超晶格纳米线的单个孪晶界面处的子带间中红外跃迁和二硒化锡二维材料在中红外频段波导模式的传播和调控。

第 2 章 实验技术和原理

2.1 背景介绍

光学显微术是一类在材料检测、生化分析等众多领域广泛应用的重要探测技术。例如，结合可见光可透过水和空气传播的特性，光学显微镜可以在不改变所处环境的条件下研究生物活体样品。此外光学显微术提供的彩色图像包含丰富的信息，例如在可见光频段研究电子跃迁过程，在中红外频段研究分子的振动转动。然而根据阿贝衍射理论，光学显微镜可以分辨两个点的最小间距 Δx 由瑞利判据决定(71)：

$$\Delta x = \frac{0.61\lambda}{n\sin(\theta)} \dots\dots\dots (2.1)$$

其中 λ 是光波长, n 是介质折射率, 2θ 是透镜在样品侧的孔径角。根据公式(2.1), 传统光学显微镜可获得的最小横向分辨率在百纳米尺度, 故传统光学显微镜很难实现纳米尺度分辨。因此突破衍射极限实现纳米尺度的光学空间分辨一直是光学研究的前沿。

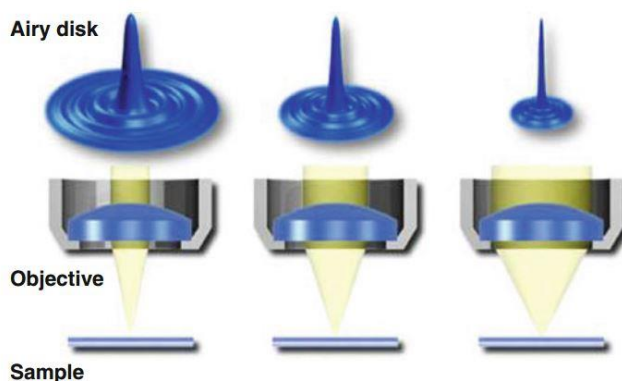


图 2.1 物镜的孔径角增大会减小衍射艾里斑尺寸并提高空间分辨率。摘自文献(71)

Figure 2.1 Increasing the NA of objective lens will reduce the size of the Airy disk and improve the spatial resolution. Ref 71

目前主要有两大类广泛应用的超分辨光学技术：第一类是主要用于生物领域的超分辨荧光显微术，例如基于单分子荧光技术的随机光学重构显微镜 (STORM) 和利用图案化(光栅图像)照明光激发样品并结合波动光学理论和图像处理实现超分辨的结构光照明显微镜 (SIM)；第二类则通过利用扫描探针显微镜收集样

品表面高空间频率的局域隐失场来实现纳米尺度的光学分辨。本章主要介绍基于扫描探针技术的近场光学显微镜的实验技术和原理。

2.2 扫描近场光学显微镜概述

扫描近场光学显微镜（SNOM）的原理基于 1928 年 Synge 提出的一种突破衍射极限实现亚波长尺度光学分辨的构想(72)。Synge 的想法在概念上非常简单：利用亚波长尺寸的光源照亮样品表面的近场区域。如图 2.2 所示，在不透明的金属屏上打开一个亚波长尺度的小孔，金属屏一侧用平面波照明，将样品置于金属屏另一侧靠近小孔的近场区域进行近场激发。此时的光学激发是空间受限的，其空间尺寸取决于小孔光源的大小及与样品之间的距离。样品被小孔光源照亮部分的近场信号通过散射传播到远场，因此可以通过常规的远场物镜收集近场散射信号。由于散射发生于样品被近场激发的亚波长尺寸区域，因此远场收集的光信号将携带来自亚波长区域的信息，扫描光源的空间位置并记录透射/散射的光可以得到亚波长分辨率的光学图像。

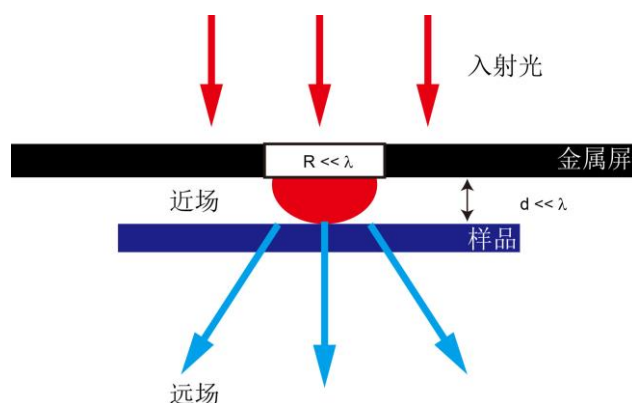


图 2.2 Synge 提出的亚波长分辨率光学显微镜。 将样品放置在金属屏孔径的近场区域并用扫描样品。在每个扫描位置，近场与样品相互作用并将样品的信息散射到远场。记录散射光的强度和扫描位置以得到亚波长分辨率的光学图像，图像的分辨率由孔径的大小及小孔与样品的距离决定。摘自文献(72)

Figure 2.2 Prototype of a sub-wavelength resolution optical microscope. The sample is placed in the near-field region of the sub-wavelength aperture in the metal screen. Scanning the sample and recording the near field scattering signal to get sub-wavelength resolved optical image. The resolution of the image is determined by the aperture size and the distance between the aperture and the sample. Ref 72

根据样品的不同和实验要求的区别,图 2.3 展示了按光激发和收集方式区分的六种主要的扫描近场光学显微镜构型。(A)透射照明式:利用 SNOM 光纤探针进行近场激发,并通过显微物镜在远场收集信号。(B)透射收集式:利用显微物镜对透明样品进行远场激发,并通过 SNOM 光纤探针进行近场收集。(C)反射收集式:利用 SNOM 光纤探针进行近场激发,并通过位于侧面的探测器在远场收集散射信号。(D)反射照明式:从侧面对样品进行远场照明,并利用 SNOM 光纤探针进行近场收集。(E)近场照明收集式:SNOM 光纤探针同时用于进行近场照明和收集。(F)无孔散射式:从侧面进行远场激发并在远场收集 SNOM 探针尖端散射的近场信号。其中前五种构型根据探针类型又可归类为有孔式近场光学显微镜(a-SNOM)。

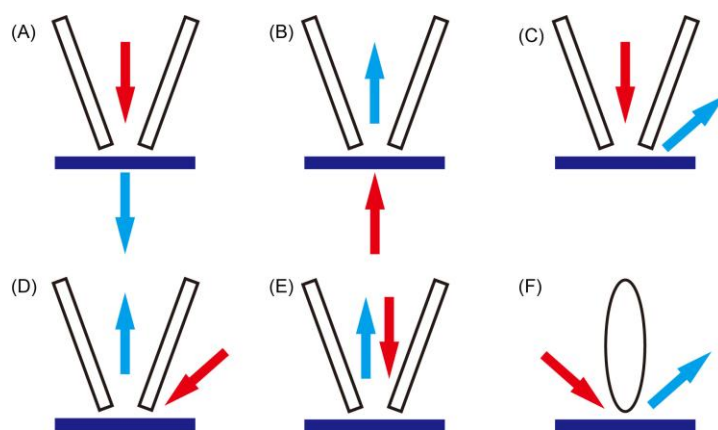


图 2.3 六种主要的扫描近场光学显微镜构型。红色箭头代表入射光,蓝色箭头代表信号光。(A)透射照明式,(B)透射收集式,(C)反射收集式,(D)反射照明式,(E)近场照明收集式,(F)无孔散射式。

Figure 2.3 Current popular configurations of scanning near-field optical microscope. The red arrows represent incident light and the blue arrows represent signal light. (A) Transmission illumination type, (B) Transmission collection. (C) Near field reflection collection. (D) Reflection illumination. (E) Illumination collection. (F) Apertureless scattering.

下面是四种典型的 SNOM 探针。图 2.4A 是典型的有孔式光纤探针,有孔式探针的光纤尖端尺寸是 50-100 nm,光纤表面镀有铝金属包层以实现光局域(73)。图 2.4B-C 是尖端修饰金属光学天线的光纤探针,金属天线可将光纤局域的光进一步聚焦实现 25 nm 的光学分辨(74)。图 2.4D 是无孔式金属探针,利用探针尖端对光场的增强和局域实现 10 nm 的光学空间分辨(67)。图 2.4E 是刻有表面等离子体(SPP)光栅的锥形金探针,这种探针利用光栅激发的 SPP 传播到探针尖

端实现纳米尺度光聚焦，其优点是激光照射是光栅的位置，因此尖端散射的信号没有背景信号(75)。

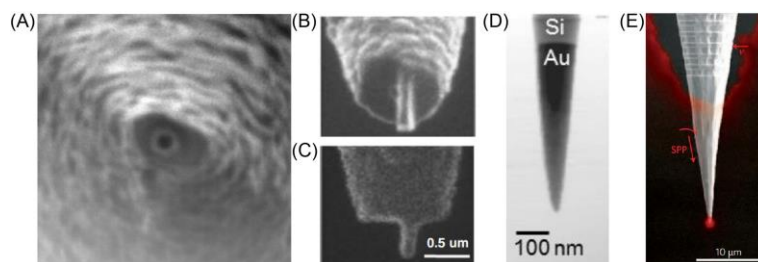


图 2.4 典型的近场光学显微镜探针。(A) 有孔式 SNOM 尖端的扫描电镜 (SEM) 图像，中心黑圈是直径为 100 nm 的孔，光纤的包层是铝。摘自文献(73) (B)-(C) 尖端修饰金属光学天线的光纤探针，光纤局域的光被金属天线进一步聚焦使光学分辨率提高到 25 nm。摘自文献(74) (D) 尖端半径 10 nm 金探针的 SEM 图像。摘自文献(67) (E) 刻有 SPP 光栅的锥形金探针 SEM 图像，叠加在 SEM 图像上的是光栅激发 SPP 的传播和聚焦。摘自文献(75)

Figure 2.4 Typical tips of near-field optical microscopes. (A) Scanning electron microscope (SEM) image of an aluminum coated fiber tip. The black circle in the center is the aperture with a diameter at 100 nm. Ref 73 (B)-(C) Fiber tips with metal-antennas attached on the tip. The metal antenna further confines the light and improves the spatial resolution to 25 nm. Ref 74 (D) SEM image of a gold tip with the tip radius about 10 nm. Ref 67 (E) SEM image of a taper gold tip with an SPP grating. Superimposed image shows the propagation and focusing of the grating excited SPP. Ref 75

2.3 散射式扫描近场光学显微镜原理

2.3.1 近场信号提取

2.3.1.1 利用探针振动锁相滤波

本论文使用的是散射式扫描近场光学显微镜 (s-SNOM)，如图 2.5 所示，s-SNOM 主要由光源 (相干或非相干)、解调信号的干涉光路、敲击模式的原子力显微镜和光电探测器组成(76)。s-SNOM 相对 a-SNOM 主要有三个优点：首先是波段适应性广，s-SNOM 可搭配可见光到太赫兹波段的光源；第二是空间分辨率高，s-SNOM 搭配超细钨金属探针可实现 3-5 nm 的光学空间分辨；第三是利用参考光干涉解调信号可同时得到近场的强度和相位信息。

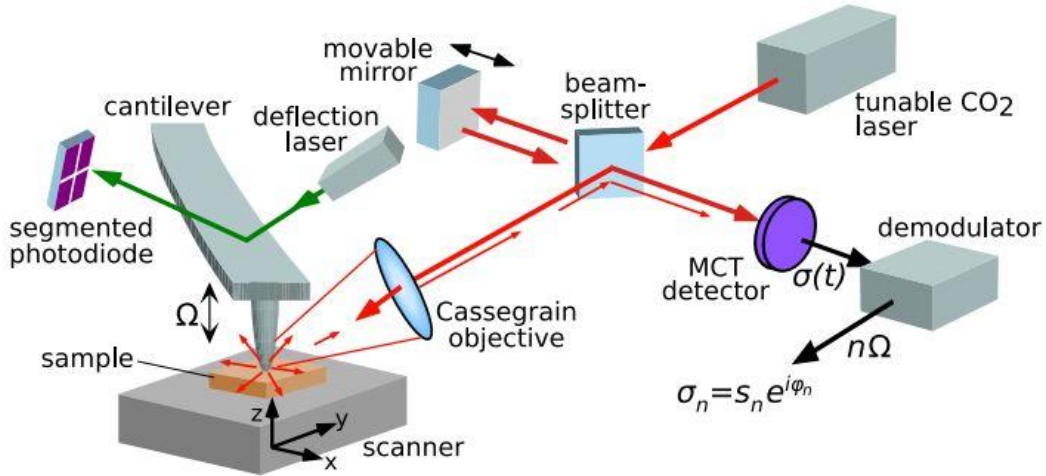


图 2.5 s-SNOM 系统结构示意图。摘自文献(76)

Figure 2.5 Schematic of s-SNOM system configuration. Ref 76

探测器接收的信号中除了探针尖端的近场散射信号 E_{nf} ，还有来自探针轴和样品表面的背景场 E_{bg} ，因此总电场 $E_{sca} = E_{nf} + E_{bg}$ ，探测器接收的信号为：

$$I_{det} \propto |E_{sca}|^2 = |E_{nf} + E_{bg}|^2 = (E_{nf} + E_{bg})(E_{nf} + E_{bg})^* \dots\dots\dots (2.2)$$

但是 s-SNOM 中转化为探针尖端的近场功率小于激光功率的千分之一(77, 78)，根据公式 (2.2)，探测器接收的信号大部分来自激光光斑照射区域的背景散射。因此滤除背景散射，提取近场信号是 s-SNOM 应用的关键。前面提到 s-SNOM 探针以频率 Ω 垂直样品表面振动，振幅远小于激光波长（在中红红外波段，振幅在 100 nm 以下；在可见光波段，振幅在 10 nm 左右）。散射光 E_{sca} 被探针振动调制：

$$E_{sca} = E_{bg} + E_{nf} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} E_{bg,n} e^{(in\Omega t)} + \sum_{n=-\infty}^{\infty} E_{nf,n} e^{(in\Omega t)} \dots\dots (2.3)$$

其中 $E_{nf,n} = \sigma_{nf,n} E_{inc} = s_{nf,n} e^{i\phi_{nf,n}} E_{inc}$ ； $E_{bg,n} = \sigma_{bg,n} E_{inc} = s_{bg,n} e^{i\phi_{bg,n}} E_{inc}$ 分别为 E_{nf} 和 E_{bg} 的 n 阶傅立叶系数。近场信号 E_{nf} 源自针尖-样品相互作用的隐失场，其强度变化与针尖-样品间距是非线性关系，这使得 E_{nf} 展开式的高阶系数 $E_{nf,n}$ 是非零的。而背景信号 E_{bg} 的变化尺度在波长量级，因此 E_{bg} 的强度变化与针尖-样品间距可近似看作线性关系，这造成 E_{bg} 展开式的高阶系数 $E_{bg,n}$ 数值极小。因此针尖调制的高阶近场信号 $E_{nf,n}$ 远大于高阶背景信号 $E_{bg,n}$ 。根据公式(2.2) 和 (2.3)，探测器接收的 n 阶信号是：

$$U_n \propto E_{bg,0} E_{nf,n}^* + E_{bg,0}^* E_{nf,n} \dots\dots\dots (2.4)$$

公式 (2.4) 指出 n 阶信号 U_n 仍受 0 阶背景信号 $E_{bg,0}$ 影响, 即乘法背景。因此需要引入干涉参考光以扣除 $E_{bg,0}$ 影响, 提取纯净的近场信号。

2.3.1.2 近场成像扣除乘法背景

对于单色光的近场成像, 常用的滤除乘法背景的方法有零差探测和膺外差探测(79)。首先介绍零差探测, 图 2.5 中的动镜 (movable mirror) 反射光 E_{ref} 与样品散射光 E_{sca} 干涉, 此时探测器接收的信号是:

$$I_{det} \propto (E_{bg,0} + E_{ref} + E_{nf,n})(E_{bg,0}^* + E_{ref}^* + E_{nf,n}^*) \dots\dots\dots (2.5)$$

针尖调制的 n 阶信号是:

$$U_n \propto 2|E_{nf,n}||E_{bg,0}|\cos(\phi_{nf,n} - \phi_{bg,0}) + 2|E_{nf,n}||E_{ref}|\cos(\phi_{nf,n} - \phi_{ref}) \dots\dots\dots (2.6)$$

如果 E_{ref} 远大于 E_{bg} 则公式 (2.6) 中的第一项可以略去, 由此可以去除乘法背景:

$$U_n \propto 2|E_{nf,n}||E_{ref}|\cos(\phi_{nf,n} - \phi_{ref}) \dots\dots\dots (2.7)$$

改变动镜的位置使 $\Delta\phi = \pi/2$, 此时的 n 阶信号为:

$$W_n \propto 2|E_{nf,n}||E_{ref}|\sin(\phi_{nf,n} - \phi_{ref}) \dots\dots\dots (2.8)$$

利用公式 (2.7) 和 (2.8) 可得到近场信号的强度和相位:

$$s_{nf,n} \propto \sqrt{|U_n + iW_n|^2}; \phi_{nf,n} = Arg(U_n + iW_n) + constant \dots\dots\dots (2.9)$$

与公式 (2.4) 相比, 零差探测不仅可以分离近场强度和相位信号还可以增强信号强度提高信噪比。零差探测的缺点是两次信号采集过程增加了一倍测试时间, 同时公式 (2.9) 成立的前提是 $E_{ref} \gg E_{bg}$, 图 2.5 动镜的反射率大于 95%, 背景散射信号约为入射光强度的 3-5%, 则 E_{ref} 约为 E_{bg} 的 5 倍。因此, 零差探测不能完全滤除 E_{bg} 引入的乘法背景。

膺外差探测可以克服零差探测的缺点实现乘法背景的完全扣除。膺外差探测利用正弦相位调制的参考光, 其中“膺外差”之名源于参考光没有频移。此时图 2.5 中动镜以频率 M 振动 (M 为数百赫兹)。

$$E_{ref,m} = \sum_{m=-\infty}^{\infty} E_{ref,m} e^{(imMt)} \dots\dots\dots (2.10)$$

此时探测器接收的信号为:

$$I_{det} \propto \left| \sum_{m=-\infty}^{\infty} E_{ref,m} e^{(imMt)} + \sum_{n=-\infty}^{\infty} E_{sca,n} e^{(in\Omega t)} \right|^2 \dots\dots\dots (2.11)$$

由于动镜振动频率 M 远小于 Ω , 此时 $n\Omega$ 信号 U_n 两侧有频率为 mM 的旁瓣 $U_{n,m}$, 当设置振镜振幅为 0.21λ 时:

$$s_{nf,n} = 2.16k \sqrt{U_{n,1}^2 + U_{n,2}^2}; \phi_{nf,n} = \arctan\left(2.16 \frac{U_{n,2}}{U_{n,1}}\right) \dots \dots \dots (2.12)$$

k 为比例系数。由于 $U_{n,m}$ 中没有 $E_{bg,0}$ 的成分，因此乘法背景被去除。

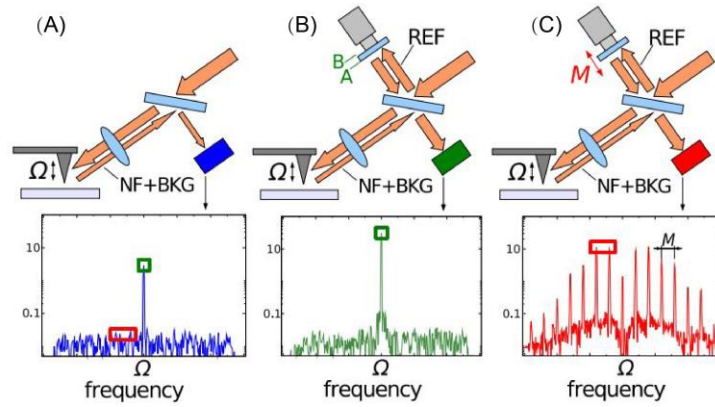


图 2.6 近场成像的三种模式。(A)-(C) 自零差探测、零差探测、赝外差探测。摘自文献(79)

Figure 2.6 Three modes of near-field imaging. (A)-(C) Self-homodyne detection, homodyne detection and Pseudo-heterodyne detection. Ref 79

2.3.1.3 近场光谱滤出乘法背景

对于宽带照明乘法背景的滤除，采用非对称配置的双光束干涉傅立叶变换红外光谱(80)。图 2.7 是迈克尔逊干涉仪示意图，当用频率为 $\omega_0=1/\lambda_0$ 的单色光照明时，探测器接收的信号：

$$I_{det}(d) \propto |E_A + E_B|^2 = |E_A|^2 + |E_B|^2 + 2|E_A||E_B|\cos(2\pi\omega_0d) \dots \dots (2.13)$$

在 A, B 两路光强度相等的情况下公式 (2.13) 又可改写为：

$$I_{det}(d) = S(\omega_0)(1 + \cos(2\pi\omega_0d)) \dots \dots \dots (2.14)$$

其中 $S(\omega_0) = 0.5R(\omega_0)I_0(\omega_0)$ ，其中 $R(\omega_0)$ 是系统响应函数， $I_0(\omega_0)$ 是频率 ω_0 成分的光强。公式 (2.14) 略去与 d 无光的常数项后可改写为：

$$I(d) = S(\omega_0)\cos(2\pi\omega_0d) \dots \dots \dots (2.15)$$

当使用宽带光照明时：

$$I(d) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\omega)\cos(2\pi\omega d) d\omega \dots \dots \dots (2.16)$$

对公式 (2.16) 作傅立叶变换得到光谱信息：

$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(d)\cos(2\pi\omega d) dd \dots \dots \dots (2.17)$$

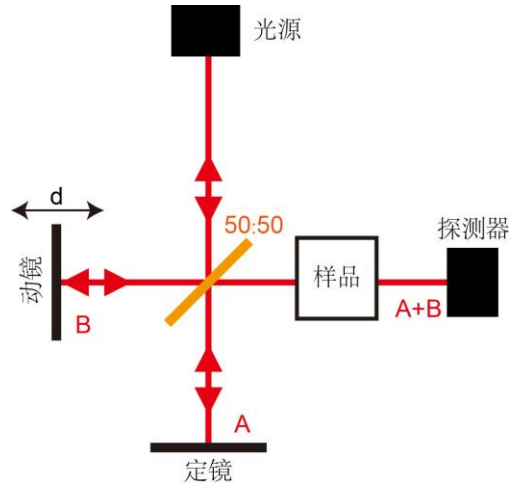


图 2.7 迈克尔逊干涉仪。激光经过分束片分成等强度的两路 A 和 B。其中 A 光反射镜不动, B 光反射镜左右移动改变光程。探测器记录动镜不同位置下的干涉图样。

Figure 2.7 Michelson interferometer. The laser beam is equally split into A and B. The optical path of beam A remains constant and the optical path of beam B changes. The detector records the interference profile at different positions of the moving mirror.

为了去除系统的响应获得纯的样品信息, 需要采集背景信号 $S_{ref}(\omega)$, 去除系统的响应的归一化光谱为:

$$T(\omega) = \frac{S_{sample}(\omega)}{S_{ref}(\omega)} \dots \dots \dots (2.18)$$

以上是傅立叶变化红外光谱 (FTIR) 的技术原理。与对称配置的 FTIR 不同, 在近场光谱 (Nano-FTIR) 中采用的是非对称配置, 即样品的信息仅存在于干涉光路的一臂 (如图 2.5)。这种非对称配置有两个优点: (1) 与参考光的干涉可以增强信号提高信噪比, 探测器接收的信号为:

$$I_{det} \propto \sqrt{P_{ref}P_{sca}} \dots \dots \dots (2.19)$$

由于参考光 P_{ref} 直接从动镜反射, 因此其强度远大于散射光强度 P_{sca} 。根据公式 (2.19) 引入参考光后探测器接收的信号强度存在几个数量级的提高; (2) 非对称配置的 FTIR 可以同时获得光学的强度和相位信息。下文会介绍利用光学强度和相位信息得到样品局域吸收谱并且重构样品介电函数 $\epsilon(\omega)$ 。

在图 2.5 中, 将动镜从初始位置 $d = 0$ 以很小的步长移动到终止位置 $d = d_{max}$, 并记录 n 阶近场干涉波包 $U_n(d)$ 步长, $U_n(d)$ 的傅立叶变换为:

$$S_n(\omega) \propto \int_0^\infty s_{nf,n} [s_{bg,0} \cos(\phi_{nf,n} - \phi_{bg,0}) + s_{ref} \cos(\phi_{nf,n} - 2\pi\omega d)] e^{i2\pi\omega d} dd \dots (2.20)$$

公式 (2.20) 中积分第一项含有乘法背景但不含 d 因此积分为零。则 n 阶的光谱是扣除背景信号的近场信息:

$$S_n(\omega) \propto s_{nf,n}(\omega)e^{i\phi_{nf,n}(\omega)} \dots \dots \dots (2.21)$$

类似对称配置 FTIR，Nano-FTIR 需要利用光谱响应平坦的标准样来扣除系统的响应函数 $F(\omega)$ ，归一化的近场光谱为：

$$\eta_n = \frac{E_{n,sam}(\omega)}{E_{n,Au}(\omega)} = \frac{\sigma_{nfsam,n}(\omega)F(\omega)E_{inc}(\omega)}{const \cdot F(\omega)E_{inc}(\omega)} \propto \sigma_{nfsam,n}(\omega) \dots \dots \dots (2.22)$$

由于探针尖端尺寸远小于激光波长，根据米氏理论导出的吸收截面表达式：

$$a_n(\omega) = Im(\eta_n) = \frac{s_n(\omega)}{s_{n,Au}(\omega)} \sin[\phi_n(\omega) - \phi_{n,Au}(\omega)] \dots \dots \dots (2.23)$$

因此近场信号虚部直接反映样品红外吸收性质(81-83)。

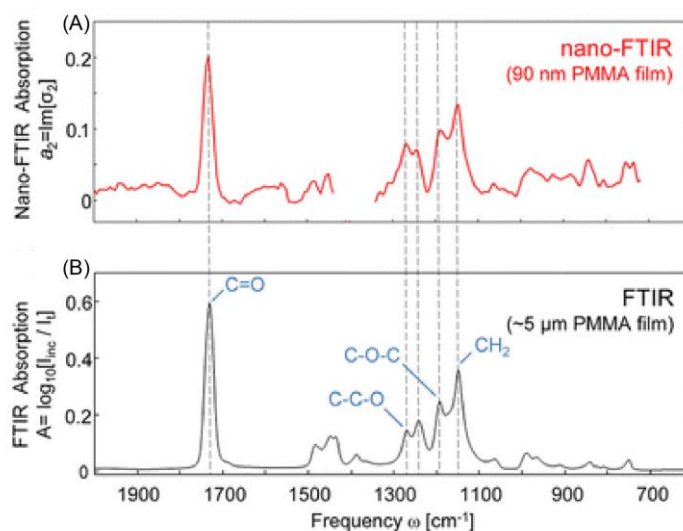


图 2.8 Nano-FTIR 与远场 FTIR 的比较。(A) 90 nm 厚 PMMA 薄膜的 Nano-FTIR 吸收光谱。(B) 5 μm 厚 PMMA 膜的远场 FTIR 光谱。摘自文献(41)

Figure 2.8 Comparison of Nano-FTIR with far-field FTIR. (A) Nano-FTIR absorption spectrum of a 90 nm thick PMMA film. (B) Far-field FTIR spectrum of a 5 μm thick PMMA film. Ref 41

2.3.2 探针-样品近场耦合模型

利用探针振动调制和迈克尔逊干涉仪可以扣除远场背景提纯近场信号。然而探针尖端-样品之间强烈耦合的电磁相互作用和复杂的探针结构给解释近场信号提取样品信息带来了困难和挑战。下面介绍目前较常用的两种近场理论模型：将探针近似为球体的偶极子模型和将探针近似为椭球体的单极子模型。

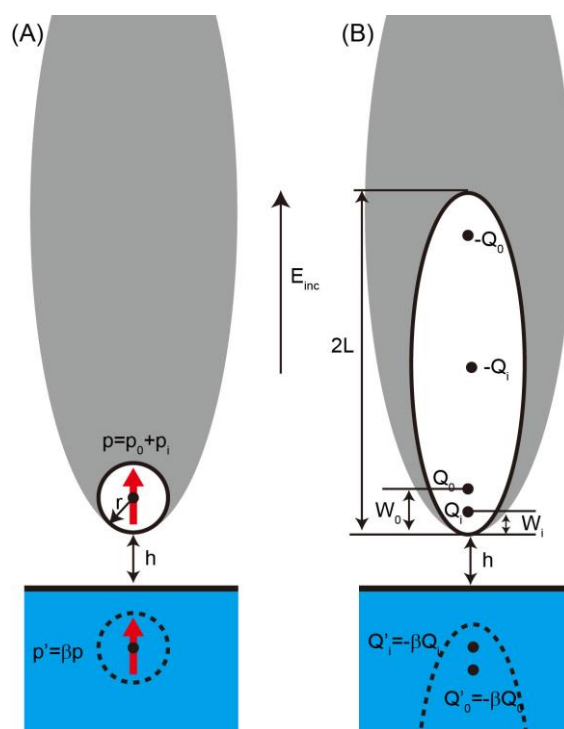


图 2.9 探针-样品相互作用的偶极子模型和单极子模型。 (A) 偶极子模型中，探针近似为位于尖端的金属球体，金属球体的极化用偶极子描述。针尖偶极子和其镜像偶极子取向相同。(B) 在单极子模型中，探针近似为长度 $2L$ 的金属椭球。入射光引起的极化电荷中只有靠近样品表面的 Q_0 参与近场相互作用。探针-样品相互作用在椭球焦点附近产生出额外点电荷 Q_i ，另外 $-Q_i$ 则沿着椭球体分布。

Figure 2.9 Dipole model and Monopole model. (A) In the dipole model, the probe is approximated by a metal sphere, and the polarization of the metal sphere is described by a point dipole. The mirror dipole describes the tip-sample interaction. (B) In the monopole model, the probe is approximated by a $2L$ long metal ellipsoid. For incident light induced charges, only Q_0 that is close to the sample surface participates in near-field interactions. The probe-sample interaction induced an extra point charge Q_i that is close to the focal point of the ellipsoid. The $-Q_i$ is distributed along the ellipsoid.

2.3.2.1 偶极子模型

首先介绍偶极子模型。在此模型中探针尖端被近似处理为一个半径为 r ，距离样品表面高度为 h 的金属球(84-86)，样品近似为光学各向同性的半无限平面，样品的介电系数为 ϵ_{sam} 。当入射光偏振方向与探针长轴平行时，入射光引发的探针尖端极化近似为在金属球圆心的偶极子：

$$p_0 = \alpha E_{inc} \dots\dots\dots (2.24)$$

其中 α 是金属球的极化率：

$$\alpha = 4\pi r^3 \frac{\epsilon_{tip}-1}{\epsilon_{tip}+2} \dots\dots\dots (2.25)$$

其中 ϵ_{tip} 是探针介电系数，靠近样品表面的偶极子 p_0 会极化样品并产生镜像偶极子：

$$p' = \beta p_0 = \frac{\epsilon_{sam}-1}{\epsilon_{sam}+1} p_0 \dots\dots\dots (2.26)$$

其中 β 是样品的“近场反射系数”，镜像偶极子 p' 的方向和入射光诱导的探针偶极子 p_0 方向一致（图 2.9A），因此 p' 会增强针尖极化，极化增强的针尖反过来继续极化样品，如此反复迭代则最终镜像偶极子为：

$$p' = \beta p = \beta(p_0 + p_i) \dots\dots\dots (2.27)$$

$$p_i = f p' = \beta f(p_0 + p_i) \dots\dots\dots (2.28)$$

p_i 是由与样品相互作用造成的探针总极化，当针尖偶极子和其镜像偶极子的间距 $d = 2(r+h)$ 时， p' 在针尖偶极子处产生的电场为：

$$E = \frac{p'}{2\pi d^3} \dots\dots\dots (2.29)$$

根据 $p_i = \alpha E$ 得到公式（2.28）中待定系数 f ：

$$f = \frac{p_i}{p'} = \frac{\alpha}{2\pi d^3} \dots\dots\dots (2.30)$$

则探针总偶极子 p 为：

$$p = (p_0 + p_i) = \frac{p_0}{1-\beta f} = E_{inc} \frac{\alpha}{1-\frac{\alpha\beta}{16\pi(r+h)^3}} \dots\dots\dots (2.31)$$

针尖的有效极化率为：

$$\alpha_{eff} = \frac{p}{E_{inc}} = \frac{\alpha}{1-\frac{\alpha\beta}{16\pi(r+h)^3}} \dots\dots\dots (2.32)$$

探针总偶极子在远场辐射场近似为球面波，其强度与 p 成正比，故也与 α_{eff} 成正比。因此，针尖的有效极化率与远场接收的近场散射信号成正比即 $\alpha_{eff} \propto \sigma_{nf}$ 。由于探针的振动探针-样品距离 $h = \Delta z[1 + \cos(\Omega t)]$ ，从公式（2.32）可以看出 α_{eff}

受针尖调制并存在 $n\Omega$ 的高阶分量 $\alpha_{eff,n} \propto \sigma_{nf,n}$ ，由此利用偶极子模型可以从 n 阶近场信号中提取重构样品的介电信息。

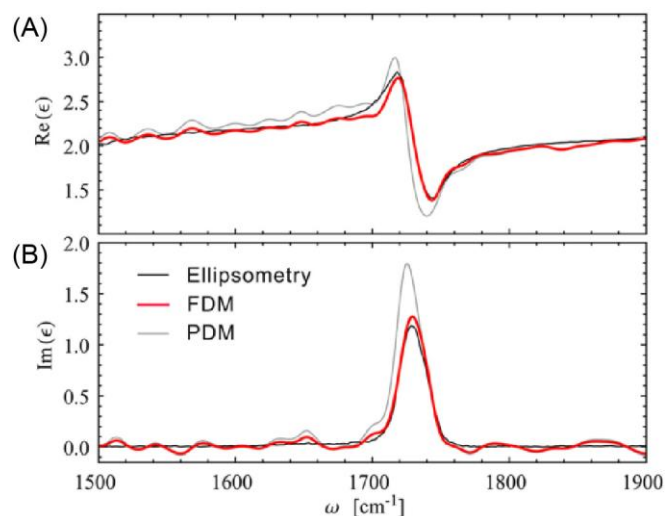


图 2.10 通过近场反演获得的 PMMA 薄膜的介电系数实部(A)和虚部(B)。红色曲线是单极子模型的计算结果，灰色曲线是偶极模型计算的结果。黑色曲线是椭偏仪测量得到的结果。摘自文献(88)

Figure 2.10 The real part (A) and imaginary part (B) of the dielectric function of the PMMA film calculated by near field reconstruction. The red curve is the calculated result using monopole model, and the gray curve is the calculated result using dipole model. The black curve is obtained from ellipsometry measurement. Ref 88

2.3.2.2 单极子模型

偶极子模型在一定程度上可以用于重构样品的介电信息，然而将探针尖端近似为金属球的假设过于简单。这造成偶极模型计算结果对于光学共振响应较强的体系与实验偏差较大。如图 2.10 所示，在 PMMA 薄膜 1730 cm^{-1} 吸收峰附近，偶极模型计算结果和椭偏测量结果差别很大。因此需要重新构建探针模型以获得准确的计算结果。

由于探针长轴沿竖直方向，因此在单极子模型中用一个长度为 $2L$ 金属椭球来近似针尖，外场激发下与样品相互作用的金属椭球体的电场则用扩展的偶极子来描述(87)。在入射光 E_{inc} 激发下，探针尖端的极化近似为位于椭球两端的电荷 Q_0 和 $-Q_0$ ，这两个电荷中只有靠近样品的电荷 Q_0 参与近场相互作用。当被入射光极化的探针尖端靠近样品时， Q_0 诱导样品极化产生的镜像电荷 $Q'_0 = -\beta Q_0$ ，镜像电荷 Q'_0 反过来在探针尖端诱导一个点电荷 Q_i ，根据电荷守恒 $-Q_i$ 沿椭球长轴方向

分布。由于 Q_i 的存在，探针再次极化样品，镜像电荷 $Q'_i = -\beta Q_i$ 。在单极子模型中， Q_0 由入射光场和椭球的形状决定， Q_i 和 Q'_i 由材料的介电性质决定。单极模型下探针-样品耦合体系的有效极化率为：

$$\alpha_{eff} = r^2 L \frac{\frac{2L + \ln \frac{r}{4eL}}{r} \left(2 + \frac{\beta \left(g - \frac{r+h}{L} \right) \ln \left(\frac{4L}{4h+3r} \right)}{\ln \left(\frac{4L}{r} \right) - \beta \left(g - \frac{3r+4h}{4L} \right) \ln \left(\frac{2L}{2h+r} \right)} \right)}{\ln \frac{4L}{e^2 r}} \dots \dots \dots (2.33)$$

其中 h 是探针尖端和样品的间距， β 是样品的“近场反射系数”， r 是探针尖端的曲率半径， L 是椭球的有效长度， g 是与极化电荷相关的系数由探针-样品相互作用决定。对实验数据拟合发现当取 $L = 600 \text{ nm}$ ， $g = 0.07e^{0.06i}$ 时，计算结果与实验数据吻合很好且不同生产批次的探针下 L 和 g 的取值几乎一致，这极大方便了实际的计算过程。

2.3.2.3 有效极化率的泰勒级数展开

不论是偶极子模型还是单极子模型，对 $n\Omega$ 高阶近场信号 $\sigma_{nf,n}$ 的拟合据需要将 $\alpha_{eff}(\omega)$ 进行傅立叶变换得到 $\alpha_{eff,n}(\omega)$ ，拟合公式中含有傅立叶积分使得拟合过程繁琐耗时。将积分拟合表达式替换成多项式拟合将大大简化拟合过程减少计算时间(88)。

公式 (2.32) 中偶极子模型的 α_{eff} 可以改写为：

$$\alpha_{eff} = \alpha [1 - f(h)\beta]^{-1} \dots \dots \dots (2.34)$$

$$f(h) = \alpha / [16\pi(r+h)^3] \dots \dots \dots (2.35)$$

公式 (2.33) 中单极子模型的 α_{eff} 可以改写为：

$$\alpha_{eff} = C \left(1 + \frac{1}{2} \frac{f_0(h)\beta}{1 - f(h)\beta} \right) \dots \dots \dots (2.36)$$

$$f_0(h) = \left(g - \frac{2h+W_0+r}{2L} \right) \frac{\ln \frac{4L}{4h+W_0+r}}{\ln \frac{4L}{r}} \dots \dots \dots (2.37)$$

$$f(h) = \left(g - \frac{2h+W_i+r}{2L} \right) \frac{\ln \frac{4L}{4h+2r}}{\ln \frac{4L}{r}} \dots \dots \dots (2.38)$$

公式 (2.36) 中 $C = LQ_0/|E_{inc}|$ ， $W_0 \approx 1.31rL/(L+2r)$ ， $W_i \approx r/2$ 。偶极子和单极子模型中改写后的 α_{eff} 表达式看作 $f(h)\beta$ 为变量的函数。则 $\alpha_{eff}(\omega)$ 以 $f(h)\beta$ 幂级数展开的泰勒多项式是：

$$\alpha_{eff}[f(h)\beta(\omega)] = \sum_{j=0}^{\infty} \alpha^{(j)} [f(h)\beta(\omega)]^j \dots \dots \dots (2.39)$$

由于 β 与针尖振动无关，则 n 阶近场散射系数的表达式为：

$$\sigma_{nf,n} \propto \sum_{j=1}^{\infty} \mathcal{F}_n[\alpha^{(j)} f(h)^j] \beta(\omega)^j \dots \dots \dots (2.40)$$

归一化的近场信号：

$$\eta_n = \sum_{j=1}^J \frac{F_n[\alpha^{(j)} f(h)^j]}{F_n[\alpha_{eff,ref}]} \beta(\omega)^j \dots\dots\dots (2.41)$$

其中 η_n 的取值精度由阶次 J 决定。以单极子模型的计算结果为例，如图 2.11 所示，当 J 大于 10 时计算得到的介电函数的相对误差小于 10^{-5} 。这样仅需做 10 次傅立叶变换便可得到多项式系数，利用有效极化率的多项式表达式进行拟合大大提高了计算效率。需要特别指出的是有效极化率的泰勒级数形式仅当 $|f(h)\beta| < 1$ 时成立，因此实际计算时需注意计算结果的收敛情况。

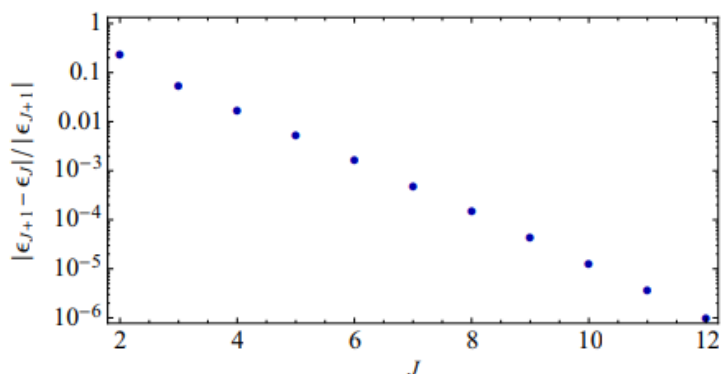


图 2.11 单极子模型计算的介电函数相对误差随阶次 J 的变化。摘自文献(88)

Figure 2.11 The relative error of the dielectric function calculated by the monopole model at different J . Ref 88

2.4 本章小结

本章归纳了目前主流的近场光学显微镜。详细介绍了散射式扫描近场光学显微镜的结构，近场信号的解调和滤波。总结了探针-样品相互作用模型的理论推导和利用模型对样品局域介电信息的重构。

第 3 章 超高时空分辨近场光学系统的搭建

3.1 背景介绍

超快光谱学利用脉冲激光的超短持续时间,可以在阿秒至纳秒的尺度上研究多体体系和量子材料的自旋、电荷和晶格的动力学过程。将超短脉冲激光与扫描探针显微镜结合,尤其是与散射式扫描近场光学显微镜结合,可以在纳米尺度上实现相干和非相干过程的超快近场光学成像和光谱研究。例如,图 3.1A-B 中 Ni 等利用近场瞬态高光谱成像,研究了高质量单层石墨烯中光致载流子产生的非平衡态等离激元的色散关系,并观测到非平衡等离激元具有更高的 Drude 权重和电子温度(59)。图 3.1C-D 中 Huber 等利用近场瞬态成像研究了二氧化硅封装的黑磷

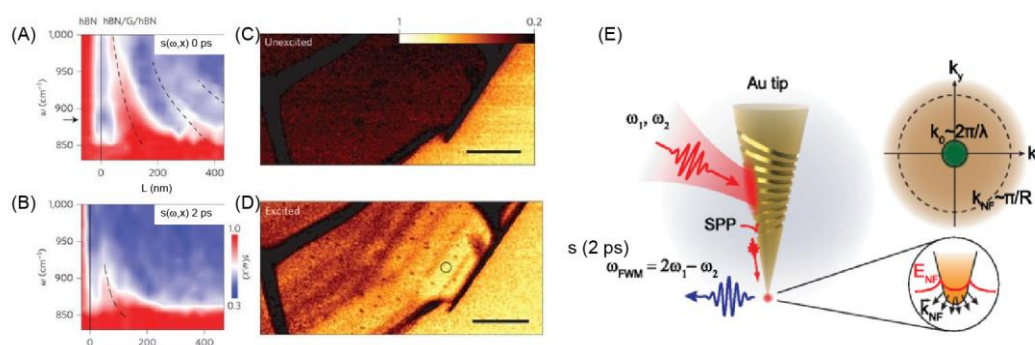


图 3.1 超快激光和 s-SNOM 的联用案例。 (A)-(B) 1560 nm 激光泵浦下单层石墨烯在延时 0 ps 和 2 ps 的近场高光谱成像。0 ps 时等离激元条纹最明显, 2 ps 时只在 850 - 900 cm^{-1} 频段观测到驻波条纹。摘自文献(59) (C)-(D) 1560 nm 激光未照射(C)和照射(D)下黑磷-二氧化硅异质结的中红外瞬态近场成像。可以看到泵浦光激发下黑磷出现明显的等离激元驻波条纹。摘自文献(60) (E) 刻有空间啁啾光栅的锥形金探针结构图和近场四波混频示意图。摘自文献(89)

Figure. 3.1 Examples of ultrafast s-SNOM experiment. (A)-(B) Near-field hyperspectral images of single-layer graphene at 0 ps and 2 ps. The center wavelength of pump is at 1560 nm. At 0 ps, the plasmon fringes exists at 850 - 1000 cm^{-1} . At 2 ps, plasmon fringes exists at 850 - 900 cm^{-1} . Ref 59 (C)-(D) Transient mid infrared near-field images of black phosphorus heterojunctions without (C) and with (D) $\lambda_0 = 1560$ nm laser illumination. Near-field images shows plasmon fringes when pump laser excites the black phosphorus. Ref 60 (E) Schematic of near-field four-wave mixing experiment using a taper gold probe with SPP grating. Ref 89

磷表面等离子激元光开关。当用波长 1560 nm，脉宽 40 fs 的近红外激光照射时，黑磷异质结的近场信号大幅增加，并显示出类似单色光激发下的极化激元驻波条纹(60)。Yoxall 等利用近场时域光谱干涉首次直接观测到氮化硼声子极化激元的第一类（第二类）声子极化激元负（正）的相速度(63)。图 3.1E 中 Markus 等则制备了刻有空间啁啾结构光栅的锥形金探针，利用 10 fs 超短脉冲照射啁啾光栅激发并绝热地将表面等离子激元聚焦到探针尖端实现纳米空间分辨的瞬态四波混频光学成像(89)。

3.2 系统搭建与调试

下面将详细介绍超高时空分辨近场光学系统的搭建调试和应用案例。

3.2.1 设备的选择和介绍

我们使用的是 Neaspec 公司的 neaSNOM 散射式扫描近场光学显微镜，探针是 Nanoworld 公司的 Arrow Pt/Ir 导电探针。如图 3.2 所示 neaSNOM 具有左右两个光学耦合端口。由于 neaSNOM 中引导激光聚焦到样品上的抛物面镜的形状是对称的，因此分别从左右两个端口引入的泵浦光和探测光可以一起聚焦到探针上。

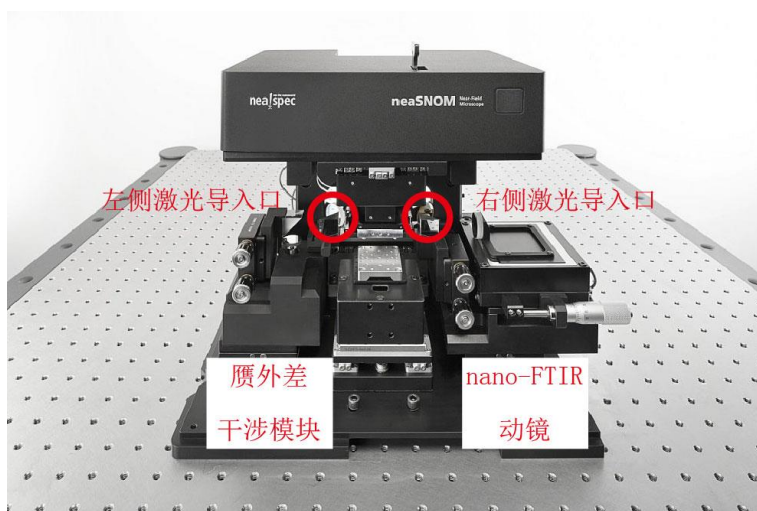


图 3.2 neaSNOM 实物图。neaSNOM 有左右两个激光耦合端口，左侧导入近红外泵浦激光，右侧导入中红外探测激光。图片摘自 neaspec GmbH。

Figure 3.2 Picture of neaSNOM. neaSNOM has two laser coupling ports, the near-infrared pump laser is coupled to neaSNOM from the left port and the mid-infrared probe laser is coupled to neaSNOM from the right port. The picture is taken from neaspec GmbH.

ARROW NcPt/Ir 探针敲击频率在 250 - 300 kHz，根据奈奎斯特采样定理，为了获得针尖调制的高阶近场信号，激光的重复频率必须远大于探针敲击频率以保证在针尖敲击周期内激光脉冲可以“连续不间断”地照射到探针上。因此我们选择三台重复频率 80 MHz 的百飞秒掺铒光纤放大器（TOPTICA Photonics, FemtoFiber pro IR and SCIR），其中一台振荡器产生的种子光脉冲通过光纤耦合到三台放大器中。利用两台激光器通过光学差频产生中红外探针光，另一台 1560 nm 近红外激光器用作泵浦光。

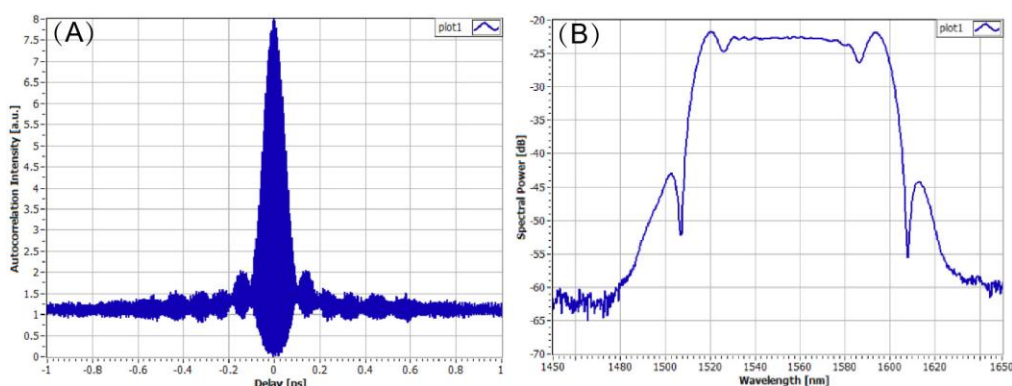


图 3.3 Toptica 光纤激光器参数。(A) FemtoFiber pro IR 自相关干涉图，激光脉宽是 76 fs。(B) FemtoFiber pro IR 输出光谱图。

Figure 3.3 Parameters of Toptica fiber lasers. (A) Autocorrelation interferogram of FemtoFiber pro IR amplifier. The laser duration is 76 fs. (B) FemtoFiber pro IR output spectrum.

探测器选用的是 InfraRed Associates 公司的 IRA-20-00103 液氮冷却碲镉汞中红外探测器。由于差频产生的中红外探针功率为 0.5 - 1 mW，小于 s-SNOM 实验的典型激光功率 10 mW。因此我们选用 0.05 mm * 0.05 mm 尺寸的探测单元以提高信噪比。此外我们选择 500 Hz - 2 MHz 的前置放大器以过滤直流噪声。

在泵浦-探测延时线的控制中，我们选用的是 Newport 公司的 XMS100-S 超精密线性电机平移台（图 3.4A）。我们测试了平移台在移动过程中实际位置相对设定位置的误差。图 3.4B 的测试结果指出平移台的误差值在 ± 100 nm，因此延时线的精度为 ± 200 nm 对应时间尺度误差小于 ± 1 fs。受激光脉宽限制，我们搭

建系统的最小时间分辨率要求为 100 fs，因此 XMS100-S 平移台可以满足近场泵浦-探测实验要求。

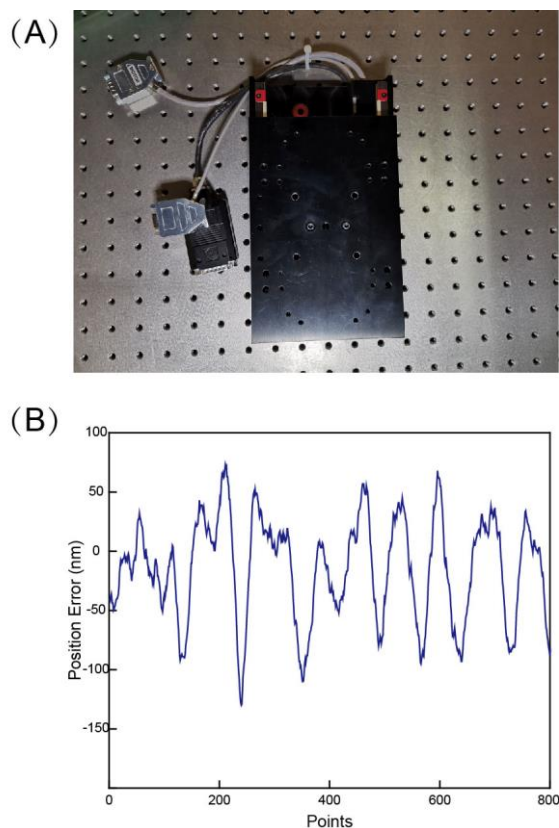


图 3.4 Newport XMS100-S 超精密线性电机平移台。(A) 实物图。(B) 平移台在移动过程中实际位置相对设定位置的误差。

Figure 3.4 Newport XMS100-S ultra-performance linear stage. (A) The picture of the linear stage. (B) The relative error of the actual position to the setting position during the movement.

3.2.2 系统搭建调试

图 3.5 是所搭建的光学系统，我们首先利用一台中心波长 1560 nm 的激光（垂直偏振）和一台通过非线性光纤输出 980 - 2200 nm 波长的超连续激光（水平偏振）。将两路激光合束，并经焦距 100 mm 的 CaF_2 透镜聚焦到 2 mm 厚的 AgGaS_2 晶体（Type II, EK SMA Optics），通过光学差频产生垂直偏振的宽带中红外探针，并利用焦距 50 mm 的离轴角 90 度的抛物面镜对中红外探针准直。通过改变 AgGaS_2 晶体的相位匹配角实现 5 - 12 μm 中红外频段的可调节输出（图 3.6）。通过移动 980 - 2200 nm 波长超连续激光器中 Si 棱镜对的位置改变进入非线性光纤的脉冲宽度，从而实现调节近红外超连续激光光谱，达到优化差频产生

的中红外探针强度的目的。实验中我们得到的中红探针的功率为 0.5 - 1 mW。另一台中心波长 1560 nm 的激光（垂直偏振）为泵浦光，我们利用两个金属栅格偏振片来控制泵浦光功率，通过在探测器前加锗片滤除样品和探针散射的泵浦光。

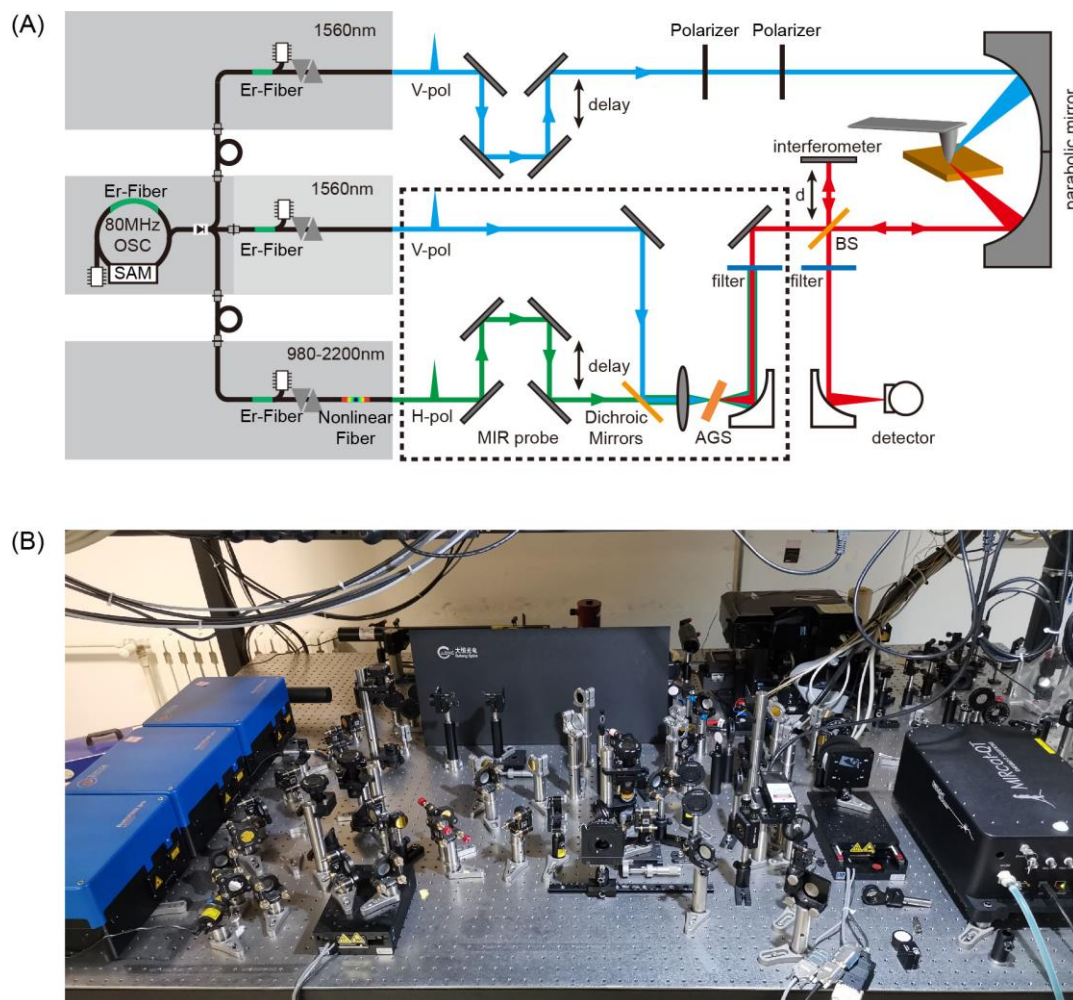


图 3.5 (A)-(B) 超高时空分辨近场光学系统示意图和实物图。

Figure 3.5 (A)-(B) Schematic and the picture of the ultrafast near-field optical system.

差频产生的中红外探针功率较低，不能用中红外液晶激光观测卡来寻找中红外探针位置。我们选用的 AgGaS_2 晶体是第二类相位匹配 ($e-o=e$)，因此中红外探针是 e 光，其偏振方向与 1560 nm 激光一致为垂直偏振。泵浦光 (1560 nm) 的空间走离角为 20.36 - 20.52 mrad，闲散光 (中红外探针) 的空间走离角为 20.71 - 23.88 mrad。由于中红外探针和 1560 nm 激光的走离角接近，因此我们用 1560 nm 激光指示差频中红外探针的空间位置。

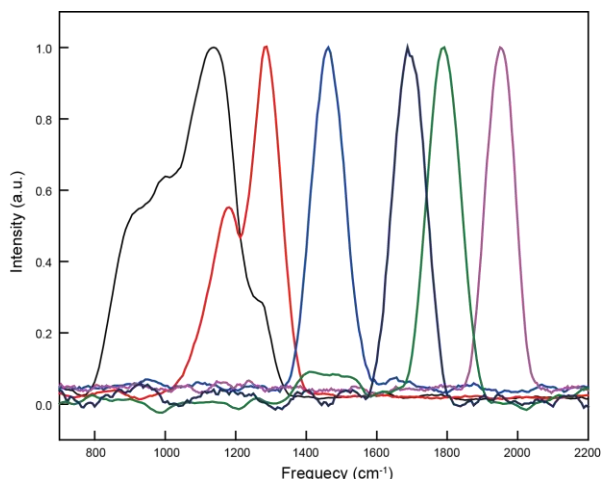


图 3.6 中红外探针的频率调节范围。中红外探针在 $800 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ ($5 - 12 \mu\text{m}$) 区间连续可调, 在 $1300 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ 的调节范围内光谱半高全宽为 150 cm^{-1} 。在 $870 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ 频段下光谱半高全宽为 350 cm^{-1} 。

Figure 3.6 Tunable region of the mid-infrared probe. The mid-infrared probe is continuously adjustable in the range of $800 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ ($5 - 12 \mu\text{m}$). The full width at half maximum (FWHM) is 150 cm^{-1} in the tunable region of $1300 - 2000 \text{ cm}^{-1}$. The FWHM is 350 cm^{-1} in the frequency region of $870 - 1300 \text{ cm}^{-1}$.

3.2.2.1 中红外探针的近场耦合

第一步是确定 s-SNOM 中聚焦抛物面镜的正确位置。首先将 1560 nm 波长激光和 532 nm 波长激光通过 ITO 二向色镜合束, 将 1560 nm 激光作为中红外探针的引导光。之后将 s-SNOM 中观察样品的显微物镜焦平面调至近场测试下样品的高度并将 AFM 探针移出 s-SNOM。将黑色塑料片放到 s-SNOM 样品台上并移动到近场实验测试样品的高度。将保存的 AFM 探针照片导出, 挡住 1560 nm 激光并打开 532 nm 激光, 调节 s-SNOM 中抛物面镜的位置使 532 nm 激光聚焦

并与照片中 AFM 探针尖端位置重合（图 3.7）。此时 s-SNOM 中抛物面镜的位置可以将中红外探针聚焦到 AFM 探针尖端。



图 3.7 s-SNOM 内置相机图像。将黑色塑料片置于样品平面并将中红外探针的绿色引导激光聚焦移动到保存图片的探针尖端位置。

Figure 3.7 s-SNOM camera image. Placing the black plastic to the height of sample plane and focusing the green pilot laser to the position of the AFM tip.

第二步是正确放置探测器的位置。首先调节迈克尔逊干涉仪动镜，使从动镜反射的光经原路返回，如图 3.5A 所示，此时从动镜反射的光穿过分束片与近场散射光合束。这时用经迈克尔逊干涉仪动镜反射的光引导近场散射光，并确定探测器的位置，将动镜反射的 532 nm 激光聚焦导入探测器。由于碲镉汞探测器所使用前置放大器的带宽是 500 Hz - 2 MHz，因此我们用斩波器将从动镜反射的光调制为 1 kHz 的交流信号。将探测器与示波器连接并调节差频光路两束光的时间重合、空间重合和 AgGaS₂ 晶体的位置使示波器上出现 1 kHz 的差频信号，调节探测器位置使差频信号强度最大。

第三步是优化中红外探针的近场信号。将探测器与 s-SNOM 控制单元连接，利用金膜作为标准样，调节 s-SNOM 的抛物面镜并优化光路和探测器位置，将中红外探针的近场信号调到最大。

第四步是泵浦光与近场光学显微镜的耦合。当金膜上中红外探针光的近场信号最大时固定探测器和 s-SNOM 中抛物面镜的位置。将 s-SNOM 中显微物镜焦平面调至近场测试样品位置并将 AFM 探针移出 s-SNOM。将黑色塑料片放到 s-SNOM 样品台上并升至测试样品的高度。调节泵浦光路使泵浦光的引导光（红光）和中红外探针的引导光（绿光）在黑色塑料片上重合（图 3.8），此时泵浦

光和探测光已空间上基本重合。利用金膜为标准样，将探测器前锗片移开并遮挡中红外探针，调节泵浦光光路使泵浦光的近场散射信号最强。此时泵浦光和探测光的空间重合最佳，可进行近场泵浦探测实验。

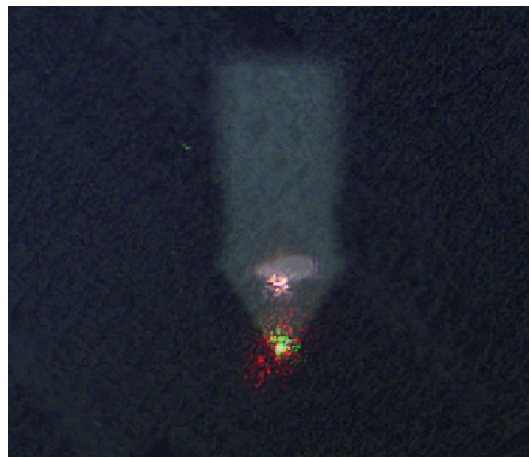


图 3.8. s-SNOM 内置相机图像。将黑色塑料片置于样品平面，调节外光路使近红外泵浦的引导光（红光）的位置与中红外探针的引导光（绿光）重合，此时 s-SNOM 中的泵浦光和探针光空间重合。

Figure 3.8 s-SNOM camera image. Placing the black plastic to the height of sample plane. Adjusting beam path so that the position of the pump pilot laser (red spot) overlaps the position of the probe pilot laser (green spot).

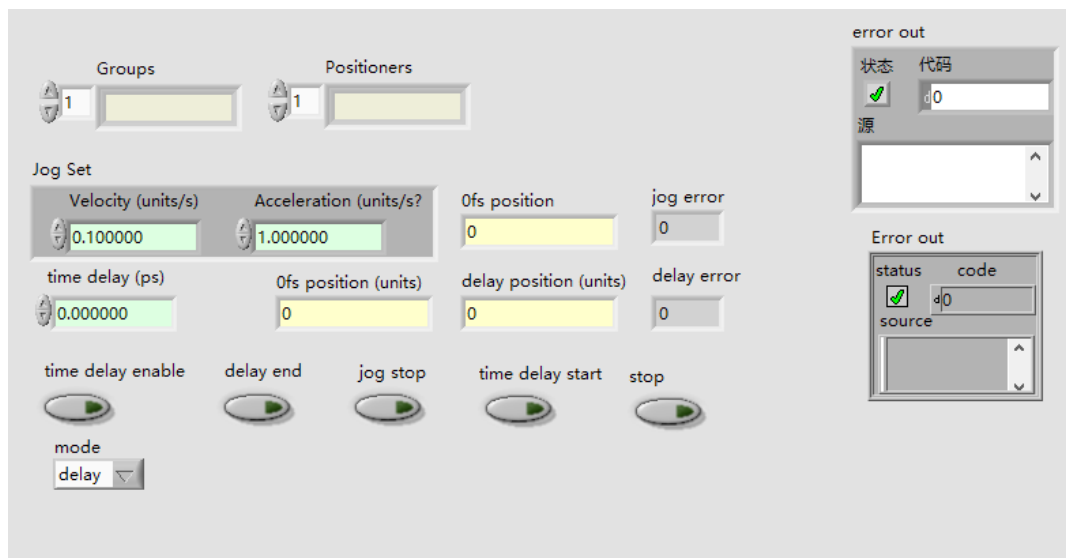


图 3.9. 近场泵浦探测延时线的 Labview 控制程序前面板。

Figure 3.9 Labview control program of pump-probe time delay.

3.2.2.2 近场光谱的表征

第 2 章的论述指出 Nano-FITR 实验需要测试标准样以确定中红外探针的光谱并去除系统响应对测试的影响。标准样应选取在中红外频段内光谱响应平坦的材料，实验上常用的标准样为金膜和非掺杂的硅片。首先在金膜上将近场信号调至最强，此时打开 Nano-FITR 动镜的光阑并移动迈克尔逊干涉仪动镜使干涉波形出现。在远场 FTIR 光谱中，使用的是对称配置迈克尔逊干涉仪，产生相对于白光位置（White light position 两个干涉臂的光程相等的位置）对称的干涉图。Nano-FITR 使用非对称迈克尔逊干涉仪，样品连同 AFM 探针位于一只干涉臂中，由此从样本中获得的干涉图是非对称的（图 3.10A），并且只有参考光光程大于等于近场散射光光程这一半的干涉图中包含样品的信息（图 3.10D）。因此在 Nano-FITR 实验中只记录干涉图左半部分（图 3.10B）。这样可以在不丢失光谱信息的基础上缩短一半的采谱时间(47)。由于 Nano-FITR 动镜沿光程变短的方向移动并记录干涉波包，我们沿光程变短的方向移动 Nano-FITR 动镜，使干涉波形

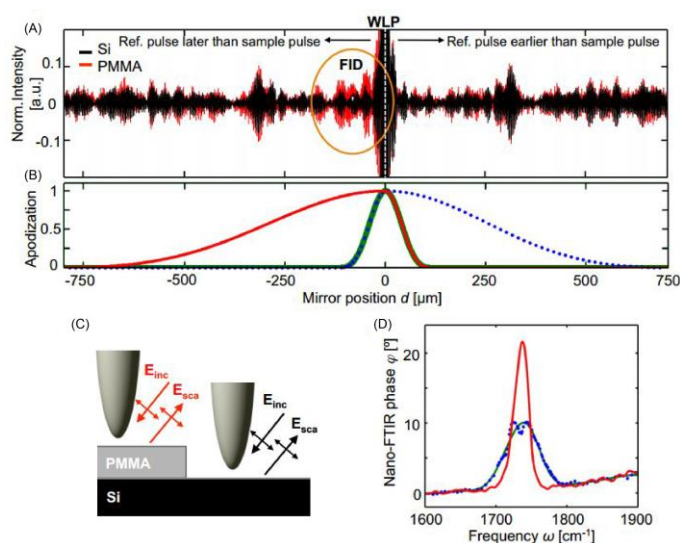


图 3.10 非对称干涉图。(A) 以白光位置 (WLP)强度值做归一化的甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)膜和硅的干涉图。(B) 三种切趾函数。(C)实验示意图。(D) 利用(B)中三种切趾函数获得的光谱。可以看到红色谱图衬比度更高。摘自文献(47)

Figure 3.10 Asymmetric interferogram. (A) Interference profiles of PMMA film and silicon normalized with white light position (WLP). (B) Three apodization window functions. (C) Schematic diagram of the experiment. (D) Phase spectra using three apodization window functions in (B). The spectrum contrast of the red profile is strongest. Ref 47

从出现到刚刚消失时停止移动动镜，此时设置好了动镜移动的终点。类似传统 FTIR 的零点补充，Nano-FTIR 中也会补充干涉图的零点。

接下来是光谱的采集和归一化。在金或非掺杂的 Si 上采集参考光谱，其中迈克尔逊干涉仪动镜最大行程为 $800\ \mu\text{m}$ ，对应光谱分辨率为 $6.25\ \text{cm}^{-1}$ 。在金膜上采集记录参考光谱，在近场成像模式下找到样品并将探针移动到目标位置进行单点采谱，样品光谱采集完后利用参考光谱做归一化运算。除了单点采谱，Nano-FTIR 的高光谱成像模式可以对极化激元的色散图进行实空间成像。以二维材料为例，在近场成像模式下找到待测二维材料如 h-BN，旋转扫描角度使 h-BN 边界与 s-SNOM 扫描快轴垂直。在近场成像中确定扫描长度和扫描中心，并将相应参数输入到 Nano-FTIR 中进行一维线扫描高光谱成像，光谱的归一化和校正同单点采谱步骤。如果需要更改中红外探针光谱范围则转动晶体并重新校准光路。除了上述的静态采谱，当加入近红外泵浦后可以进行时间分辨的近场和光谱实验。

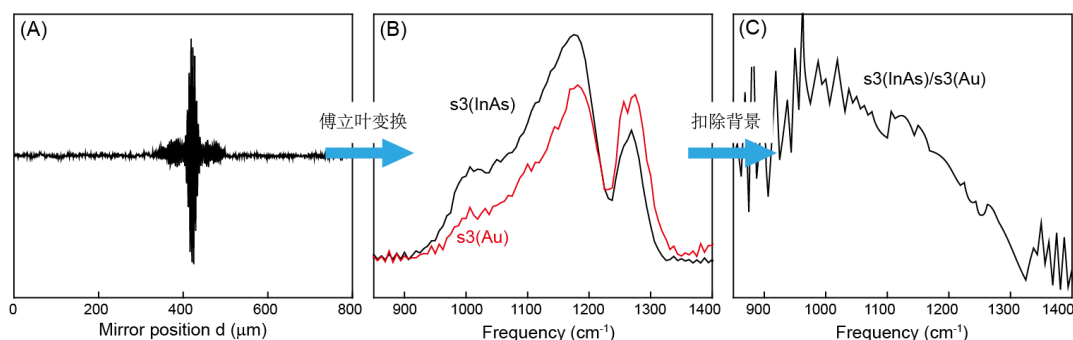


图 3.11 近场红外光谱实验步骤。 (A) InAs 上获得的干涉波包。(B) 对干涉波包做傅立叶变换得到 InAs 光谱（黑色）和同样实验条件下金膜的参考光谱（红色）。(C) 利用参考光谱做归一化处理的 InAs 光谱。

Figure 3.11 Near-field infrared spectroscopy experiment process. (A) Interference curve obtained from the InAs sample. (B) Fourier transform of the InAs sample's interference curve (black) and the gold substrate's interference curve (red). (C) Normalized spectrum of the InAs sample.

3.3 Nano-FTIR 的应用案例

3.3.1 无机物的近场红外光谱

我们选择了二氧化硅和硅两种材料，分别测试其近场红外光谱以验证搭建的 Nano-FTIR 系统的有效性。首先是二氧化硅的测试结果，表 3.1 是二氧化硅的声子模式，根据 Kurosawa 关系得到无定形二氧化硅的介电函数是：

$$\epsilon(\nu) = \epsilon(\infty) \prod_j \frac{\nu_{L,j}^2 - \nu^2 - i\nu\gamma_{L,j}}{\nu_{T,j}^2 - \nu^2 - i\nu\gamma_{T,j}} \dots\dots\dots (3.1)$$

其中 $\epsilon(\infty) = 2.4$ 是高频介电常数， ν_L 和 ν_T 分别是纵光学模 (LO) 和横光学模 (TO) 的本征频率， γ_i 是衰减(90)。

表 3.1 无定形二氧化硅的声子模式。 模式频率为 ν_i 模式衰减为 γ_i 。摘自文献(90).

Table 3.1 Phonon modes of amorphous silicon dioxide. Mode frequency is ν_i , and mode damping is γ_i . Ref 90

Mode	ν_i (cm ⁻¹)	γ_i (cm ⁻¹)
R, TO	447	49
R, LO	505	25
SS, TO	811	69
SS, LO	820	68
AS ₁ , TO	1064	75
AS ₁ , LO	1248	36
TO	1165	80
LO	1073	90
AS ₂ , TO	1228	68
AS ₂ , LO	1208	100

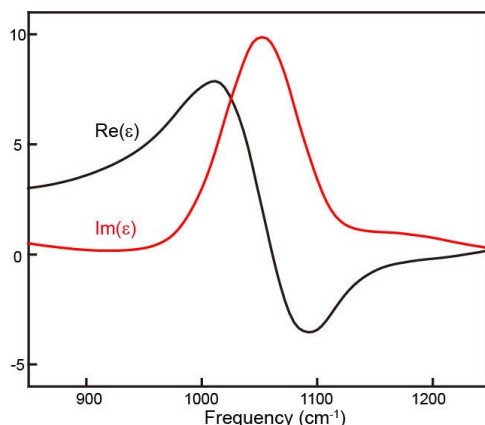


图 3.12 二氧化硅介电系数的实部（黑色）和虚部（红色）。

Figure 3.12 The real (black) and imaginary (red) part of the dielectric constant of silicon dioxide.

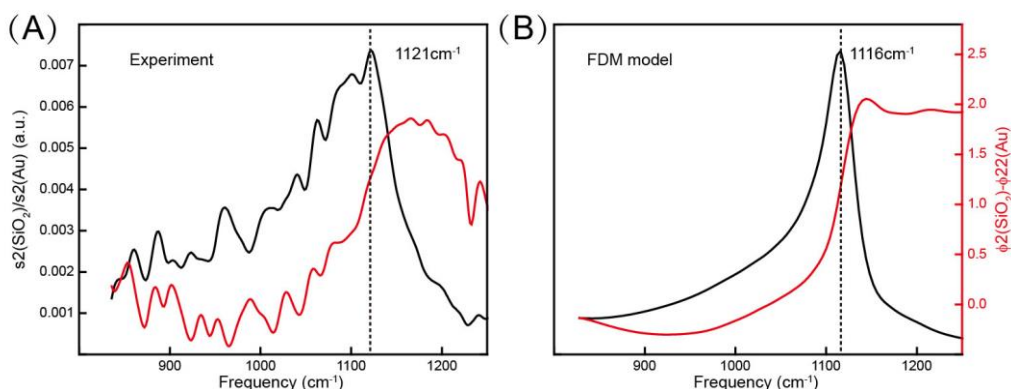


图 3.13 SiO₂ 近场红外光谱。(A) SiO₂ 的二阶近场强度谱（黑色）和相位谱（红色）。近场强度谱极大值频率为 1121 cm⁻¹。(B) 单极子模型计算的 SiO₂ 近场光谱，计算的近场强度谱极大值在 1116 cm⁻¹。

Figure 3.13 Near-field infrared spectrum of SiO₂. (A) Second harmonic near-field amplitude spectrum (black) and phase spectrum (red) of SiO₂. (B) Calculated spectrum using Monopole model. The resonance frequency of calculated spectrum is at 1116 cm⁻¹.

图 3.13A 是 Nano-FTIR 测试的 SiO₂/Si 的 2 阶近场红外强度和相位谱图，近场强度图中 1121 cm⁻¹ 的峰值是二氧化硅的表面声子共振，与之前的报道一致。图 3.13B 是将二氧化硅介电系数带入单极子模型得到的结果，计算结果的共振峰为是 1116 cm⁻¹，由于 Nano-FTIR 的光谱分辨率为 6.25 cm⁻¹，因此计算结果和实验数据符合很好。

接下来测试硅和金在中红外频段的近场强度比，从图 3.14A 中可以看到在 7.7 - 11 μm 波段，硅相对金的近场反射比是 0.55，与图 3.14B 文献(76)中报道的结果一致。通过对二氧化硅和硅的测试证明了我们自主搭建的 Nano-FTIR 系统的准确性和有效性。

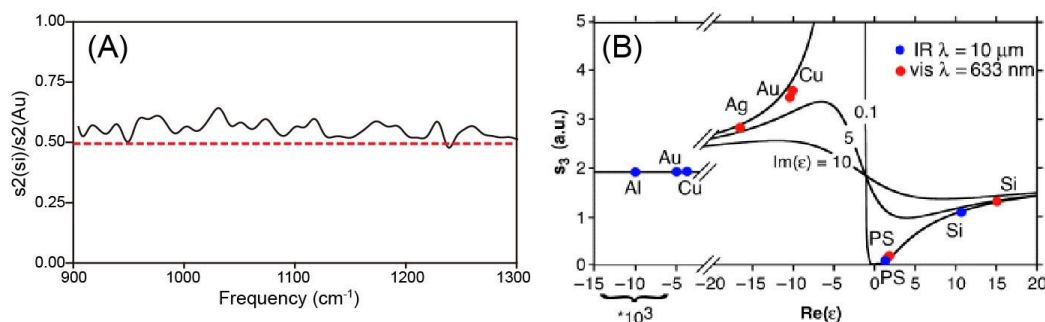


图 3.14 Si 和 Au 的红外近场强度比值。 (A) Si 在频率 900 cm^{-1} 至 1300 cm^{-1} 范围内相对 Au 的二阶近场强度比数值为 0.55。(B) Au 和 Si 在光波长 632.8 nm 和 11 μm 下的近场强度比值。摘自文献(76)

Figure 3.14 Infrared near-field amplitude ratio of Si to Au. (A) The second harmonic near-field amplitude ratio of Si/Au is 0.55 in the frequency range from 900 cm^{-1} to 1300 cm^{-1} . (B) Near-field amplitude intensity of Au and Si under laser wavelengths at 632.8 nm and 11 μm . Ref 76

3.3.2 近场高光谱成像

第二个例子是利用 Nano-FTIR 一维线扫描对二维材料极化激元的色散关系进行实空间近场高光谱成像(59)。我们以六方氮化硼双曲声子极化激元为例。六方氮化硼 (h-BN) 是表面无悬挂键的二维材料，是研究二维材料中双曲声子极化激元的经典材料。h-BN 在中红外区域有两个剩余射线带(17)，横光学模 (ν_{TO}) 和纵光学模 (ν_{LO}) 的面外模式为 $\nu_{TO1} = 760 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{LO1} = 825 \text{ cm}^{-1}$ ，面内模式为 $\nu_{TO2} = 1370 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{LO2} = 1614 \text{ cm}^{-1}$ 。图 3.15A 是 h-BN 两个剩余射线带的双曲等频面示意图，从图 3.15B 面内和面外介电系数的实部可以看到 h-BN 面内和面外

模式均有负数的介电实部, 因此在两个剩余射线带均支持双曲声子极化激元的存在 (Type I 和 Type II)。

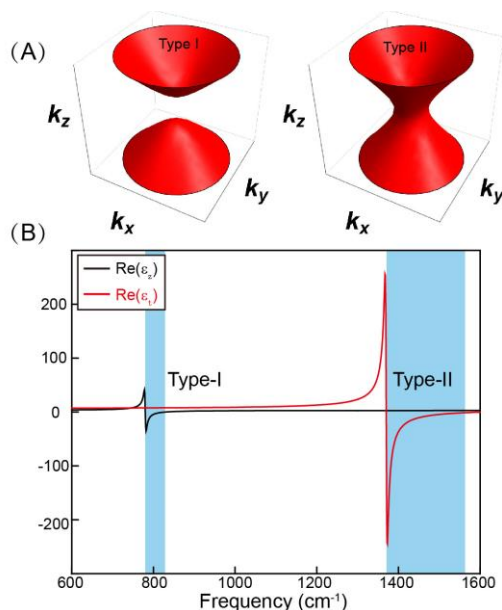


图 3.15 h-BN 的光学性质。 (A) Type I (左侧) 和 Type II (右侧) 剩余射线带的双曲型等频面示意图。(B) h-BN 在垂直表面 (黑色) 和平行表面 (红色) 的介电系数实部。阴影区为 Type I 和 Type II 剩余射线带。

Figure 3.15 Optical properties of h-BN. (A) Schematic of isofrequency surface of the Type I (left) and Type II (right) Reststrahlen bands. (B) Real part of dielectric tensor of hBN. The shaded areas are the Reststrahlen bands of Type I and Type II.

图 3.16 是 h-BN 近场高光谱成像结果。中红外探针覆盖频段是 1400 - 1550 cm^{-1} 位于 h-BN 的 Type II 模式频段内。我们沿垂直 h-BN 的边界 7.7 μm 的长度上均匀间隔采 100 个近场光谱, 其中坐标为 x 的点在频率 ω 的强度为:

$$s3(\omega, x) \propto \text{Abs}(\alpha_{\text{eff}} E_{\text{tot}}) = \text{Abs} \left\{ (\alpha_{\text{eff}} E_{\text{inc}}(\omega) \left[1 + a \times \exp\left(\frac{i4\pi x}{\lambda_{\text{ph}}(\omega)}\right) \right] \right\}. \quad (3.2)$$

$E_{\text{inc}}(\omega)$ 是中红外探针频率为 ω 的成分, $\lambda_{\text{ph}}(\omega)$ 是频率 ω 下声子极化激元的波长, x 是探针距边界的垂直距离。探针激发的声子极化激元经边界反射返回探针和入射光场干涉在空间上产生驻波条纹。根据公式 (3.2), 近场强度极大值出现的位置与波长 λ_{ph} 相关。因此图 3.16 的高光谱成像显示出同一级波峰空间位置随激光频率的变化, 即声子极化激元色散关系的实空间成像。

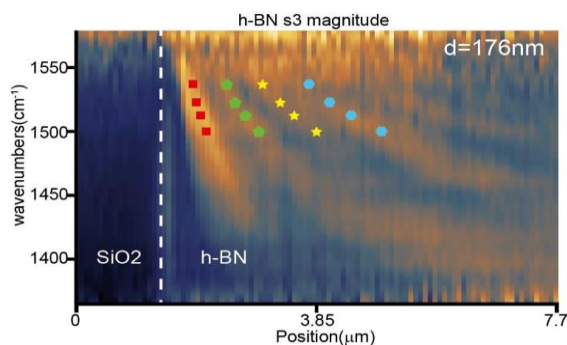


图 3.16 h-BN 在频率 1400 cm^{-1} 至 1550 cm^{-1} 范围内的近场强度高光谱成像结果。h-BN 的厚度是 176 nm 。白色虚线是 h-BN 和 SiO_2 的分界线。散点是不同频率处第一至第四个波峰。

Figure 3.16 Near-field amplitude hyperspectral image of h-BN in the frequency range from 1400 cm^{-1} to 1550 cm^{-1} . The h-BN slab is 176 nm thick. The white dotted line is the boundary between h-BN and SiO_2 . Dots are the first to the fourth amplitude peaks at different frequencies.

3.3.3 生物组分的纳米尺度光谱分辨

最后我们用 Nano-FTIR 研究了乳腺癌细胞外分泌囊泡的蛋白质二级结构以验证 Nano-FTIR 对生物样品的兼容性。外分泌囊泡是细胞释放的磷脂双分子层包裹的纳米级颗粒，其通过在细胞间传递生物介质辅助实现细胞间通信(91)。研究外分泌囊泡成分的传统实验方法空间分辨率较低或不具备对单个外分泌囊泡的敏感性(92)。利用 Nano-FTIR 的 10 nm 空间分辨率和化学敏感性可以研究单个外分泌囊泡的生物组分。我们分别将 SKBR3, MDA-MB-231, MDA-MB-468, MCF-7 四种细胞系的外分泌囊泡溶液滴在金衬底上晾干。图 3.17 所示的是四种外分泌囊泡的形貌图，囊泡横向尺寸为 $150 - 200\text{ nm}$ ，高度为 $46 - 64\text{ nm}$ 。

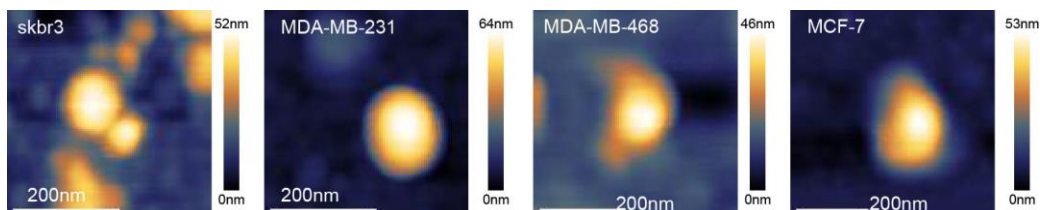


图 3.17 SKBR3, MDA-MB-231, MDA-MB-468, MCF-7 四种人乳腺癌细胞外分泌囊泡的形貌图，外分泌囊泡横向尺寸为 $150-200\text{ nm}$ ，高度为 $46-64\text{ nm}$ 。

Figure 3.17 Topography of SKBR3, MDA-MB-231, MDA-MB-468, and MCF-7 breast cancer extracellular vesicles. The extracellular vesicles' lateral sizes are $150 - 200\text{ nm}$ and heights are $46 - 64\text{ nm}$.

图 3.18A 是四种外分泌囊泡的近场相位谱图。其中位于 $1600 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ 频段的酰胺 I 带吸收源于 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动，位于 $1500 - 1580 \text{ cm}^{-1}$ 频段的酰胺 II 带吸收源于 N-H 的弯曲振动。可以看到 SKBR3 的蛋白质吸收相对其他三种样品较弱，进一步的实验需结合质谱分析等方法分析 SKBR3 外分泌囊泡蛋白和其他样品的差异。为了更清楚地指认蛋白质的二级结构我们对近场相位谱作了二阶导数。图 3.18B 是四种外分泌囊泡的二阶导数谱，其中酰胺 II 带的 1540 cm^{-1} 是 α -helical， 1518 cm^{-1} 是 β -sheets。酰胺 I 的 1650 cm^{-1} 是 α -helical， 1687 cm^{-1} 是 β -turns(93, 94)。从二阶导数谱中我们可以清晰地指认单个外分泌囊泡中的蛋白质二级结构。通过对单个细胞外分泌囊泡的测试，我们验证了 Nano-FTIR 可在纳米尺度上分析生物组织的组分。

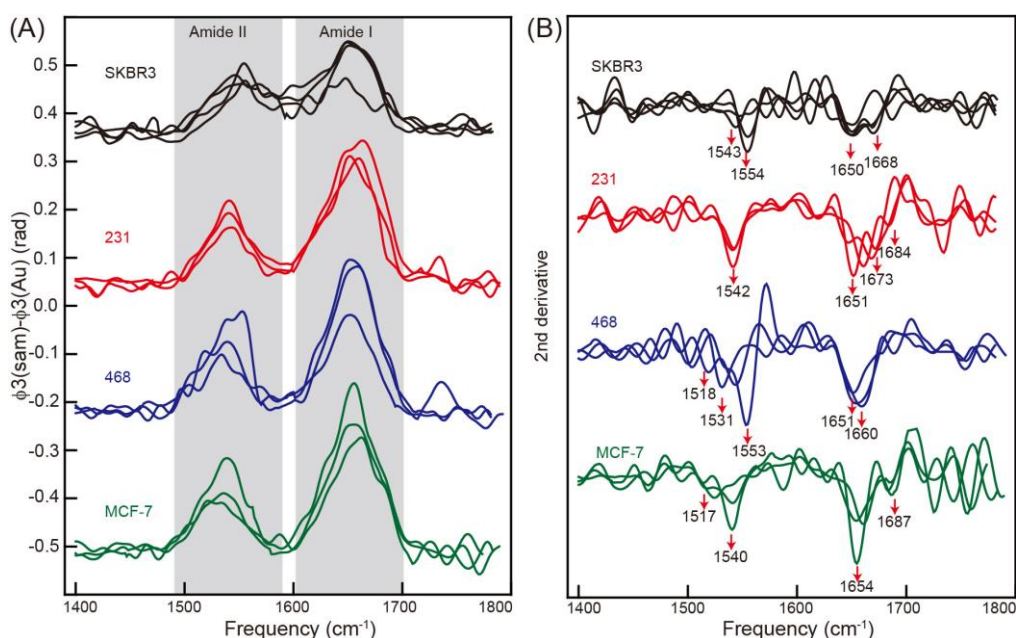


图 3.18 人乳腺癌细胞外分泌囊泡的近场光谱。(A) 四类外分泌囊泡的 3 阶近场相位谱，阴影区分别是蛋白质的酰胺 I 带 ($1600 - 1700 \text{ cm}^{-1}$) 和酰胺 II 带吸收 ($1500 - 1580 \text{ cm}^{-1}$)。(B) 近场相位谱的 2 阶导数，箭头指出了外分泌囊泡的吸收峰位

Figure 3.18 Near-field spectra of human breast cancer extracellular vesicles. (A) 3rd order near-field phase spectra of the four types of extracellular vesicles. The shaded areas are the amide I band ($1600 - 1700 \text{ cm}^{-1}$) and amide II band ($1500 - 1580 \text{ cm}^{-1}$) of the protein. (B) Second derivative of near-field phase spectra. Arrows indicate the absorption peaks of extracellular vesicles.

3.3.4 近场超快系统时间分辨率的测试

下面介绍近场泵浦探测系统时间分辨率的测试, 这里仅简单介绍系统时间分辨率的测试结果, 第 4 章将详细介绍超快泵浦探测在半导体纳米线的应用。我们选择 InAs 纳米线以测试系统的时间分辨率, InAs 是直接带隙半导体带隙为 0.354 eV。如图 3.3B 所示, 泵浦光波长范围为 1520 - 1600 nm 对应光子能量 0.816 - 0.775 eV, 因此泵浦激光可以激发 InAs 的光致载流子。我们选择探测光的频段是 800 - 1300 cm^{-1} , 图 3.19 是 InAs 纳米线不同泵浦延时下的 3 阶中红外近场信号强度值。如图 3.19 所示, 近场信号上升沿强度变化 10% - 100% 的时间间隔是 156 fs。因此我们搭建超快泵浦探测的系统可以实现 100 fs 的时间分辨。

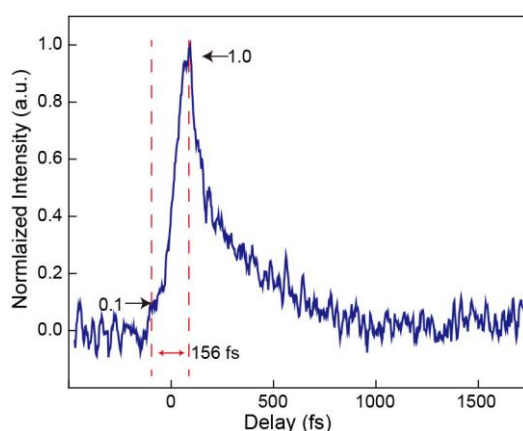


图 3.19 不同泵浦延时下 InAs 纳米线的近场强度演化。

Figure 3.19 Time evolution of InAs nanowire's near-field amplitude signal under different pump-probe delays.

3.4 本章小结

本章详细介绍了超高时空分辨近场光学系统的搭建和调试。通过对无机物和生物样品的测试证明了 Nano-FTIR 的有效性, 通过对窄带隙半导体 InAs 的测试验证了系统的百飞秒时间分辨率。由于激光振荡器的脉冲宽度是 76 fs, 这限制了我们的系统的时间分辨能力最小约为 100 fs。而商用 Pt/Ir 金属探针的尺寸将系统的空间极限分辨能力限制为最小 10 - 20 nm (与探针尖端尺寸相关)。系统的极限空间和时间分辨能力也在第 4 章的应用中得到验证。进一步提高系统的时间分辨率需要选用脉宽更短的激光器; 进一步提高空间分辨能力则需要控制探针构型提高光场的局域, 例如利用高硬度的超细钨探针、碳纳米管探针或者制备光学共振的探针。

第 4 章 砷化镓孪晶超晶格纳米线子带间跃迁研究

4.1 背景介绍

波长范围在 2.5 - 20 μm 的中红外光可以激发分子化学键的振动和转动，通过对样品红外吸收或反射光谱的研究可以在不破坏样品的前提下分析材料的成分结构、分子间耦合、电荷转移过程等信息，因此这一频段的中红外光被称为“光谱指纹区”。中红外光源是众多中红外表征技术的基本组成单元，其中量子级联激光器由于具有体积紧凑，高输出功率的优点是目前最先进的一类中红外光源。量子级联激光器（QCL）的增益介质是外延生长的 III-V 半导体异质结量子阱。与半导体二极管激光器利用电子在价带-导带间的跃迁辐射光子不同，QCL 利用电子在异质结量子阱能带子带间的跃迁辐射光子（图 4.1A）。QCL 的优点是跃迁辐射光子的电子可以隧穿到下一个量子阱中再次跃迁辐射光子，因此一个电子可以高效地产生多个光子。这种电子从一个量子阱向另一个量子阱的隧穿效应是“量子级联”的来源(95)。在 QCL 中，通过控制异质结厚度可以改变量子阱的能带进而调控激光波长。目前 QCL 可以实现 2.75 μm 中红外至 161 μm 太赫兹波段的激光发射。

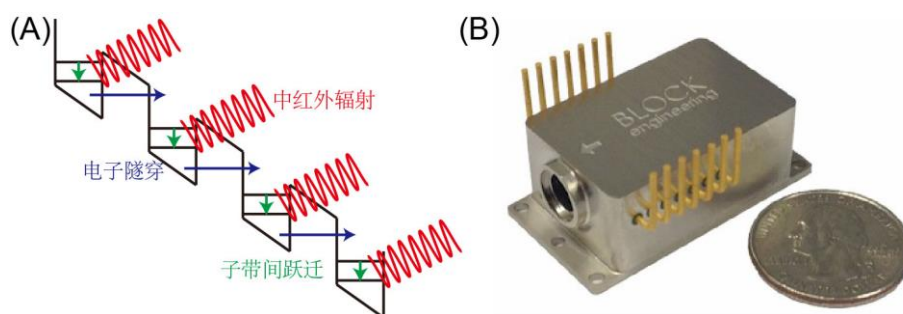


图 4.1 量子级联激光器。 (A) 半导体异质结子带间跃迁示意图，一个电子在多个量子阱之间逐次隧穿可以发射多个光子。(B) 量子级联激光器实物图，量子级联激光器体积紧凑，可与硬币尺寸比拟。

Figure 4.1 Quantum cascade laser. (A) Schematic of intersubband transitions in semiconductor heterostructure. An electron can tunnel through a series of quantum wells to emit multiple photons. (B) The picture of a quantum cascade laser. The quantum cascade laser is compact and with a similar scale compared to a coin.

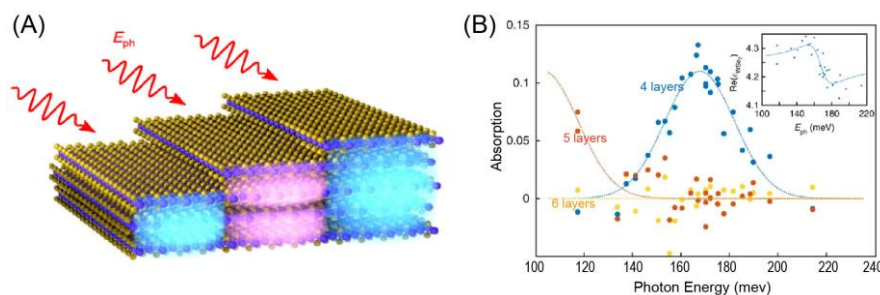


图 4.2 2H-WSe₂ 二维材料子带间跃迁。 (A) 厚度调控 WSe₂ 子带间跃迁示意图，图中粉色区域表示此厚度样品对给入射光的共振吸收。(B) 4 至 6 层厚 WSe₂ 的近场吸收谱，4 层厚的样品的共振吸收峰位为 167 meV，峰宽为 33 meV。摘自文献(96)

Figure 4.2 Intersubband transition in 2H-WSe₂ two-dimensional material. (A) Schematic of the thickness dependent intersubband transition in WSe₂. The pink area is the resonance absorption of the sample with specific thickness. (B) The near-field absorption spectrum of WSe₂ from 4 to 6 layers. The resonance absorption energy of the 4 - layer sample is 167 meV and the linewidth is 33 meV. Ref 96

然而半导体异质结存在两个影响器件性能的缺点：首先是严苛的晶格匹配条件限制了可用的材料组合；第二是热生长导致的原子扩散增加了异质结界面的粗糙度(96)。为了克服半导体异质结的缺点，Koppens 等提出利用表面无悬挂键的二维材料异质结制备新型中红外级联器件(97)。如图 4.2 所示，他们利用 s-SNOM 研究了表面原子级平整，4 - 6 层厚的 2H-WSe₂ 的子带间跃迁灵敏调控，发现厚度仅差一层的 WSe₂ 子带间跃迁能量相差 48 meV，他们还通过电学注入载流子的方式调控了子带间跃迁的强度。此外，二维材料异质结的堆叠组合利用层间分子间作用力，与晶格匹配无关，因此二维材料异质结可以克服传统半导体异质结的缺点。

除了二维材料异质结，周期性孪晶调控的半导体也可形成界面平整，无需晶格匹配的“异质结”结构。本章以周期性孪晶调控的砷化铟纳米线为例，介绍周期性孪晶结构对半导体能带子带的影响以及周期性孪晶调控纳米线的应用前景。

4.2 孪晶超晶格纳米线的结构

闪锌矿结构纳米线最普遍的生长方向是 $\langle 111 \rangle_B$ 方向，但是沿 $\langle 111 \rangle_B$ 生长的纳米线存在大量随机分布的孪晶缺陷。这些随机分布的孪晶缺陷导致的电子散射严重影响了纳米线光电器件的性能。尽管目前的生长技术不能制备出无缺陷的单晶闪锌矿纳米线，但是通过选择性地调控晶体结构可在纳米线内可形成周期性

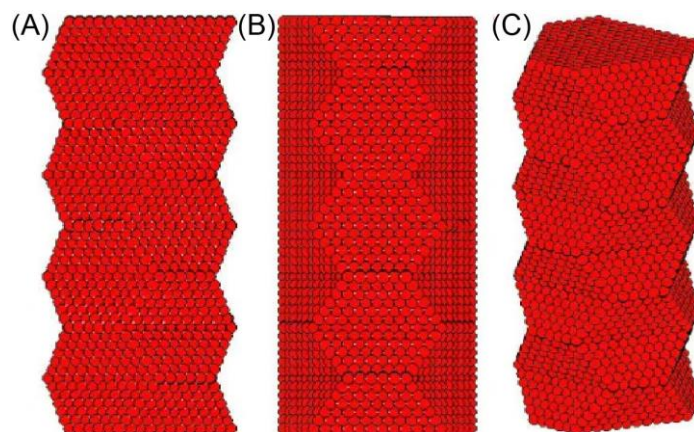


图 4.3 孪晶超晶格纳米线的空间结构。(A) 沿 $\langle \bar{1}10 \rangle$ 方向观测的纳米线结构。(B) 沿 $\langle 11\bar{2} \rangle$ 方向观测的纳米线结构。(C) 孪晶超晶格纳米线的三维结构, 从中可以清晰的看到孪生八面体对单元。摘自文献(100)

Figure 4.3 Spatial structure of twin superlattice nanowires. (A) Observed direction is $\langle \bar{1}10 \rangle$ direction. (B) Observed direction is $\langle 11\bar{2} \rangle$ direction. (C) The 3D structure of the twinning superlattice nanowire, from which the twin octahedral segments can be clearly seen. Ref 100

排布的孪晶结构即孪晶超晶格 (Twinning superlattice, TSL) 纳米线(98)。如图 4.3A 所示, 孪晶超晶格纳米线中存在周期性排布的孪晶晶界, 从 $[\bar{1}10]$ 方向观测纳米线的锯齿状侧面与纳米线长轴的夹角是 $\pm 19.5^\circ$, 而在图 4.3B 中将观测角度旋转到 $[11\bar{2}]$ 方向则不能看到锯齿状结构的侧面, 因此锯齿状侧面与 $[11\bar{2}]$ 方向垂直。则孪晶超晶格纳米线可看作是若干孪生八面体对 (八个面均为 $\{111\}$ 面) 沿纳米线长轴方向的线性延伸组合 (图 4.3C) (99, 100)。

周期性孪晶结构不仅减少了缺陷的密度, 还使纳米线出现许多新奇的物理性质。例如, 孪晶纳米线周期性的锯齿表面会增大表面声子散射, 减小纳米线的热导率(101); 原子排布差异导致的能带差别会在孪晶界面处会形成势垒并引起砷化铟纳米线荧光峰位的蓝移(102); 孪晶界面处的应力场诱发导带和价带带边移动, 从而影响电子和空穴输运(103)。尽管孪晶超晶格纳米线展现出许多新奇的物理性质, 但是理论预测的孪晶纳米线能带子带结构和子带间中红外跃迁一直未被实验证实(104, 105)。这主要是由于孪晶界面在纳米线中占比很低, 因此传统红外探测下孪晶界面信号会被掩盖, 而利用 s-SNOM 的电场局域和增强效应则可直接探测单个孪晶界面处的中红外光学信息。

4.3 实验结果及分析

4.3.1 材料生长制备

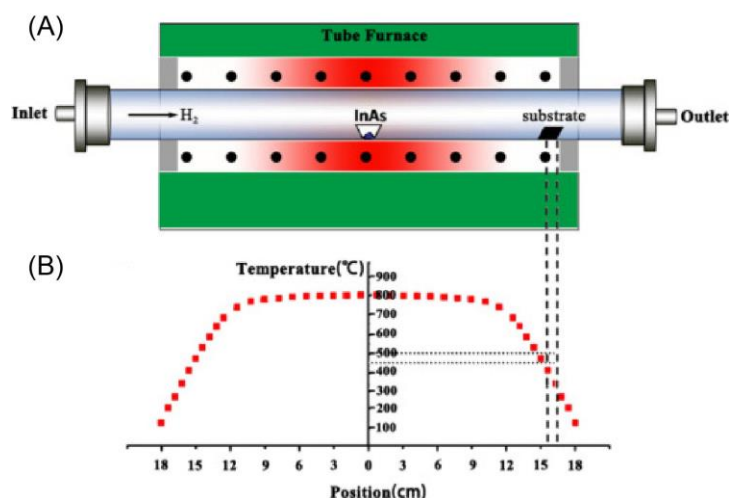


图 4.4 (A) 化学气相沉积系统示意图。(B) 未注入氢气载气时管式炉内温度分布。摘自文献(106)

Figure 4.4 (A) Schematic of the CVD system. (B) Temperature distribution in the tube furnace without hydrogen carrier gas. Ref 106

砷化铟样品通过管式炉中的化学气相沉积 (CVD) 方法生长制备(106)。具体步骤为:

- (1) 分别依次使用乙醇, 丙酮和去离子水超声清洗 Si/SiO₂ 衬底。
- (2) 将清洗干净的 Si/SiO₂ 衬底泡入硫醇乙醇溶液中, 使衬底表面形成一层聚合电解质薄层。
- (3) 用去离子水冲洗衬底, 将胶体金分散在衬底上。
- (4) 在加热过程之前, 将石英管抽至低压一小时, 然后用纯度为 99.999% 的氢气清洗几次。
- (5) 将纯度为 99.999% 的砷化铟粉末放置于石英管内部, 并在管式炉 (Lindberg TF55035KC) 中加热至 800°C。在生长期间, 将衬底放置在砷化铟粉末的下游靠近炉子末端温度约为 450°C 的区域, 氢气作为载气用来增强原子迁移率。首先在 15 分钟内将管式炉从室温加热到 800°C, 然后保持温度在 800°C 进行砷化铟生长。生长结束后, 在 1 小时内将管式炉冷却到室温。通过设置氢气流速可以控制砷化铟样品的结构 (孪晶超晶格、闪锌矿结构纳米线和体材料)。

4.3.2 砷化铟孪晶超晶格纳米线的透射电镜图

图 4.5 是利用 CVD 方法制备的砷化铟 TSL 纳米线的透射电镜图,如图 4.5A-B 所示,沿 $\langle 110 \rangle$ 方向观测可以看到纳米线侧面的周期性锯齿状结构,沿 $\langle 112 \rangle$ 方向观测到的亮暗交替面是 TSL 纳米线是沿生长方向交替排布的 $\{111\}$ A/B 晶面。图 4.5E 是沿 $\langle 110 \rangle$ 方向观测的 TSL 纳米线的高分辨率电镜图,从中可以看到孪晶界面处是单层的纤锌矿结构($10\bar{6}$),孪晶界面两侧是闪锌矿结构。因此,透射电镜图表明 CVD 生长实现了对 TSL 纳米线中孪晶分布和数量的可控生长。

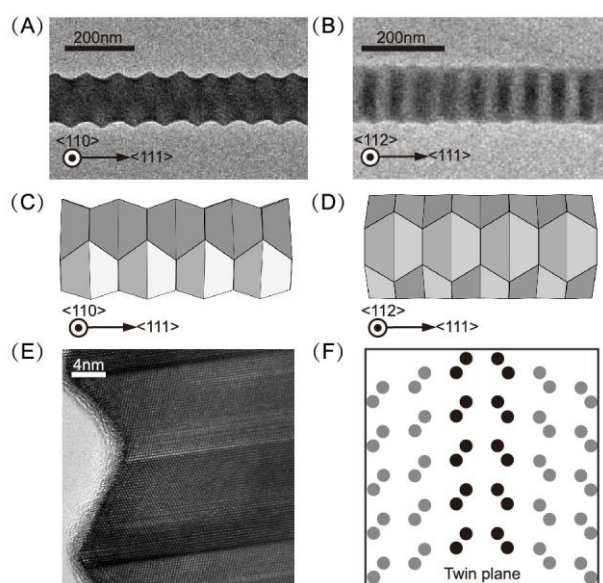


图 4.5 砷化铟孪晶超晶格纳米线的透射电镜图。(A) 从 $\langle 110 \rangle$ 方向观测的 TSL 纳米线电镜图。(B) 从 $\langle 112 \rangle$ 方向观测的 TSL 纳米线电镜图。(C), 从 $\langle 110 \rangle$ 方向观测的 TSL 纳米线空间结构。(D) 从 $\langle 112 \rangle$ 方向观测的 TSL 纳米线空间结构。(E) 从 $\langle 110 \rangle$ 方向观测的 TSL 纳米线高分辨率 TEM 图,可看到 TSL 纳米线的旋转孪晶界面。(F) 孪晶界面的原子排布示意图。

Figure 4.5. TEM image of an InAs TSL nanowire. (A) TEM image of an InAs TSL nanowire seen from $\langle 110 \rangle$ direction. (B) TEM image of an InAs TSL nanowire seen from $\langle 112 \rangle$ direction. (C) Spatial structure of an InAs TSL nanowire seen from $\langle 110 \rangle$ direction. (D) Spatial structure of an InAs TSL nanowire seen from $\langle 112 \rangle$ direction. (E) High resolution TEM of twin boundaries seen from $\langle 110 \rangle$ direction. (F) Schematic of the atomic configuration of the rotating twin boundary.

4.3.3 砷化铟孪晶超晶格纳米线的近场红外成像

在中红外近场成像中。单色中红外通过抛物面镜激光聚焦铂/铱探针尖端。激光为 p 偏振且偏振方向与探针长轴夹角为 30° ，因此激光诱导探针主要沿长轴极化。我们利用显微操作机械手将纳米线转移到金衬底上，利用金在中红外频段近场散射系数为常数的性质对纳米线的近场光学响应做归一化处理。图 4.6A 是 TSL 纳米线的形貌图，纳米线直径约 128 nm，长度为 $2.6 \mu\text{m}$ ，孪晶周期为 50 nm。对比图 4.6A，近场光学图同样清晰的展示了 TSL 纳米线的周期性孪晶排布。图 4.6B-E 分别是激光频率为 950 cm^{-1} 、 1100 cm^{-1} 、 1200 cm^{-1} 和 1510 cm^{-1} 时纳米线的 3 阶近场红外强度图像。四个激光频率下的近场强度图像均清晰地显示了周期性 TSL 结构；此外在 1510 cm^{-1} 频率下纳米线的近场强度整体低于金，这是由于纳米线电子载流子集体振荡的等离子体频率小于 1510 cm^{-1} ，此时纳米线的介电系数实部大于 0，近场散射系数 β 小于 1，而金在中红外频段的近场散射系数约为 1，因此在 1510 cm^{-1} 频率下纳米线的近场散射强度小于金。

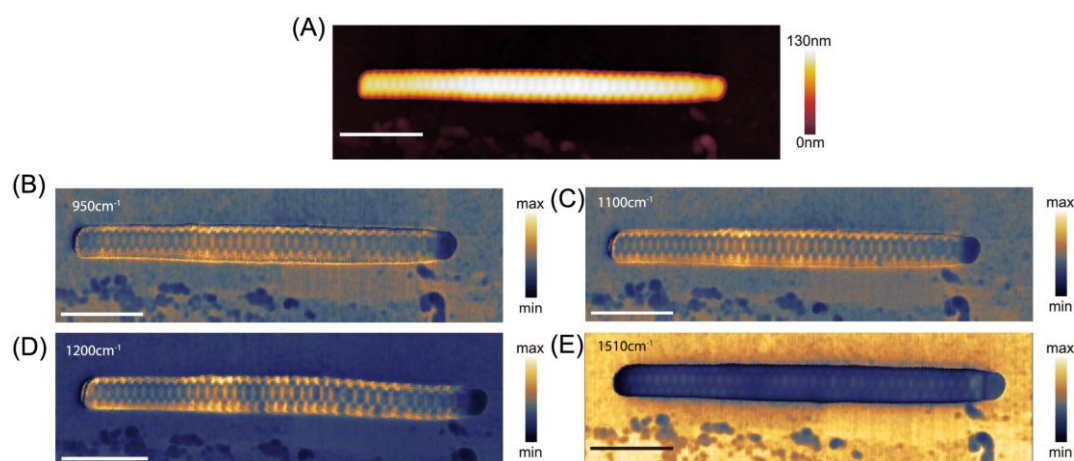


图 4.6 砷化铟 TSL 纳米线的 AFM 形貌图和 3 阶近场强度图像。图中均为 500 nm，观测方向为 $\langle 112 \rangle$ 。(A) 砷化铟 TSL 纳米线的形貌图纳米线的长度为 $2.4 \mu\text{m}$ ，直径约为 128 nm。(B)-(E) InAs TSL 纳米线在 950 cm^{-1} 、 1100 cm^{-1} 、 1200 cm^{-1} 和 1510 cm^{-1} 波数下的 3 阶近场强度图像。

Figure 4.6 Topography and 3rd harmonic near-field amplitude images of an InAs TSL nanowire. Scale bars are 500 nm. The observation direction is $\langle 112 \rangle$. (A) Topography image of the InAs TSL nanowire. The InAs TSL nanowire is $2.4 \mu\text{m}$ long with the diameter about 128 nm. (B)-(E) Third harmonics optical amplitude images of the InAs TSL nanowire at 950 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} and 1510 cm^{-1} .

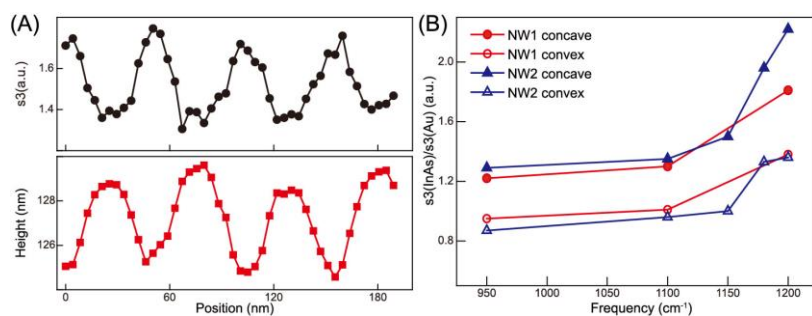


图 4.7 (A) 1200 cm^{-1} 频率下凹陷和凸起界面的近场散射强度，凹陷界面比凸起界面散射信号更强。(B) 两根纳米线归一化的红外光谱。两根纳米线均在各个频率下凹陷处光散射信号比突起处更强。

Figure 4.7 (A) The optical amplitude and topography curves at 1200 cm^{-1} . Concave boundaries show stronger optical signal than convex boundaries. (B) IR spectra obtained from optical amplitude images at different laser frequencies of two TSL nanowires. Optical amplitude signals are stronger for concave boundaries compared to convex boundaries.

我们还发现凹陷孪晶界面的近场强度大于凸起孪晶界面的近场强度，如图 4.7A 所示，在 1200 cm^{-1} 频率下，凹陷界面的近场散射强度大于凸起界面。这一现象在其他频率下也存在，图 4.7B 是两根纳米线在 $950 - 1200\text{ cm}^{-1}$ 下用金衬底做归一化处理的近场强度谱，可以看到与凹陷界面相比，凸起界面的光谱强度更弱。我们将凹陷界面处较强的光散射归结于形貌的影响，尽管凸起界面处存在“尖端效应”，但是凹陷界面与探针相互作用区域更大，因此凹陷处电场增强效应更强，实验上表现为更强的近场散射强度(107)。

4.3.4 砷化铟孪晶超晶格纳米线的近场红外光谱

由于配备的量子级联中红外激光器不能发射 $1200 - 1500\text{ cm}^{-1}$ 频段的激光，因此不能研究此频段内 TSL 纳米线的近场响应。此外，一次近场成像测试的时间为 11 分钟，若想从近场成像中提取如图 4.7B 的近场光谱则需要在很小的频率间隔下进行多次扫描成像，这样不仅耗时而且存在损坏样品的风险。为了解决近场成像的以上两个问题，我们使用第 3 章介绍的自主搭建的调谐宽带差频中红外光源进行近场红外光谱即 Nano-FTIR 实验。实验上 Nano-FTIR 光谱分辨率为 6.25 cm^{-1} ，中红外探针的输出频段为 $1050 - 1350\text{ cm}^{-1}$ ，采集一幅光谱的时间是 15 秒。

实验上我们取 10 条光谱的平均值（耗时 2.5 分钟）便可得到一条高信噪比的谱图，这大大提高了实验效率。

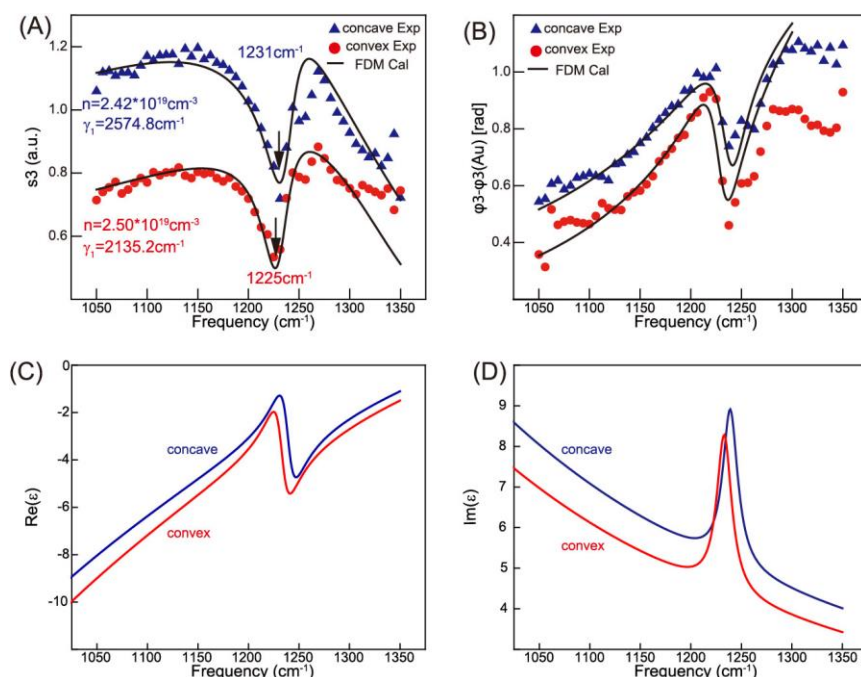


图 4.8 砷化铟 TSL 纳米线的 Nano-FTIR 结果。 (A) 用金做归一化处理的凹陷界面和凸起界面的近场红外强度光谱和拟合结果。凹陷界面相对凸起界面相的光学响应更强，黑色箭头指示的光谱“凹谷”中心频率对于凹面为 1231 cm^{-1} ，对于凸面为 1225 cm^{-1} 。 (B) 用金做归一化处理的凹陷界面和凸起界面的近场相位光谱和拟合结果。 (C) 孪晶界面介电系数实部。 (D) 孪晶界面介电系数虚部。

Figure 4.8 Nano-FTIR results of InAs TSL nanowire. (A) Optical amplitude spectra and fitting results of the concave and convex. The optical response is stronger for the concave compared to convex, the spectral valley indicated by the black arrow is 1231 cm^{-1} for concave and 1225 cm^{-1} for convex. (B) Optical phase spectra of concave and convex. Drastic phase changing occurs accompanying with reduced optical amplitude. (C) Real part of the dielectric constant of twin boundaries. (D) Imaginary part of the dielectric constant of twin boundaries.

4.3.4.1 近场光谱和数据拟合

图 4.8A 是砷化铟 TSL 纳米线中单个凹陷和凸起孪晶界面的近场红外强度光谱，其中凹陷和凸起界面近场强度最大值均位于 1175 cm^{-1} 频率附近，此外凸起界面的近场强度信号与凹陷处相比较弱。孪晶界面 Nano-FTIR 结果在 $1050 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ 频率区域的结果与图 4.7B 的单色光近场成像结果一致。出乎意料的是，在图 4.8A-B 中的近场强度和相位谱中出现了尖锐的光谱凹谷，光谱凹陷的中心频

率分别为 1231 cm^{-1} (凹陷界面) 和 1225 cm^{-1} (凸起界面)。为了解释光谱凹谷并提取 TSL 纳米线的自由电子浓度和迁移率, 我们使用第 2 章介绍的单极子模型来拟合近场光谱。砷化铟 TSL 纳米线的介电函数用 Drude-Lorentz 模型描述:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} \left[1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_1 \omega} + \left(\frac{f}{\omega_a^2 - \omega^2 - i\gamma_2 \omega} \right) \right] \dots\dots\dots (4.1)$$

公式 (4.1) 括号中 $\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_1 \omega}$ 为 Drude 项, 用来描述自由电子的集团振荡即等离子体响应 (图 4.8A-B 中的光谱包络) (30-34), $\frac{f}{\omega_a^2 - \omega^2 - i\gamma_2 \omega}$ 为 Lorentz 项是额外引入的谐振子用来描述孪晶纳米线尖锐的光谱凹陷, $\varepsilon_{\infty} = 12.3$ 是砷化铟的高频介电系数(108), ω_p 为自由电荷集团振荡的等离子体频率:

$$\omega_p = 2\pi\nu_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m^*(n)\varepsilon_{\infty}}} \dots\dots\dots (4.2)$$

$m^*(n)$ 为电子有效质量与载流子密度 n 有关(109):

$$m^*(n) = \hbar^2 k / (\partial E / \partial k) \dots\dots\dots (4.3)$$

将费米能级 E_F 和费米波矢 k_F 带入公式 (4.3) 便可求得电子有效质量, 根据 $k \cdot p$ 微扰论得到的砷化铟导带能量是:

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} + \frac{E_g}{2} \left[\left(1 + \frac{8P^2 \hbar^2 k^2}{3m_e E_g^2} \right)^{1/2} - 1 \right] \dots\dots\dots (4.4)$$

其中 $E_g = 0.354\text{ eV}$ 是导带价带间的带隙, $P^2 = 11.9\text{ eV}$ 是联系导带和价带的动量矩阵元, m_e 是电子质量, 将 $k_F^3 = 3\pi^2 n$ 带入公式 (4.4), 则公式 (4.3) 可写为:

$$m^*(n) = m_e \times \left[1 + \frac{4P^2}{3E_g} \left(1 + \frac{8P^2 \hbar^2 (3\pi^2 n)^2}{3m_e E_g^2} \right)^{-1/2} \right]^{-1} \dots\dots\dots (4.5)$$

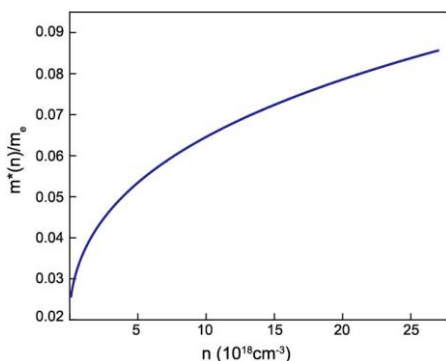


图 4.9 砷化铟自由电子有效质量随掺杂浓度的变化。

Figure 4.9 Effective mass of free electrons in indium arsenide at different doping concentrations.

图 4.8A-B 中的黑色实线是将公式 (4.1) - (4.5) 带入单极子模型的计算结果, 对于凹陷孪晶界面 $m^* = 0.0830m_e$, $n = 2.42 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $\gamma_1 = 2574.8 \text{ cm}^{-1}$, 对于凸起孪晶界面 $m^* = 0.0837m_e$, $n = 2.50 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $\gamma_1 = 2135.2 \text{ cm}^{-1}$ 。根据公式 (4.2) 计算得到的 ω_p 与之前报道的利用同一批次砷化铟纳米线的表面等离子体激元色散关系得到的结果一致(35), 这再次证明了单极子模型重构介电系数的准确性。Lorentz 项参数在凹陷界面处为 $\omega_a/2\pi = 1231 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma_2 = 113 \text{ cm}^{-1}$, 凸起界面处为 $\omega_a/2\pi = 1226.5 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma_2 = 113 \text{ cm}^{-1}$ 。可以看到通过引入 Lorentz 项, 图 4.8 的计算结果与实验数据符合很好。

4.3.4.2 自由载流子响应的分析

下面分别分析孪晶纳米线节点系数中的 Drude 项和 Lorentz 项, 首先是对 Drude 项即自由电子响应的分析。计算结果表明砷化铟是 n 型掺杂且掺杂浓度很高为 $2.4 - 2.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 这是由于在对公式 (4.1) 的拟合中, 决定图 4.8A 光谱包络峰值的频率位置是 $\omega_p(n)$, 如果将电子有效质量设置为未掺杂的有效质量 $m^* = 0.023m_e$, 则计算得到的掺杂浓度为 $6 - 7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 与之前根据砷化铟纳米线表面等离子体激元色散关系得到的掺杂浓度完全一致(35)。纳米线 n 型掺杂源于纳米线表面的电荷积累层(110), EDX 测试表明孪晶纳米线表面铟元素含量较多, 此外孪晶纳米线表面是 {111}A/B 极性面, 表面的铟吸附和 {111} 面的原子重构产

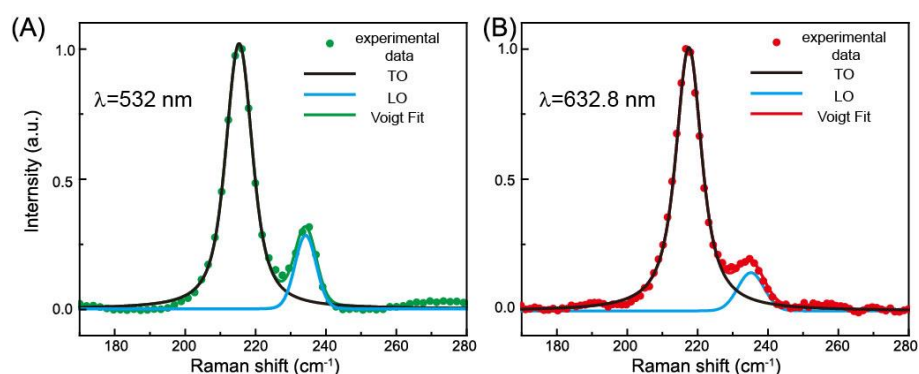


图 4.10 砷化铟 TSL 纳米线拉曼光谱图。TO 模式的强度用于对光谱做归一化处理。散点是实验数据, 实线是使用 Voigt 线型拟合的结果。(A) 波长 532 nm 激光激发下的拉曼光谱。(B) 波长 632.8 nm 激光激发下的拉曼光谱。

Figure 4.10 Raman spectra of InAs TSL nanowires. The intensity of the TO mode is used to normalize the data. Dots are experimental data, and solid line are fitting results using Voigt profile. (A) Raman spectrum excited by $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$ laser. (B) Raman spectrum excited by $\lambda_0 = 632.8 \text{ nm}$ laser.

成类似受主的表面态 (Donor-like surface states) 并在表面形成一层厚度小于 10 nm 且电子浓度极高的空间电荷层。s-SNOM 探测的是样品表面的信息, 因此近场光谱中的等离激元响应源于这层电子密度极高的空间电荷层。

空间电荷区的存在可由拉曼光谱确认, 对于 III-V 半导体而言, 载流子通过与 LO 声子耦合来影响 LO 模式的拉曼信号 (LO-plasmon-phonon-coupling, LPPC) (111)。我们使用 Renishaw 公司的 inVia 显微拉曼谱仪测试单根纳米线背向散射的拉曼信号。为了避免共振拉曼效应对拉曼强度的影响 (对于砷化铟而言共振激光波长为 482.5 nm), 我们选择波长 532 nm 和 632.8 nm 激光来激发拉曼散射。我们设置激光功率密度为 $0.5 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ 以避免热效应的影响, 激光偏振方向与纳米线长轴方向平行以利用纳米线的“天线效应”来增强拉曼信号。由于等离激元不会影响 TO 模式, 因此我们使用 TO 模式对数据进行归一化处理。从图 4.10A-B 可以看出在波长 532 nm 激光激发下, TSL 纳米线的 TO 模式的峰位在 215.4 cm^{-1} , LO 模式的峰位在 234.71 cm^{-1} ; 波长 632.8 nm 激光激发下, TO 模式的峰位在 217.18 cm^{-1} , LO 模式的峰位在 234.39 cm^{-1} 。此外 LO 和 TO 的强度比值 I_{LO}/I_{TO} 在 532 nm 激发下为 0.294, 在 632.8 nm 激发下为 0.137。从图 4.10B 还可以看到在 632.8 nm 激发下 LO 模式在低波数端存在一个非对称肩膀, 这是由于纳米线的 LO 信号源于表面电荷的空间电荷区, 而 TO 信号源于激光可穿透的区域, 因此归一化的散射强度 I_{LO} 可写为(112):

$$I_{LO} = I_{0,LO} [1 - \exp(-2d_{sp}/d)] \dots \dots \dots (4.6)$$

$I_{0,LO}$ 是低掺杂样品的 LO 强度, d_{sp} 是表面电荷积累层厚度, d 是激光穿透深度 (对于 532 nm 激光 $d = 19.6 \text{ nm}$, 对于 632.8 nm 激光 $d = 41.4 \text{ nm}$)。根据公式 (4.6) 激光穿透深度越大, LO 强度越小, 因此 632.8 nm 激光激发下 LO 的强度较小。此外, 632.8 nm 激光可穿透表面电荷层进入纳米线内部并激发比 LO 频率更低的 L-模式, 这导致 LO 模式在低频段的非对称线型。总之通过拉曼光谱, 我们验证了近场光谱得到的 TSL 纳米线高度掺杂的结论。

4.3.4.3 近场光谱凹谷的分析

接下来是对近场光谱中的 Lorentz 项的分析。介电系数中的 Lorentz 项对应材料中的光吸收通道。对于砷化铟 TSL 纳米线, 光吸收的可能来源是: (1) 价带-导带跃迁; (2) 表面氧化物和污染物的光吸收; (3) 孪晶超晶格结构引入的子

带间跃迁。首先分析价带-导带跃迁的合理性，对于砷化铟而言掺杂会改变价带-导带光吸收带隙，其中主要影响因素有两点：

1、Burstein-Moss shift: 随着掺杂浓度的升高，导带底的电子态被逐渐占据。由于电子是费米子，泡利不相容原理导致价带电子不能跃迁到导带底，只能向更高能量态跃迁即光学吸收向高频移动(113)。

2、Band-gap narrowing: 在高掺杂半导体中，由于自由电子间的交换相互作用和库仑相互作用以及电子和杂质之间散射导致的能带重整会提高价带顶的能量并降低导带底的能量，从而减小价带-导带带隙(114)。

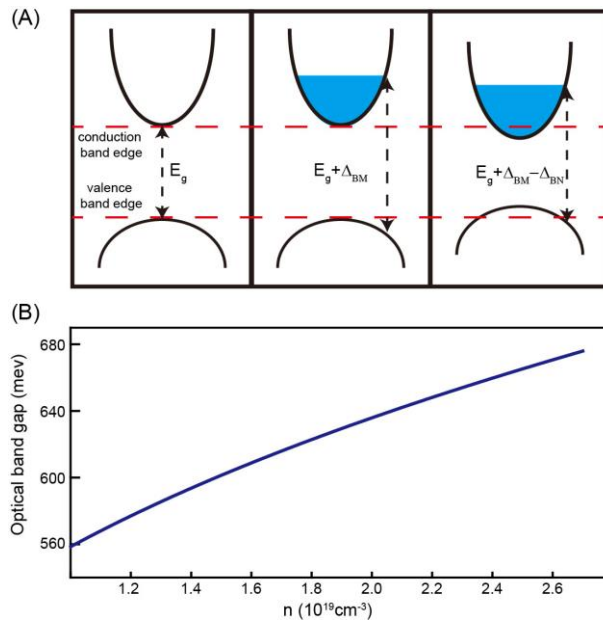


图 4.11 掺杂导致的带隙变化。(A) 重掺杂下半导体带隙变化示意图，导带底能占据导致带隙变大，能带重整导致带隙缩小。(B) 不同自由电子浓度下砷化铟的光学带隙。

Figure 4.11 Doping induced optical band gap change. (A) Schematic of highly doped semiconductor’s band gap change. The Burstein-Moss shift induces increase of the optical band gap. The band gap narrowing induces reduction of the band gap. (B) Optical band gap of InAs at different electron concentrations.

如图 4.11A 所示，重掺杂半导体的光吸收带隙是上述两种效应的竞争结果。因此，价带-导带光吸收带边的光子能量为：

$$\hbar\omega = E_g + \Delta_{BM} - \Delta_{BN} \dots\dots\dots (4.7)$$

公式 (4.7) 中 Δ_{BM} 是 Burstein-Moss shift 导致的吸收带边能量增加：

$$\Delta_{BM} = E_{Fc} + \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_H^*} \dots\dots\dots (4.8)$$

上式中 E_{Fc} 是导带的费米能量, m_H^* 是价带中重空穴的有效质量。公式 (4.7) 中 Δ_{BN} 是能带重整导致的带隙减小, 砷化铟 Δ_{BN} 的经验公式为(114):

$$\Delta_{BN} = 14 \cdot 10^{-19} \cdot n^{1/3} + 1.97 \cdot 10^{-7} \cdot n^{1/4} + 57.9 \cdot 10^{-12} \cdot n^{1/2} \dots (4.9)$$

图 4.11B 是根据公式 (4.7) - (4.9) 计算得到的不同电子浓度下砷化铟的光吸收带隙, 可以看到光吸收带隙随着电子浓度的增大而增大。孪晶纳米线电子浓度 $n = 2.4 - 2.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 则 $\hbar\omega = 660 - 665 \text{ meV}$, 而图 4.8A 中光谱凹谷位置为 152.5 meV , 因此我们可以排除价带-导带跃迁。

接下来是分析砷化铟表面氧化物的吸收, 由于 s-SNOM 测试是在大气环境下, 因此 InAs 表面会形成一层厚度小于 10 nm 的氧化层, InAs 的天然氧化物有 In_2O_3 、 As_2O_3 、 As_2O_5 。在我们测试的波段内, 只有 As_2O_3 在 1073.3 cm^{-1} 存在吸收。为了进一步排除氧化物和污染物的吸收, 我们研究了与 TSL 纳米线载流子浓度接近的闪锌矿结构 (ZB) 砷化铟纳米线和带状体材料的近场红外光谱。

图 4.12 是砷化铟 ZB 纳米线和带状体材料的拉曼光谱, 与 TSL 纳米线的拉曼结果类似, 由于表面电荷层的存在, 在波长 632.8 nm 激光激发下, 砷化铟 ZB 纳米线和体材料的 LO 强度较低且在 LO 模式低频段出现非对称线型。此外 ZB 纳米线的拉曼线宽较宽, 在波长 532 nm 激光激发下, ZB 纳米线 TO 和 LO 的线宽分别为 12.0 cm^{-1} 和 7.3 cm^{-1} , 体材料 TO 和 LO 的线宽分别为 8.7 cm^{-1} 和 6.0 cm^{-1} , TSL 纳米 TO 和 LO 的线宽分别为 8.4 cm^{-1} 和 6.3 cm^{-1} , ZB 纳米线拉曼较宽的

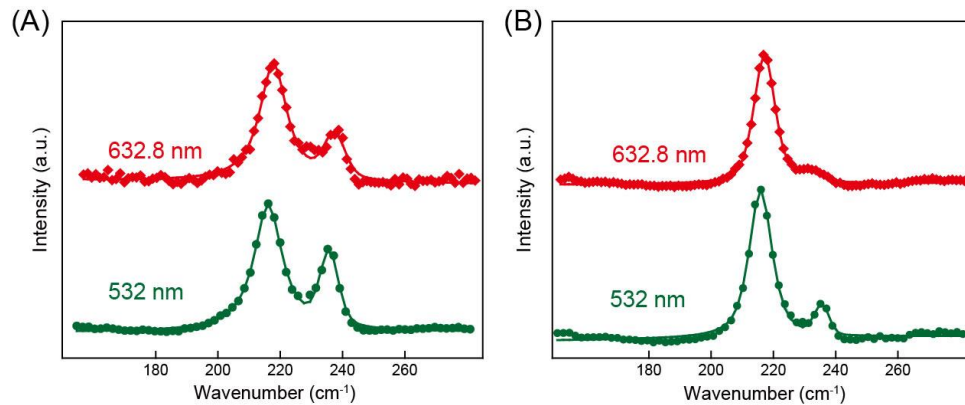


图 4.12 (A) 砷化铟 ZB 纳米线的拉曼光谱。(B) 砷化铟体材料的拉曼光谱。

Figure 4.12 (A) Raman spectrum of an InAs ZB nanowire. (B) Raman spectrum of an InAs ZB ribbon.

线宽是由纳米线中随机分布的缺陷导致的, 而 TSL 纳米线中孪晶的分布是受控

生长的，缺陷密度较低因此拉曼线宽较窄，这证明了 TSL 纳米线比 ZB 纳米线的晶体质量更好。

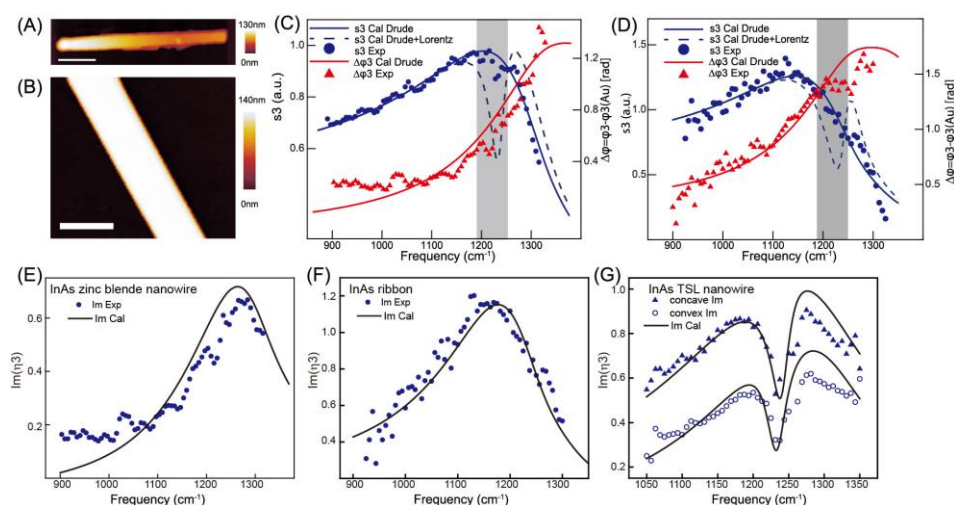


图 4.13 砷化镓闪锌矿结构纳米线和体材料的近场红外光谱。(A)-(B) 砷化镓 ZB 纳米线和带状体材料的形貌图像，比例尺均为 500 nm。(C)-(D) 砷化镓 ZB 纳米线和带状体材料的近场光学强度和相位光谱。阴影区域是砷化镓 TSL 纳米线的光谱凹陷区域。散点是实验数据，实线是使用 Drude 模型计算的结果。虚线是使用 Drude-Lorentz 模型计算的结果（凹陷孪晶界面的 Lorentz 参数）。(E)-(G) 砷化镓 ZB 纳米线、体材料、TSL 纳米线的近场吸收谱。

Figure 4.13 Nano-FTIR results of InAs ZB nanowire and ribbon. (A)-(B) Topography images of an InAs ZB nanowire and a ribbon, scale bars are 500 nm. (C)-(D) Optical amplitude and phase spectra of the InAs ZB nanowire and the InAs ZB ribbon. Shadow areas are the spectral valley regions of the InAs TSL nanowire. Solid lines are calculated results using Drude model. Dashed lines are calculated results using Drude-Lorentz model, Lorentz parameters of the concave twin boundary is used. (E)-(G) Near-field absorption spectra of the InAs ZB nanowire, ZB ribbon and TSL nanowire.

图 4.13A 是无周期性孪晶结构的砷化镓 ZB 纳米线的形貌图，其长度约为 2.4 μm 直径约为 100 nm。图 4.13B 是长 10 μm 、宽 500 nm、高 140 nm 的长条形砷化镓体材料的形貌图。图 4.13C 是利用金衬底做归一化处理后的砷化镓 ZB 纳米线近场强度和相位光谱，阴影区域为 TSL 纳米线的光谱凹陷区域。可以看到图 4.13C 中 ZB 纳米线的近场红外光谱没有出现光谱凹陷，仅用公式 (4.1) 的 Drude 项便可很好的描述 ZB 纳米线的介电系数，拟合得到的 ZB 纳米线的电子浓度为 $2.37 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。图 4.13D 是带状体材料的近场强度和相位光谱。与 ZB 纳米线结

果类似，砷化铟体材料光谱只有等离激元响应，拟合得到体材料的电子浓度为 $1.92 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。图 4.13E-G 是三种砷化铟样品的近场红外吸收谱，三张光谱中宽的光谱包络是等离激元吸收，只有图 4.13G 孪晶超晶格纳米线的吸收谱在 1230 cm^{-1} 附近存在光谱凹陷。因此通过对砷化铟 ZB 结构纳米线和体材料的对比实验，我们排除了表面污染物或天然氧化物的对 TSL 光谱凹谷的贡献，确定了 TSL 纳米线的光谱凹谷是由孪晶超晶格结构引入的。

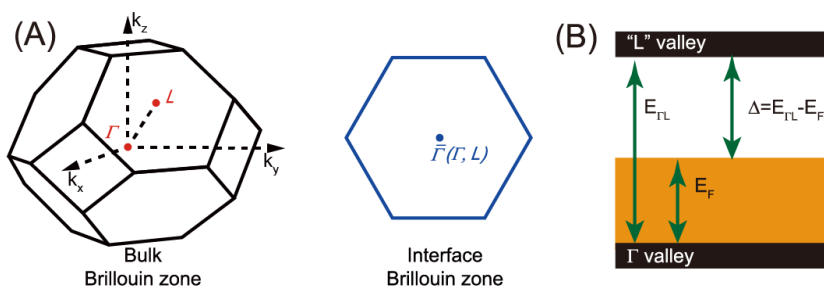


图 4.14 (A) 在 TSL 纳米线中，孪生边界处 L 点到 Γ 点的投影示意图。(B) InAs TSL 纳米线中 Γ -“ L ”跃迁的示意图。

Figure 4.14 (A) Schematic of the projection of L point to Γ point at twin boundaries in TSL nanowires. (B) Schematic of Γ -“ L ” transition in the InAs TSL nanowire.

我们把 TSL 纳米线介电系数表达式中的 Lorentz 项归结于周期性孪晶结构的子带间跃迁。与异质结超晶格中量子局域引起的子带结构不同(95, 97, 115, 116), TSL 中的子带是由孪晶界面处电子波函数的周期性散射引起的。孪晶界面两侧的原子堆叠相对[111]方向旋转了 180° ，孪晶两侧原子堆叠的实空间旋转同样适用于 k 空间的布里渊区旋转。由于第一布里渊区相对(111)面不是镜像对称的，孪晶两侧电子波函数的面内分量和沿[111]方向的色散是不一致的，对于电子波函数的传播而言，孪晶界面相当于两种不同材料的连接，因此对称失配的电子波函数在孪晶界面处引起大的谷间电子散射。TSL 结构中电子的周期性散射将产生明显的能带子带结构。同时体态布里渊区的 Γ 点和沿[111]和 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 方向的 L 点会投影到孪晶界面布里渊区的 Γ 点 (图 4.14A)，因此孪晶界面处 Γ 附近的 L -like 和 Γ -Like 能带子带的存在会在 TSL 纳米线中引入中红外跃迁通道(104, 105)。我们计算了孪晶界面处 L 谷底和费米能的能量间隔 Δ 。InAs 的 Γ 和 L 谷边缘之间的能量间隔 $E_{\Gamma L}$ 为 730 meV (108)。由于 TSL 纳米线是重掺杂的，根据公式 (4.4) 计算得

到凹陷孛晶界面处费米能量 $E_F = 572.5 \text{ meV}$ ，则 $\Delta = E_{\Gamma L} - E_F = 157.5 \text{ meV}$ ，换算成波数为 1269.9 cm^{-1} 与图 4.8A-B 中 1230 cm^{-1} 附近的光谱凹陷位置接近。因此，我们将 TSL 纳米线的光谱凹谷归因于孛晶界面处 L -like 和 Γ -Like 子带间的电子跃迁（图 4.14B）。我们还注意到图 4.8A-B 中凹陷和凸起界面光谱凹谷的线宽很窄为 113 cm^{-1} ，室温下类似的窄线宽同样存在于 InAs 量子点的 s - d 子带间跃迁 (115)。

4.3.5 砷化铟孛晶超晶格纳米线的近场泵浦探测

最后，我们利用图 4.15A 所示的近场泵浦-探测技术研究砷化铟 TSL 纳米线中光致载流子对中红外跃迁的影响。泵浦光的脉冲宽度小于 100 fs ，输出光谱为 $1520 - 1600 \text{ nm}$ 对应光子能量范围是 $775 - 816 \text{ meV}$ 。对于电子浓度 $n = 2.4 - 2.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ，根据公式 (4.7) - (4.9) 计算得到砷化铟的光学带隙为 $660 - 665 \text{ meV}$ ，泵浦光光子能量大于砷化铟光学带隙因此可以激发价带-导带电子跃迁。

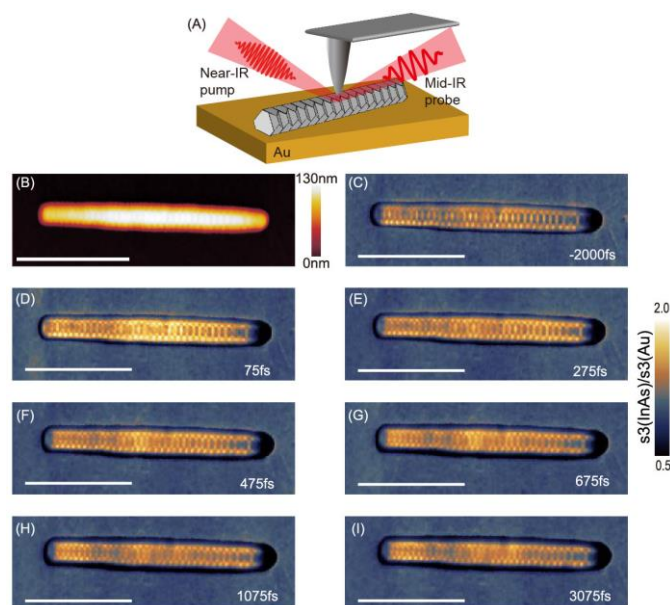


图 4.15 砷化铟 TSL 纳米线的瞬态近场成像。 标尺均为 $1 \mu\text{m}$ 。(A) 近场泵浦-探测实验配置示意图。(B) 砷化铟 TSL 纳米线的形貌图，纳米线直径约为 130 nm 。(C)-(I) TSL 纳米线在不同时间延时下的 3 阶近场成像图，探测光为 $900 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ 的中红外白光。

Figure 4.15 Transient near-field imaging of an InAs TSL nanowire. Scale bars are $1 \mu\text{m}$. (B) Topography of the TSL nanowire. (C)-(I) Third harmonics optical amplitude images at different pump-probe delay time (The frequency region of the probe is $900 - 1300 \text{ cm}^{-1}$).

图 4.15C-I 是泵浦光功率为 8 mW 激发在不同时间延时 (τ) 用金衬底做归一化处理 3 阶瞬态近场光学强度图 (探测光为频率 900 - 1300 cm^{-1} 的中红外白光)。可以看到在 $\tau = 75$ fs 时, 纳米线的散射强度存在 10% 的提高。但是散射信号提高的持续时间很短, 在 $\tau = 275$ fs 时纳米线的近场图像明显变暗了。图 4.16A 是砷化铟 TSL 纳米线孪晶界面和金衬底 3 阶近场散射强度变化幅度的动力学演化过程, 可以看到金衬底的近场散射没有变化, 而砷化铟孪晶界面在 $\tau = 0 - 75$ fs 近

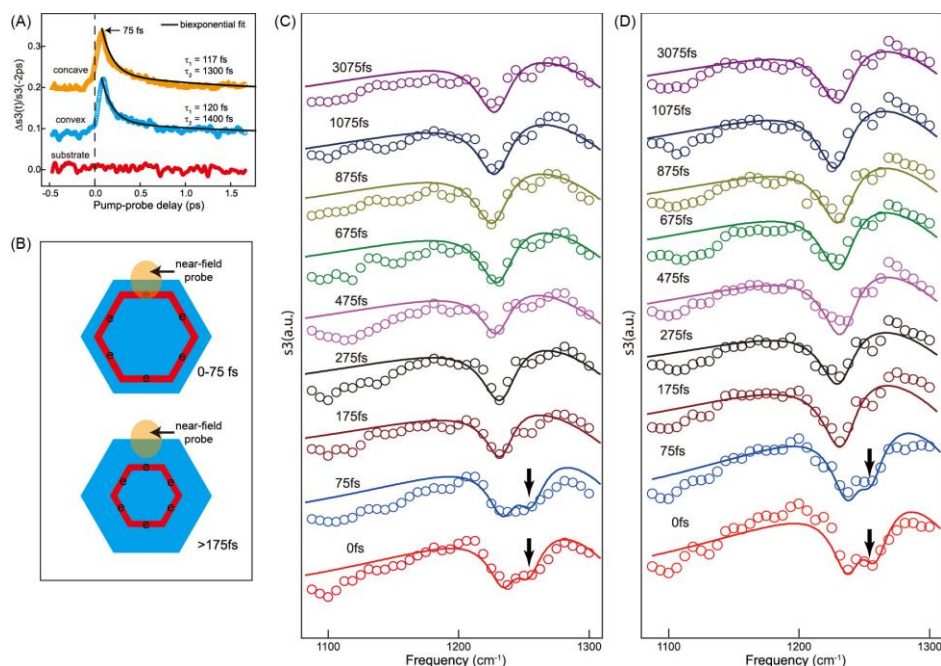


图 4.16 砷化铟 TSL 纳米线孪晶界面的瞬态近场光谱。(A) 凹陷界面 (橙色), 凸起界面 (蓝色) 和金衬底近场散射强度的动力学演化过程。(B) TSL 纳米线光激发电子 (红色) 迁移示意图, 在 $\tau = 0 - 75$ fs 光致电子在样品表面, 在 $\tau > 175$ fs 之后光致电子迁移到材料内部。(C)-(D) 凹陷和凸起孪晶界面的瞬态近场强度谱, 散点是实验数据, 实线是拟合结果。0 和 75 fs 下黑色箭头所指是光致电子在 1255 cm^{-1} 引入的光吸收通道。

Figure 4.16. Transient nano-FTIR results of an InAs TSL nanowire. (A) Pump-probe intensity scans measured at the concave and convex of the InAs TSL nanowire and the Au substrate. The rise time of the sharp peak is about 150 fs. (B) Schematic of photoinduced electrons' transportation, photoinduced electrons (red area) exist at the sample surface from $\tau = 0$ to 75 fs and move into the inner region after $\tau > 175$ fs. (C)-(D) Optical amplitude spectra of the concave and convex boundary at different pump-probe delay time. Symbols are experimental data. Solid lines are calculated results. Black arrows indicate the photoinduced electrons absorption channel at around 1255 cm^{-1} at $\tau = 0$ fs and 75 fs.

场散射度急剧提升并在 75 fs 达到最大。对图 4.16A 中的弛豫过程进行双指数拟合可以得到两个不同时间尺度的衰减过程, 时间常数约为 120 fs 的快过程是由光致电子从纳米线的表面向内部区域移动造成的(图 4.16B), 特征时间约为 1.4 ps 的慢过程通常归因于载流子被表面缺陷态捕获(58)。图 4.16C-D 是在不同泵浦探测延时下 TSL 纳米线凹陷界面和凸起界面的瞬态近场强度光谱。我们同样使用 Durde-Lorentz 模型描述材料的介电系数, 对于 $\tau=0-3$ ps 的等离激元响应, 拟合得到电子浓度为 $2.40 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 这是由于 TSL 纳米线的初始掺杂浓度很高, 光致载流子对总电子浓度的改变很小, 因此 $\tau=0-75$ fs 内的光致电子注入并未引起等离激元共振频率的明显变化(58, 62), 而 $\tau=0-75$ fs 内近场散射强度由于近场探测区域内与探针相互作用电子数目的增加而变大(图 4.16A)。图 4.16C-D 还清楚地显示了在 $\tau=0$ fs 和 75 fs 处的凹陷和凸起界面均存在两个光谱凹谷, 频率较低的光谱凹谷(低频凹谷)在 1230 cm^{-1} 附近, 频率较高光谱凹谷(高频凹谷)在 1255 cm^{-1} 附近。而图 4.16C-D 中 $\tau \geq 175$ fs 的光谱与图 4.8 中的静态近场光谱一致只含有低频凹谷。至于高频凹谷, 我们将其归因于光致电子的贡献(58, 117)。如图 4.16B 所示, 在光致电子注入的过程中 ($\tau=0-75$ fs), 光致电子存在于 TSL 纳米线的表面即近场探测区域(图 4.16B 橙色区域)。当 $\tau \geq 120$ fs 时, 光致电子完全移动到 TSL 纳米线的内部区域(离开近场探测区域)。图 4.16C-D 中高频凹谷的动力学演化时间尺度与图 4.16A 中热电子输运的时间尺度一致, 即高频凹谷仅当光致电子位于样品表面时存在。当 $\tau \geq 175$ fs 即光致电子输运到样品内部时高频凹谷消失。因此图 4.16C-D 中 $\tau=0$ fs 和 75 fs 时箭头所指的高频凹谷是由光致电子造成的。

4.4 本章小结

在本章中，我们利用自主搭建的 Nano-FTIR 首次观测到砷化铟孪晶超晶格纳米线单个孪晶界面处的子带间中红外跃迁，我们还测定了纳米线的载流子浓度并利用单极子模型重构了纳米线的介电系数。通过近场红外泵浦探测实验，我们观测到了孪晶超晶格纳米线光致电子的输运过程和子带间跃迁的超快动力学演化。我们发现 Γ -like 和 L -like 的子带间跃迁不受泵浦光影响，而且光致电子会在砷化铟 TSL 纳米线中引入一个额外的光吸收通道。孪晶超晶格与传统异质结超晶格的空间结构相似性暗示着孪生超晶格结构中也可能存在级联效应，这意味着具有光滑界面和无需晶格匹配的孪晶超晶格纳米线在制作高性能低成本的半导体中红外器件有巨大潜力。然而现阶段的研究仅是对孪晶超晶格纳米线子带间跃迁的初步探索，接下来还需要对孪晶超晶格纳米线做更深入的研究。例如，通过电调控改变纳米线的费米能级，研究子带间跃迁的频率、强度与掺杂浓度的关系；选择不同孪晶周期的纳米线，研究孪晶周期改变对子带间跃迁的调控；计算孪晶纳米线的能带结构和跃迁矩阵元，在理论上完善子带间跃迁的图像。

第 5 章 二硒化锡二维材料中红外光波导研究

5.1 背景介绍

波长范围在 2.5 - 25 μm 的中红外光可以激发气相、液相和固相中有机和无机分子特定的振动和转动跃迁(118-121)。因此,利用分子在中红外频段敏感的特异响应可以发展高灵敏度的生化分析光学传感器。尽管中红外频段对待测物质具有适用性广和特异性指认的优点,但自由空间光路较大的尺寸将大多数中红外光谱仪局限在实验室光学平台上(图 5.1A)。借鉴紫外到近红外光频段光学传感器的小型化和芯片化思路,集成在芯片上的中红外系统可以将中红外探测技术从实验室带入到过程控制、环境监测等实地监测领域。如图 5.1B 所示集成的中红外

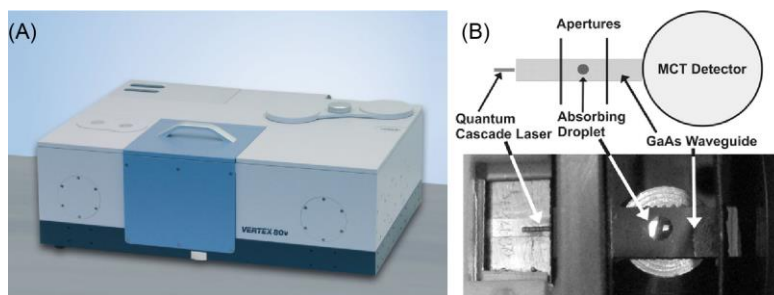


图 5.1 实验室红外系统和集成红外系统。 (A) Bruker 公司的傅立叶变换红外谱仪。(B) 量子级联激光器与砷化镓波导芯片组合的集成中红外系统,图中液滴体积为 0.5 μL 直径为 3 mm。摘自文献(122)

Figure 5.1 Laboratory infrared system and integrated infrared system. (A) VERTEX 80 FTIR spectrometer of Bruker. (B) Integrated MIR sensing system with a quantum cascade laser and a GaAs waveguide chip. The droplet volume is 0.5 μL and the diameter is 3 mm. Ref 122

系统包含三个主要组成部分(122): (1) 中红外光源: 量子级联激光器和带间级联激光器由于其紧凑的尺寸、高输出功率、长寿命和稳定性等优点是构建集成中红外系统的一类最先进光源; (2) 中红外探测器: 量子级联探测器可以克服大多数半导体中红外探测器对配套电制冷或液氮制冷设备的需求从而缩小探测器的尺寸; (3) 引导中红外光与待测样品相互作用的中红外传感器: 中红外波导芯片的集成原理基于衰减全反射光谱(即隐失场吸收光谱), 作为光密介质的光波导与光疏介质的临近环境的全反射临界角为 $\theta_c = \arcsin(n_c/n_{wg})$, 其中 n_c 是

环境折射率, n_{wg} 是波导折射率。全反射发生时, 波导中的光场泄露到环境中(隐失场)其电场强度沿垂直波导表面方向呈指数衰减, 隐失场的穿透深度 d_p 为(123):

$$d_p = \frac{2}{2\pi\sqrt{n_{wg}^2\sin^2\theta - n_c^2}} \dots\dots\dots (5.1)$$

当待分析样品位于波导表面隐失场的范围内且波导中传播光的频率与分子的共振吸收峰重合时会引起待分析样品对隐失场的吸收并导致波导模式的衰减, 根据伪 Beer-Lambert 定律可以定量检测分析物的成分和浓度(124):

$$A = (\epsilon cl)r = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \dots\dots\dots (5.2)$$

其中 I_0 是初始光强度, I 是待分析样品吸收后的光强, ϵ 是待分析样品吸收率, c 是待分析样品浓度, l 是波导表面隐失场与待分析样品相互作用的路径长度, r 是与波导相关的隐失场参数。一般而言, 通过提高光场的强度和增加路径长度可以提高系统的信噪比和灵敏度。然而, 传统的中红外波导的厚度远大于激光波长, 如图 5.2A 所示, 此时波导模式的传播遵循几何光学, 因此全反射仅发生波导表面沿传播方向的几个分立位置。当波导厚度减小, 全反射的次数将增多, 则分析物的光吸收增强(图 5.2B)。进一步减小波导厚度到光波长量级, 则波导中的光传播需用波动光学描述, 隐失场存在于波导的全表面(图 5.2C), 这将大大提高光与物质相互作用的区域并实现对分析物的痕量分析。

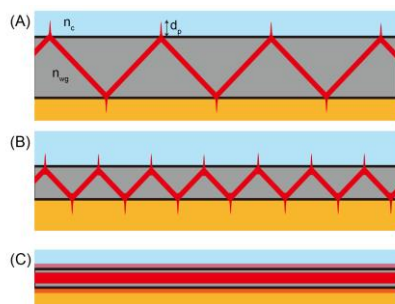


图 5.2 结合中红外波导的衰减全反射光谱示意图。(A) 光在层间界面全反射并在波导中沿“之”字形路径传播。(B) 减小波导厚度全反射次数增多。(C) 进一步减小波导厚度到波长量级, 波导模式用波动光学描述, 隐失场连续的分布在波导全表面。

Figure 5.2 Schematic of ATR spectroscopy. (A) Light propagates via total internal reflections and travels in a waveguide along a zig-zag path. (B) The counts of total reflections increase with decreasing of waveguide's thickness. (C) The light propagation is described by Maxwell's equations when the waveguide's thickness is comparable to the wavelength. The evanescent field is continuously distributed along the entire surface.

表 5-1 常见的中红外波导材料和传输波长范围。

Table 5-1 Mid-infrared waveguide materials and transmission wavelength ranges.

波导类型	材料	使用波段
晶体	ZnSe	0.6 - 20 μm
	ZnS	0.4 - 14 μm
	Ge	2 - 17 μm
	Si	1.2 - 10 μm , 50 - 100 μm
薄片	GaAs/AlGaAs	1 - 15 μm
	Diamond	0.3 - 2.5 μm , 7 - 100 μm
	Mercury-Cadmium-Telluride	0.8 - 25 μm
光纤	Chalcogenides	2 - 11 μm
	Tellurium halides	3 - 13 μm
	Silver halides	4 - 18 μm

但是集成的中红外传感器芯片化还存在一些问题。中红外传感器芯片要求传播的波导模式与激光频率匹配,因此用于制作中红外波导芯片的材料必须在中红外频段透明,这限制了可用作的材料种类。表 5-1 列举了一些可用的中红外波导材料如硅、锗、金刚石等(125-128)。通过微纳加工手段制造的波导芯片不可避免会引入表面粗糙,随之而来的表面散射是中红外波导最主要的内部损耗,这限制了中红外波导芯片性能的提高。二维材料可以克服传统波导的表面散射损耗:二维材料是天然的薄片结构,其表面具有原子级的平整度,因此可用于制作低表面损耗的中红外波导芯片。下面将介绍利用 s-SNOM 对二硒化锡的中红外波导模式进行实空间成像,并通过改变材料厚度对中红外波导的强度和波长进行有效的调控。

5.2 二硒化锡简介

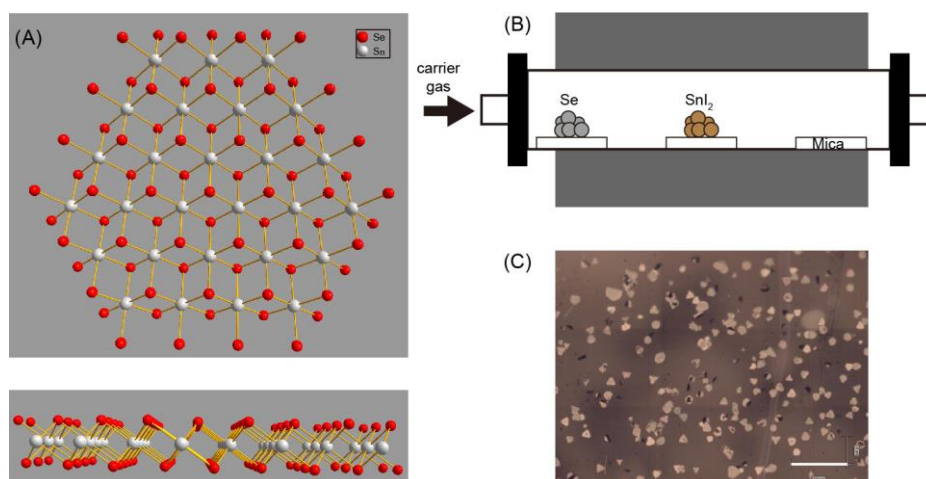


图 5.3 (A) 二硒化锡的结构。(B) 化学气相沉积制备法示意图。(C) 二硒化锡的光学显微镜图片，图中比例尺为 $100\ \mu\text{m}$ 。

Figure 5.3 (A) Structure of tin diselenide. (B) Schematic of the chemical vapor deposition method. (C) Optical image of tin diselenide slabs on the mica substrate. Scale bar is $100\ \mu\text{m}$.

如图 5.3A 所示，二硒化锡 (SnSe_2) 是 1T 结构且表面无悬挂键的二维材料 (129)。其每层具有 Se-Sn-Se 三明治结构，各层之间通过分子间作用力结合。与其他二维层材料相似，通过机械剥离法可从 SnSe_2 的块材料晶体中分离出单层和多层的薄层材料。我们的 SnSe_2 是通过化学气相沉积 (CVD) 方法制备的。如图 5.3B 所示，在生长过程中，将一只装有约 $15\ \text{mg}$ SnI_2 粉末的石英舟放在管式炉中心，然后将另一个装有约 $200\ \text{mg}$ Se 粉的石英舟放置在炉子上部入口 (反应式： $\text{SnI}_2 + 2\text{Se} = \text{SnSe}_2 + \text{I}_2$)。其中 SnI_2 处的温度约为 530°C ，Se 处的温度约为 440°C 。载气为 $20\%\text{H}_2/\text{Ar}$ ，其流速在标准大气压下的气体流量为 $50\ \text{sccm}$ 。 SnSe_2 的沉积

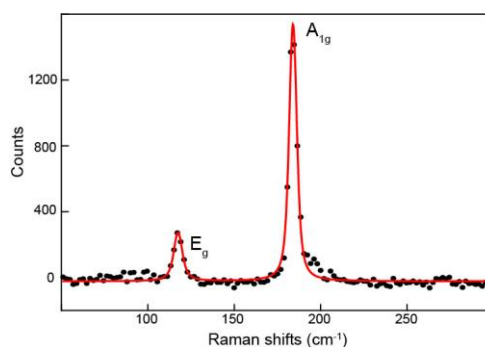


图 5.4 二硒化锡的拉曼光谱。

Figure 5.4 Raman spectrum of the Tin diselenide slab.

温度根据云母衬底的实际位置设置在 280 - 420°C 之间。图 5.4 是 SnSe₂ 的拉曼光谱，激发光波长为 532 nm，184 cm⁻¹ 是 SnSe₂ 的面外振动的 A_{1g} 模式，117 cm⁻¹ 是面内振动的 E_g 模式。

5.3 实验结果和分析

5.3.1 边界耦合的二硒化锡中红外波导模式

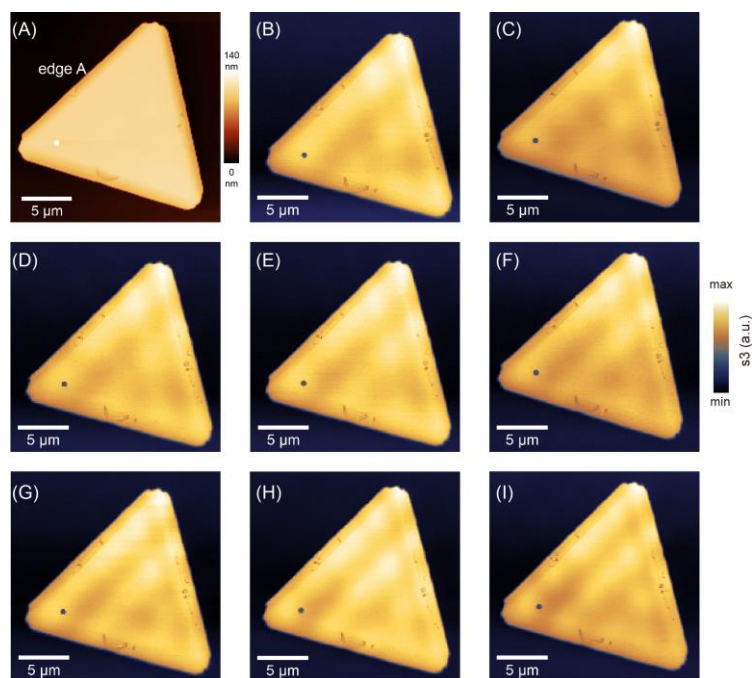


图 5.5 二硒化锡的近场强度成像，比例尺是 5 μm。(A) 厚度为 106 nm 的二硒化锡平板形貌图。(B)-(I) 二硒化锡在 1520 cm⁻¹、1570 cm⁻¹、1620 cm⁻¹、1670 cm⁻¹、1720 cm⁻¹、1830 cm⁻¹、1870 cm⁻¹、1920 cm⁻¹ 频率下的近场强度成像，从中可看到平行于 edge A 的干涉条纹。

Figure 5.5 Near-field amplitude imaging of a tin diselenide slab. Scale bars are 5 μm. (A) Topography image of a 106 thick tin diselenide slab. (B)-(I) Third harmonic near-field intensity images at 1520 cm⁻¹, 1570 cm⁻¹, 1620 cm⁻¹, 1670 cm⁻¹, 1720 cm⁻¹, 1830 cm⁻¹, 1870 cm⁻¹ and 1920 cm⁻¹. Interference fringes parallel to the edge A can be seen.

我们使用散射式扫描近场光学显微镜 (s-SNOM) 结合波长可调谐的量子级联激光器在 5.13 - 6.57 μm 范围内研究 SnSe₂ 薄片边界耦合的中红外波导模式。图 5.5B-I 是厚度为 106 nm 的 SnSe₂ 平板在 1520 - 1920 cm⁻¹ 频率下的 3 阶近场强度图像，从中我们可以清晰地看到 SnSe₂ 平板上的近场干涉条纹，条纹的间距随激光频率增大而减小，条纹衬比度随激光频率增大而增大。

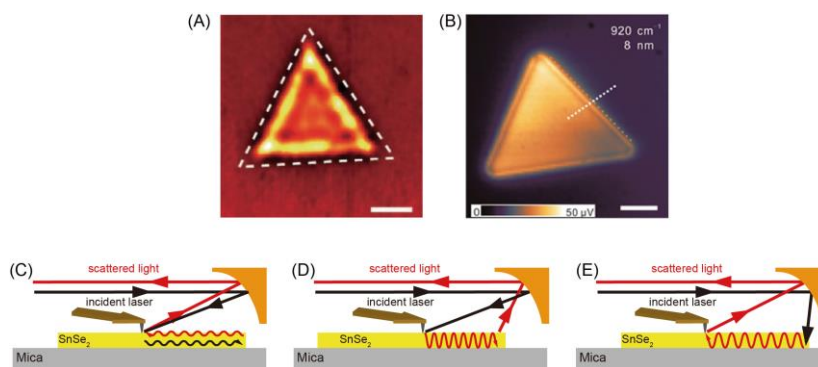


图 5.6 (A) 单层三角形石墨烯在波长 $10.7 \mu\text{m}$ 激光激发下的近场干涉条纹，比例尺为 200 nm 。摘自文献(130) (B) 8 nm 厚三角形 PtTe_2 在波长 $10.87 \mu\text{m}$ 激光激发下的近场干涉条纹，比例尺为 $1 \mu\text{m}$ 。摘自文献(131) (C)-(D) 近场条纹的三种来源：针尖激发边界反射，针尖激发边界发射，边界激发针尖散射。

Figure 5.6 (A) Near-field fringes of a single-layer triangular graphene at $\lambda_0 = 10.7 \mu\text{m}$. Scale is 200 nm . Ref 130 (B) Near-field fringes of an 8 nm -thick triangular PtTe_2 at $\lambda_0 = 10.87 \mu\text{m}$. Scale is $1 \mu\text{m}$. Ref 131 (C)-(D) Origins of near-field fringes: tip excitation and boundary reflection, tip excitation and boundary emission, boundary launching and tip scattering.

如图 5.6A-B 所示，三角形单层石墨烯和 8 nm 厚的 PtTe_2 的近场图像均显示出平行于三个边的干涉条纹(130, 131)，需要注意的是在图 5.5B-I 中我们仅观测到平行于 A 边的干涉条纹。首先我们分析近场条纹的起源，图 5.6C-E 是近场条纹的三种来源：（1）针尖激发的波导模式经边界反射回针尖与入射光干涉（图 5.6C）；（2）针尖激发的波导模式经边界发射与针尖散射光干涉（图 5.6D）；（3）边界激发的波导模式传播到针尖与入射光干涉（图 5.6E）。若针尖可激发波导模式，则 SnSe_2 的三个边均可起到反射或发射的作用，则图 5.5B-I 中应出现平行三个边的条纹。由于仅观测到平行 A 边的条纹，因此我们推测 SnSe_2 的近场条纹是边界激发的波导模式传播到针尖与入射光干涉形成。

我们接下来选择了一块含有直角边的 SnSe_2 薄片进行近场成像，图 5.7A 中红色箭头表示激光入射的投影方向垂直于 A 边，此时存在两套分别平行于 A 边和 B 边的条纹。为了验证条纹是由 SnSe_2 的边界激发，我们改变了激光照明条件。如图 5.7B 所示，我们将激光投影方向设置为与 A 边平行，此时的近场图像仅含有与 A 边平行的条纹，而与 B 边平行的条纹消失。探针激发干涉条纹的存在与否和激光照明方向无关。因此，我们可以排除探针作为近场干涉条纹的激发源。图 5.7C 中分别是图 5.7 A-B 中虚线处截取的平行于 A 边的条纹，其中红色

曲线的条纹周期为 $2.9 \mu\text{m}$, 蓝色曲线的条纹周期为 $3 \mu\text{m}$ (激光波长 $\lambda_0 = 5.35 \mu\text{m}$)。由于条纹周期的两倍大于激光波长, 因此我们认为条纹周期是波导模式的波长。在我们的实验配置中, 激光入射方向与样品平面之间的夹角约为 30° , 斜入射聚焦在探针尖端上的光斑尺寸约为 $20 \mu\text{m} * 40 \mu\text{m}$ 。在扫描过程中, 当 SnSe_2 薄片内部区域 (远离边界) 位于 AFM 探针下方时, 激光光斑可能无法完全覆盖一个或多个边界 (与激光照明方向有关), 因此在图 5.7B 中, 没有出现平行于 B 边的干涉条纹。为了进一步验证近场图案是由 SnSe_2 边界发射的, 我们通过改变抛物面镜的位置来移动激光光斑, 并使激光照亮图 5.7D 中的 C 边。与图 5.7E 相

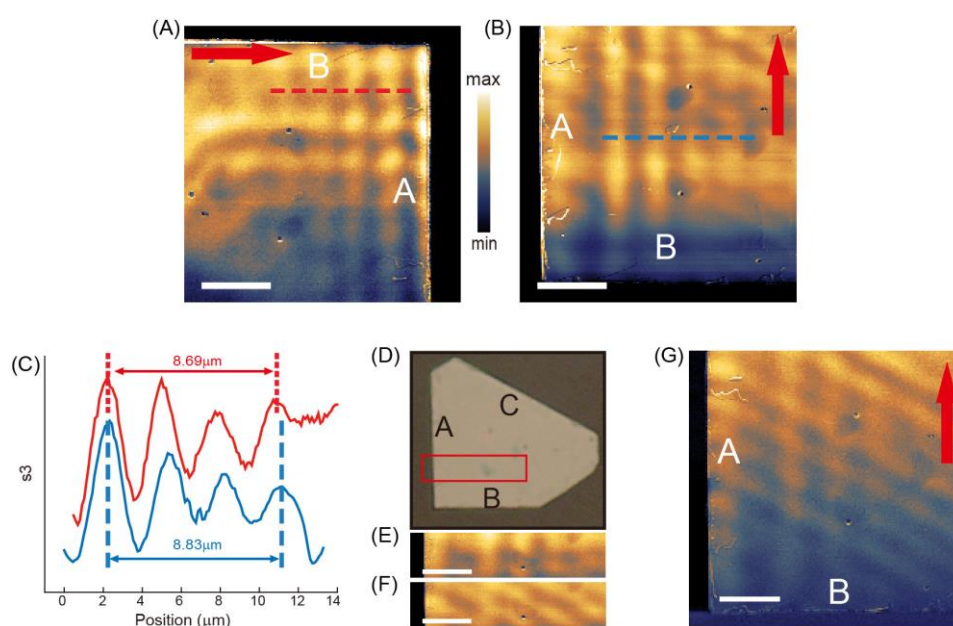


图 5.7 比例尺均为 $5 \mu\text{m}$, 近场强度图中红色箭头表示激光入射方向的投影。(A)-(B) 激光垂直和平行 A 边照射下 SnSe_2 平板的近场强度图, 激光频率为 1870 cm^{-1} 。(C) A-B 中虚线处截取的干涉条纹曲线。(D) 厚度为 347 nm 的 SnSe_2 平板的光学显微镜图像, (E)-(F) 在移动激光光斑照射 C 边之前和之后的近场强度图。激光频率为 1620 cm^{-1} 。(G) 激光照射 C 边的近场强度图。激光频率为 1720 cm^{-1} 。

Figure 5.7 Scale bars are $5 \mu\text{m}$, red arrows of near-field images indicate projection of laser incident direction. (A)-(B) Near-field images of SnSe_2 slabs at $\nu = 1870 \text{ cm}^{-1}$, projection of laser incident direction is perpendicular and parallel to edge A. (C) Fringe profiles at $\nu = 1870 \text{ cm}^{-1}$, red and blue curves corresponding to dashed lines in (A)-(B). (D) Optical image of an 347 nm thick SnSe_2 slab. (E)-(F) Near-field images at red frame in D before and after moving laser spot to illuminate edge C. laser frequency is 1620 cm^{-1} . (G) Near-field image of slab with edge C illuminated at $\nu = 1720 \text{ cm}^{-1}$.

比，当 C 边被激光照亮时可以清楚地 在图 5.7F 中观测到与 C 边平行的条纹。这一结果证实激光确实是通过 SnSe₂ 薄片的边缘耦合形成波导模式的。此外，我们可以排除声子和载流子的影响（它们的共振频率远小于近场测试频段），SnSe₂ 的 LO 声子是 203 cm⁻¹，TO 声子是 145 cm⁻¹；SnSe₂ 电子有效质量为 0.4m₀，CVD 方法生长的样品在重掺杂电子浓度为 2.2*10¹⁹ cm⁻³ 下计算得等离激元共振频率约为 700 cm⁻¹。在图 5.7G 中可以看到平行于 C 边的条纹传播长度近 20 μm，几乎到达 A 边和 B 边的夹角位置，这证明 SnSe₂ 一种良好的 MIR 波导材料。

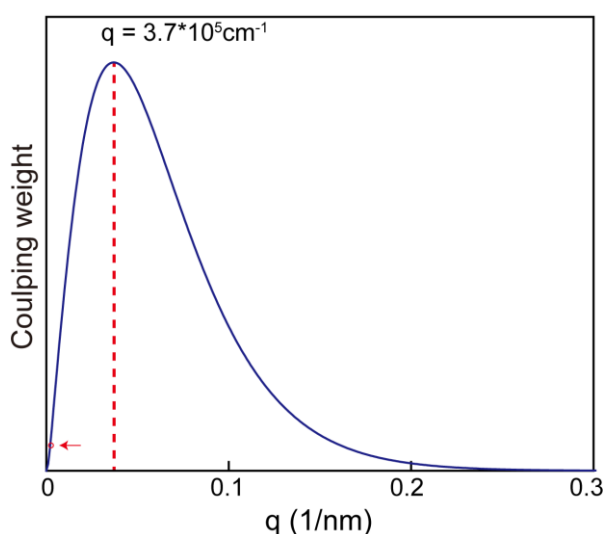


图 5.8 近场耦合权重的平均值对动量的依赖关系。在 $q = 3.7 * 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 时耦合权重最大。

Figure 5.8 Time-averaged near-field coupling weight function. The peak of G appears at $q = 3.7 * 10^5 \text{ cm}^{-1}$.

针尖不能激发 SnSe₂ 波导模式的原因与探针-样品的耦合系数有关(132)。第 2 章介绍的偶极子模型的一个重要参数是探针尖端曲率半径 a ，根据探针的规格，我们将其设置为 $a = 25 \text{ nm}$ 。另一个重要参数 b 是点偶极子与探针尖端顶点之间的距离，我们取 $b = a$ 。则决定探针激发效率的近场耦合权重函数为：

$$G = q^2 \exp(-2qz) \dots\dots\dots (5.3)$$

其中 $z = b + \Delta z(1 - \cos\Omega t)$ 是点偶极子与样品表面的距离。由于探针以振幅 Δz 做周期性敲击， z 的大小随时间变化。如图 5.8 所示，近场耦合权重函数 G 的时间平均值随动量的变化呈现一个钟形，曲线的峰位在 $q = 1/a$ 附近。因此，探针近场耦合的主要面内动量分布在 $q = 1/a$ 附近。对于 $a = 25 \text{ nm}$ ，近场耦合权重函数在面内动量 $q = 3.7 * 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 时最大，而图 5.7A-B 中 SnSe₂ 波导条纹的动量为

$2.1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, 此动量下的耦合权重是最大值的 $1/17$, 因此探针不能有效 SnSe_2 的波导模式。而波导的波长与自由空间波长相近, 因此激光可通过直接照射 SnSe_2 边界形成传播的波导模式。

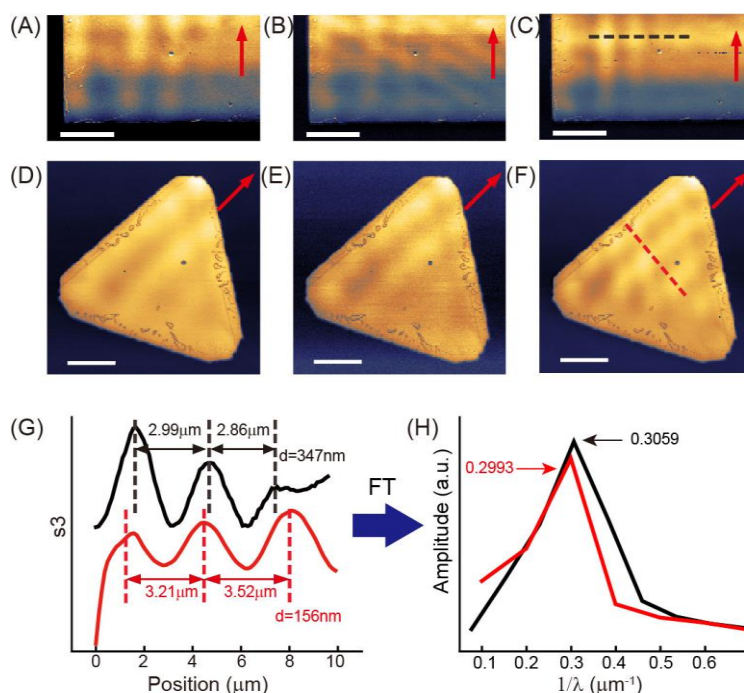


图 5.9 比例尺均为 $5 \mu\text{m}$, 近场强度图中红色箭头表示激光入射方向的投影。(A)-(C) 激光频率为 1570 cm^{-1} 、 1720 cm^{-1} 和 1920 cm^{-1} 下厚度 347 nm 的 SnSe_2 薄片的近场强度图。(D)-(F) 激光频率为 1570 cm^{-1} 、 1720 cm^{-1} 和 1920 cm^{-1} 下厚度 156 nm 的 SnSe_2 薄片的近场强度图。(G) C 和 F 中虚线处截取的干涉条纹曲线。(H) 干涉条纹的傅立叶变换。

Figure 5.9 Scale bars are $5 \mu\text{m}$, red arrows of near-field images indicate projection of laser incident direction. (A)-(C) Near-field images of a 347 nm thick SnSe_2 slab at $\nu = 1570 \text{ cm}^{-1}$, 1720 cm^{-1} , and 1920 cm^{-1} respectively. (D)-(F) Near-field images of a 156 nm thick SnSe_2 slab at $\nu = 1570 \text{ cm}^{-1}$, 1720 cm^{-1} , and 1920 cm^{-1} respectively. (G) Fringe profiles taken from dashed lines in C and F. (H) Fourier transform of interference fringes.

5.3.2 中红外波导模式的调控

对于载流子与光子耦合形成的等离激元, 可以通过电学调控费米能级和光学激发注入载流子的方式调控等离激元的色散, 电场分布和强度等。声子与光子耦合形成的声子极化激元不具备电学调控性, 实验上可以通过改变介电环境和材料厚度来调控声子极化激元。 SnSe_2 中传播的波导模式与载流子无关, 因此不具备电学调控性。先前的研究表明, 通过更改薄片的厚度可以调控波导模式(133, 134)。

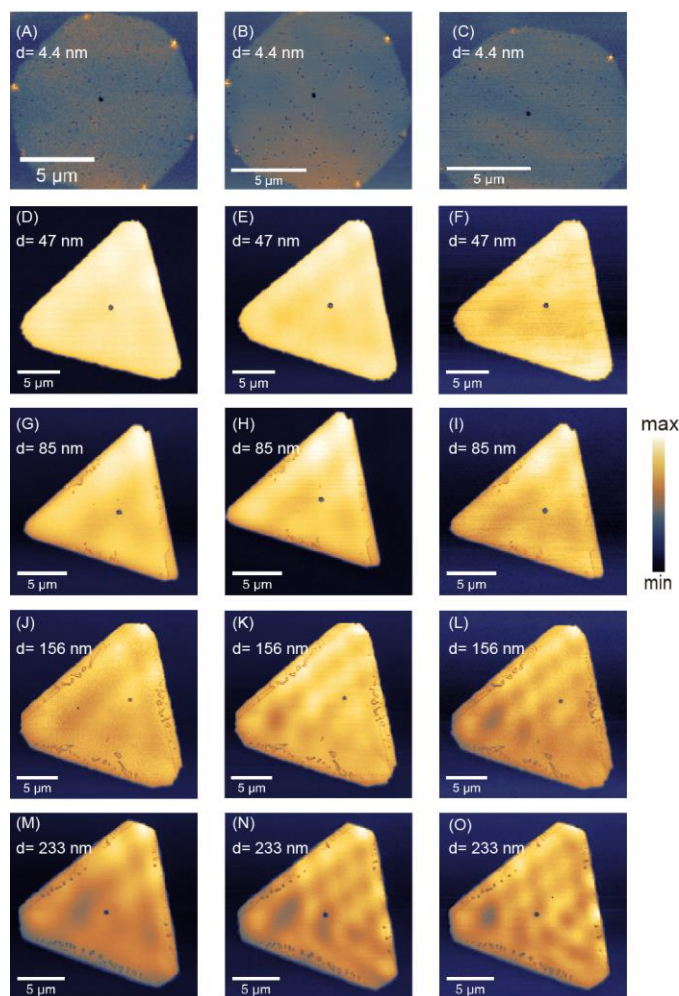


图 5.10 不同厚度 SnSe_2 薄片的近场强度图。从左至右激光频率为 1520 cm^{-1} 、 1830 cm^{-1} 和 1950 cm^{-1} ，比例尺均为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 。(A)-(C) 厚度 4.4 nm 薄片的近场强度图。(D)-(F) 厚度 47 nm 薄片的近场强度图。(G)-(I) 厚度 85 nm 薄片的近场强度图。(J)-(L) 厚度 156 nm 薄片的近场强度图。(M)-(O) 厚度 233 nm 薄片的近场强度图。

Figure 5.10 Near-field amplitude images of SnSe_2 flakes with different thicknesses. From left to right, the laser frequencies are at 1520 cm^{-1} , 1830 cm^{-1} and 1950 cm^{-1} . Scale bar = $5\text{ }\mu\text{m}$. (A)-(C) Near-field amplitude images of a 4.4 nm thick slab. (D)-(F) Near-field amplitude images of a 47 nm thick slab. (G)-(I) Near-field amplitude images of an 85 nm thick slab. (J)-(L) Near-field amplitude images of a 156 nm thick slab. (M)-(O) Near-field amplitude images of a 233 nm thick slab.

为此我们选择不同厚度的 SnSe_2 薄片研究厚度对中红外波导的调控。前面已经介绍过入射光的照明配置会影响近场条纹的存在。接下来的实验中我们均设置激光入射方向平行于 SnSe_2 薄片的一条边。在这种照明配置下，该边在整个扫描过程中均可以被完全照亮并产生与之平行的近场条纹。图 5.9A-C 和 D-F 分别是 347 nm 和 156 nm 厚的 SnSe_2 在 1570 cm^{-1} 至 1920 cm^{-1} 的激光频率下的近场强度成

像，红色箭头指示激光入射方向的投影。可以看到在 1570 cm^{-1} 至 1920 cm^{-1} 的激光频率下，两个厚度的 SnSe_2 平板上均可看到清晰的近场条纹。图 5.9G 是从图 5.9C 和 F 中虚线处截取的近场条纹。156 nm 厚的平板在 1920 cm^{-1} 频率激发下形成的条纹周期为 $3.37\text{ }\mu\text{m}$ ，347 nm 厚平板的近场条纹周期为 $2.97\text{ }\mu\text{m}$ 。在其他激光频率下随着 SnSe_2 平板厚度的增加，波导波长减小的情况也存在。

比较厚度为 156 nm 和 347 nm 样品的近场强度图，我们还发现厚度 347 nm 薄片的近场条纹衬比度更大。为此，我们选择了厚度从 4.4 nm 到 233 nm 的 SnSe_2 薄片，比对它们的近场条纹衬比度。图 5.10A-O 是激光频率为 1520 cm^{-1} 、 1830 cm^{-1} 和 1950 cm^{-1} 下 5 种厚度 SnSe_2 薄片的近场强度图。对于图 5.10A-C 中厚度为 4.4 nm 平板，近场图像中没有出现条纹。对于图 5.10D-F 中厚度为 47 nm 平板，开始可以隐约看到近场条纹。对于图 5.10G-I 中厚度为 85 nm 平板，近场条纹图案开始明显。当平板厚度大于 100 nm 时，随着厚度的增加条纹越来越清晰。因此，图 5.10J-O 的近场成像结果表明厚度大于 100 nm 的 SnSe_2 薄片更适合制造 MIR 传感器芯片。为了解释在不同平板厚度下条纹对比度的变化，我们利用 Comsol 计算不同厚度 SnSe_2 薄片波导芯层和周围环境包层的电场分布。 SnSe_2 的面内和面外高频介电系数分别为 10.7 和 9.42。云母在可见光频段折射率为 1.58-1.61，由于我们的实验在中红外频段，因此我们将云母的折射率设置为 1.45 以得

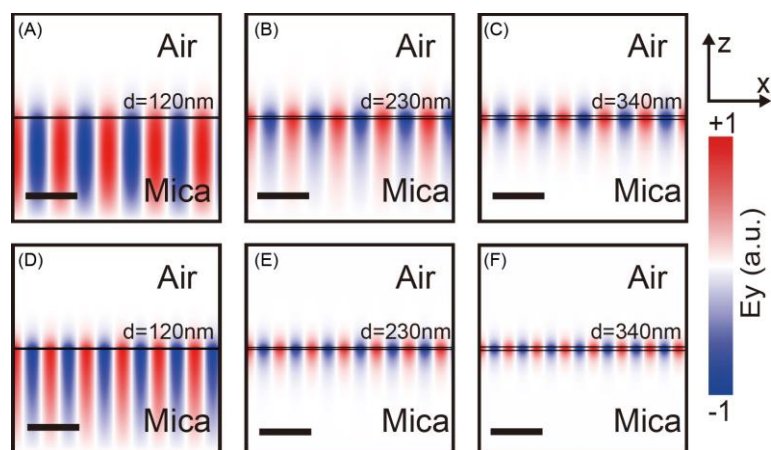


图 5.11 SnSe_2 平板波导模式的模拟结果。比例尺为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 。(A)-(C) 在激光频率 1520 cm^{-1} 下厚度为 120 nm、230 nm 和 340 nm 的 SnSe_2 薄片的 E_y 分布。(D)-(F) 在激光频率 1950 cm^{-1} 下厚度为 120 nm、230 nm 和 340 nm 的 SnSe_2 薄片的 E_y 分布。

Figure 5.11 Simulated results of SnSe_2 slab waveguide modes. Scale bars = $5\text{ }\mu\text{m}$. (A)–(C) E_y distribution at $\nu = 1520\text{ cm}^{-1}$ of 120 nm, 230 nm, 340 nm thick SnSe_2 slabs. (D)–(F) E_y distribution at $\nu = 1950\text{ cm}^{-1}$ of 120 nm, 230 nm, 340 nm thick slabs.

到与实验数据吻合较好的模拟结果。模拟结果表明， SnSe_2 薄片中的电场矢量与波导传播方向垂直并且垂直平板方向没有波节，因此近场条纹为 TE_0 模式。图 5.11A-C 和 D-F 是厚度为 120 nm、230 nm 和 340 nm 的 SnSe_2 薄片在激光频率 1520 cm^{-1} 和 1950 cm^{-1} 下 E_y 的电场分布，其中 z 轴垂直于薄片表面， x 轴表示波导传输的方向。从图 5.11 中我们可以看到，在同一激光频率下对于厚度为 120 nm 的薄片， E_y 电场弥散分布在包层的云母基底中，当薄片厚度为 230 nm 和 340 nm 时，沿 z 方向分布的 E_y 电场被限制在芯层的 SnSe_2 薄片，并且 E_y 电场在 z 方向的局域随着 SnSe_2 薄片厚度增大而增大。因此我们认为，不同厚度 SnSe_2 薄片对电场局域的强弱差异导致图 5.10 中不同 SnSe_2 厚度薄片近场条纹衬比度的区别。此外从图 5.11 中我们还可以看到，对同一厚度的平板在 1950 cm^{-1} 频率下 E_y 电场沿 z 方向的局域比 1520 cm^{-1} 更强，这与图 5.10 中同一厚度薄片在高频下更强的条纹衬比度符合。

图 5.11 还表明，当芯层 SnSe_2 薄片变厚时波导波长减小，这与图 5.9 中的实验结果一致。接下来我们分析了 SnSe_2 薄片波导的色散关系，TE 模式的本征方程可以写为(29)：

$$d\sqrt{\varepsilon_{\perp}k_0^2 - \beta_0^2} = \text{Arctan}\left(\frac{\sqrt{\beta_0^2 - \varepsilon_1 k_0^2}}{\sqrt{\varepsilon_{\perp}k_0^2 - \beta_0^2}}\right) + \text{Arctan}\left(\frac{\sqrt{\beta_0^2 - \varepsilon_2 k_0^2}}{\sqrt{\varepsilon_{\perp}k_0^2 - \beta_0^2}}\right) + m\pi \quad (5.4)$$

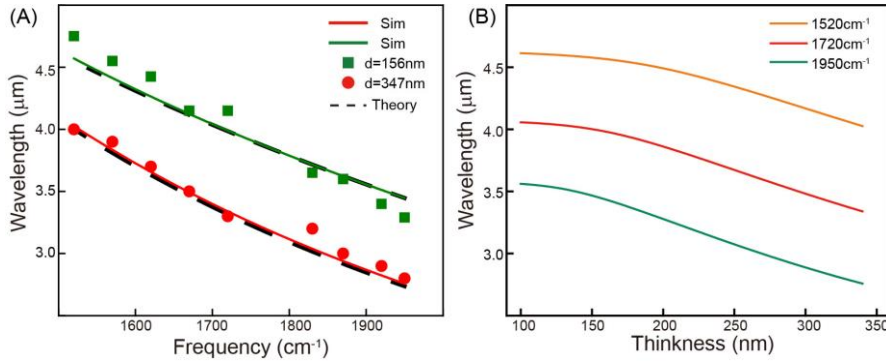


图 5.12 (A) 347 nm 和 156 nm 厚波导的色散关系。散点是数据，实线是模拟结果。虚线是理论结果。(B) 波导波长随着薄片厚度的变化趋势。

Figure 5.12 (A) Dispersion relation of 347 nm and 156 nm thick slabs. Symbols are data, solid lines are simulated results. Dashed lines are theoretical results. (B) Calculated results of variation tendency of waveguide wavelengths with slab thickness changes.

其中, ϵ_{\perp} 是 SnSe₂ 的面内介电系数, $k_0 = 2\pi/\lambda_0$ 是自由空间光波矢, ϵ_1 是空气的介电系数, ϵ_2 是云母的介电系数, β_0 是波导模式的面内波矢, m 是模式的阶数。Comsol 模拟结果表明波导是 TE₀ 模, 因此我们将 m 设为 0。图 5.12A 是厚度为 156 nm 和 347 nm 薄片的色散关系, 实线是 Comsol 模拟结果, 虚线是求解公式 (5.4) 得到的结果, 可以看到模拟结果和理论结果均与实验数据 (散点) 符合的很好, 因此 SnSe₂ 中传播的波导模式是 TE₀ 模。

5.3.3 PMMA 衬底上的二硒化锡波导研究

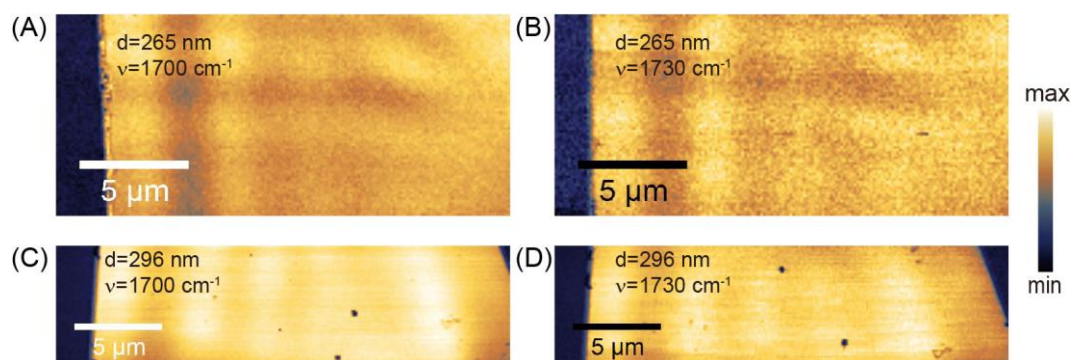


图 5.13 放置在 PMMA 衬底上的 SnSe₂ 薄片近场强度图。(A)-(B) 激光频率为 1700 cm⁻¹、1730 cm⁻¹, 薄片厚度为 265 nm。(C)-(D) 激光频率为 1700 cm⁻¹、1730 cm⁻¹, 薄片厚度为 296 nm。

Figure 5.13 Near-field amplitude images of SnSe₂ slabs placed on a PMMA substrate. (A)-(B) $\nu = 1700 \text{ cm}^{-1}$, 1730 cm^{-1} , and the slab's thickness is 265 nm. (C)-(D) $\nu = 1700 \text{ cm}^{-1}$, 1730 cm^{-1} , and the slab's thickness is 296 nm.

接下来我们尝试将 SnSe₂ 波导和全反射吸收谱结合, 在近场下观测 PMMA 对 SnSe₂ 波导隐失场的吸收。我们的实验方案是将 SnSe₂ 放置在 PMMA 衬底上 (PMMA 厚度为 200 nm), 利用 PMMA 中 C=O 在 1730 cm⁻¹ 附近的拉伸振动模式吸收隐失场的能量。图 5.13A-B 是在激光频率 1700 cm⁻¹ 和 1730 cm⁻¹ 下, 厚度 265 nm 薄片的近场光学成像。尽管 PMMA 在 1730 cm⁻¹ 下的吸收远大于 1700 cm⁻¹ (图 2.8), 但是我们并没有观测到 1730 cm⁻¹ 下近场条纹的明显衰减。我们在另一块厚度 296 nm 薄片进行了重复实验, 在图 5.13C-D 中我们同样没有看到 1700 cm⁻¹ 和 1730 cm⁻¹ 两个频率下近场条纹衰减的明显区别。这主要是由于近场扫描尺寸为几十微米, 远小于全反射吸收谱中毫米尺度的波导芯片, 在图 5.13 中我们仅观测到 3 至 5 条近场条纹, 因此没有看到 1730 cm⁻¹ 激发下的明显衰减。

此外化学气相沉积法制备的 SnSe_2 尺寸最大约为 $100\ \mu\text{m}$ ，因此基于 SnSe_2 的中红外波导芯片需要利用毫米级的单晶材料。

5.4 本章小结

在本章中，我们使用散射式扫描近场光学显微镜在 $5.13 - 6.57\ \mu\text{m}$ 的波段下研究了二硒化锡二维材料中传播的中红外波导模式。我们通过改变激光照明配置证明激光可直接从二硒化锡边界耦合进入波导模式，而不需要通过 AFM 探针激发。我们通过测试不同厚度二硒化锡薄片的近场成像结合 Comsol 数值模拟得到厚度 $100\ \text{nm}$ 以上的二硒化锡薄片对电场的局域更强更适合制作中红外波导芯片这一结论。我们利用由麦克斯韦方程组推导出的波导本征方程，结合数值计算结果与实验数据比对，证明二硒化锡薄片传播的是 TE_0 模。我们的工作有望扩展具有原子级光滑表面的二维材料制作低表面损耗的中红外传感器芯片。

第 6 章 总结和展望

本论文基于自主搭建调试的超高时空分辨近场光学系统针对低维半导体材料的局域光电性质开展近场光学研究。本论文主要开展了以下三方面的研究：(1) 超高时空分辨(空间 ~ 10 nm, 时间 ~ 100 fs)近场光学系统的搭建、调试及验证；

(2) 砷化铟孪晶超晶格纳米线单个孪晶界面处中红外跃迁的静态和瞬态近场光谱研究；(3) 二硒化锡二维材料中红外波导模式激发和调控的近场成像研究。

下面逐一概述这三部分工作的主要内容和意义：

(1) 将超快激光和近场光学显微镜结合，利用中心波长 1560 nm、脉宽 76 fs 的近红外激光作为泵浦光，利用 AgGaS₂ 晶体差频产生的 5 - 12 μ m 可调谐中红外脉冲为探针光，自主搭建调试了超高时空分辨(空间 ~ 10 nm, 时间 ~ 100 fs)近场光学系统。通过对无机物样品和有机物生物材料的近场光谱表征，验证了宽带中红外探针的有效性；通过对窄带隙砷化铟样品的光激发，论证了系统的百飞秒时间分辨能力，为后续开展二维材料光学激发的局域动力学研究创造了条件。

(2) 利用近场红外光谱研究了砷化铟孪晶超晶格纳米线中由于周期性孪晶结构对电子能带的调制引入的子带间中红外跃迁。利用近场泵浦探测技术，观测到光致载流子在纳米线中引入额外的中红外吸收通道。由于孪晶超晶格具有和异质结超晶格类似的子带间跃迁，这项工作为半导体孪晶超晶格在低成本中红外光电器件的应用奠定了基础。

(3) 利用单色光近场成像在 5.13 - 6.57 μ m 的波段下研究了二硒化锡二维材料中 TE₀ 的中红外波导模式。通过改变激光照射方向论证了 TE₀ 模式是由样品的边界耦合产生。通过比较不同厚度二硒化锡薄片的近场成像结合电磁场模拟，系统论证了厚度对二硒化锡 TE₀ 模的耦合强度和波长的调控。结合二硒化锡二维材料具有原子级平整表面这一特性，本工作有利于拓展表面平整的二维材料作为低表面散射损耗的中红外传感芯片的基础元件。

近场光学显微镜具有快速、无损、适用性广的纳米尺度局域探测能力。本论文虽然搭建了一套超高时空近场显微镜，并将其应用到低维半导体局域光电性质的表征当中，但相关系统设备和研究内容仍有进一步发展的空间。例如：可将近红外泵浦光通过光学倍频、和频拓展到可见乃至紫外频段，通过优化中红外差频

光路，更换差频晶体将探测光的频段拓展到太赫兹波段；砷化镓孪晶超晶格纳米线中的子带间跃迁受载流子浓度和孪晶周期的调控能力仍待进一步明确；利用二硒化锡制作中红外波导芯片，初步验证二硒化锡中红外波导传感器对痕量样品检测的灵敏性等等。总之，作为一类新兴的实验技术，近场光学显微镜及其拓展升级技术将在纳米光学的研究发展中继续发挥不可或缺的作用。

参考文献

1. D. N. Basov, M. M. Fogler, F. J. G. De Abajo, Polaritons in van der Waals materials. *Science* **354**, 6309 (2016).
2. J. Chen, M. Badioli, P. Alonsogonzalez, S. Thongrattanasiri, F. Huth, J. Osmond, M. Spasenovic, A. Centeno, A. Pesquera, P. Godignon, Optical nano-imaging of gate-tunable graphene plasmons. *Nature* **487**, 77-81 (2012).
3. Z. Fei, A. S. Rodin, G. O. Andreev, W. Bao, A. S. Mcleod, M. Wagner, L. M. Zhang, Z. Zhao, M. H. Thiemens, G. Dominguez, Gate-tuning of graphene plasmons revealed by infrared nano-imaging. *Nature* **487**, 82-85 (2012).
4. M. Goldflam, G. Ni, K. W. Post, Z. Fei, Y. C. Yeo, J. Y. Tan, A. S. Rodin, B. C. Chapler, B. Ozyilmaz, A. H. C. Neto, Tuning and Persistent Switching of Graphene Plasmons on a Ferroelectric Substrate. *Nano Letters* **15**, 4859-4864 (2015).
5. A. Woessner, M. B. Lundeberg, Y. Gao, A. Principi, P. Alonsogonzalez, M. Carrega, K. Watanabe, T. Taniguchi, G. Vignale, M. Polini, Highly confined low-loss plasmons in graphene–boron nitride heterostructures. *Nat. Materials* **14**, 421-425 (2015).
6. G. X. Ni, A. Mcleod, Z. Sun, L. Wang, L. Xiong, K. W. Post, S. S. Sunku, B. Jiang, J. Hone, C. Dean, Fundamental limits to graphene plasmonics. *Nature* **557**, 530-533 (2018).
7. Z. Fei, E. G. Iwinski, G. X. Ni, L. M. Zhang, W. Bao, A. S. Rodin, Y. Lee, M. Wagner, M. K. Liu, S. Dai, Tunneling Plasmonics in Bilayer Graphene. *Nano Letters* **15**, 4973-4978 (2015).
8. A. Woessner, A. Misra, Y. Cao, I. Torre, A. Mishchenko, M. B. Lundeberg, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. Polini, K. S. Novoselov, Propagating Plasmons in a Charge-Neutral Quantum Tunneling Transistor. *ACS Photonics* **4**, 3012-3017 (2017).
9. S. S. Sunku, G. X. Ni, B. Jiang, H. Yoo, A. Sternbach, A. Mcleod, T. Stauber, L. Xiong, T. Taniguchi, K. Watanabe, Photonic crystals for nano-light in moiré graphene superlattices. *Science* **362**, 1153-1156 (2018).
10. Z. Fei, M. Goldflam, J. Wu, S. Dai, M. Wagner, A. S. Mcleod, M. K. Liu, K. W. Post, S. Zhu, G. C. A. M. Janssen, Edge and Surface Plasmons in Graphene Nanoribbons. *Nano Letters* **15**, 8271-8276 (2015).
11. A. Y. Nikitin, P. Alonsogonzalez, S. Velez, S. Mastel, A. Centeno, A. Pesquera, A. Zurutuza, F. Casanova, L. E. Hueso, F. H. L. Koppens, Real-space mapping of tailored sheet and edge plasmons in graphene nanoresonators. *Nat. Photonics* **10**, 239-243 (2016).
12. J. Duan, R. Chen, Y. Cheng, T. Yang, F. Zhai, Q. Dai, J. Chen, Optically Unraveling the Edge Chirality-Dependent Band Structure and Plasmon Damping in Graphene Edges. *Adv. Mater.* **30**, 1800367 (2018).
13. J. Sun, N. M. Litchinitser, J. Zhou, Indefinite by Nature: From Ultraviolet to Terahertz. *ACS Photonics* **1**, 293-303 (2014).

14. Z. Jacob, L. Alekseyev, E. E. Narimanov, Optical Hyperlens: Far-field imaging beyond the diffraction limit. *Opt. Express* **14**, 8247-8256 (2006).
15. X. Yang, J. Yao, J. Rho, X. Yin, X. Zhang, Experimental realization of three-dimensional indefinite cavities at the nanoscale with anomalous scaling laws. *Nat. Photonics* **6**, 450-454 (2012).
16. T. U. Tumkur, L. Gu, J. K. Kitur, E. E. Narimanov, M. A. Noginov, Control of absorption with hyperbolic metamaterials. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 161103 (2012).
17. S. Dai, Z. Fei, Q. Ma, A. S. Rodin, M. Wagner, A. S. Mcleod, M. K. Liu, W. Gannett, W. Regan, K. Watanabe, Tunable Phonon Polaritons in Atomically Thin van der Waals Crystals of Boron Nitride. *Science* **343**, 1125-1129 (2014).
18. A. J. Giles, S. Dai, I. Vurgaftman, T. Hoffman, S. Liu, L. Lindsay, C. T. Ellis, N. Assefa, I. Chatzakakis, T. L. Reinecke, Ultralow-loss polaritons in isotopically pure boron nitride. *Nature Materials* **17**, 134-139 (2017).
19. P. Li, M. Lewin, A. V. Kretinin, J. D. Caldwell, K. S. Novoselov, T. Taniguchi, K. Watanabe, F. Gaussmann, T. Taubner, Hyperbolic phonon-polaritons in boron nitride for near-field optical imaging and focusing. *Nat. Commun.* **6**, 7507-7507 (2015).
20. S. Dai, Q. Ma, T. Andersen, A. S. Mcleod, Z. Fei, M. K. Liu, M. Wagner, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. H. Thiemens, Subdiffractive focusing and guiding of polaritonic rays in a natural hyperbolic material. *Nat. Commun.* **6**, 6963-6963 (2015).
21. P. Li, I. Dolado, F. J. Alfaromozaz, A. Y. Nikitin, F. Casanova, L. E. Hueso, S. Velez, R. Hillenbrand, Optical Nanoimaging of Hyperbolic Surface Polaritons at the Edges of van der Waals Materials. *Nano Letters* **17**, 228-235 (2017).
22. F. J. Alfaromozaz, P. Alonsogonzalez, S. Velez, I. Dolado, M. Autore, S. Mastel, F. Casanova, L. E. Hueso, P. Li, A. Y. Nikitin, Nanoimaging of resonating hyperbolic polaritons in linear boron nitride antennas. *Nat. Commun.* **8**, 15624 (2017).
23. J. Duan, R. Chen, J. Li, K. Jin, Z. Sun, J. Chen, Launching Phonon Polaritons by Natural Boron Nitride Wrinkles with Modifiable Dispersion by Dielectric Environments. *Adv. Mater.* **29**, 1702494 (2017).
24. T. G. Folland, A. Fali, S. T. White, J. R. Matson, S. Liu, N. A. Aghamiri, J. H. Edgar, R. F. Haglund, Y. Abate, J. D. Caldwell, Reconfigurable infrared hyperbolic metasurfaces using phase change materials. *Nat. Commun.* **9**, 4371 (2018).
25. P. Li, I. Dolado, F. J. Alfaromozaz, F. Casanova, L. E. Hueso, S. Liu, J. H. Edgar, A. Y. Nikitin, S. Velez, R. Hillenbrand, Infrared hyperbolic metasurface based on nanostructured van der Waals materials. *Science* **359**, 892-896 (2018).
26. Z. Zheng, J. Chen, Y. Wang, X. Wang, X. Chen, P. Liu, J. Xu, W. Xie, H. Chen, S. Deng, Highly Confined and Tunable Hyperbolic Phonon Polaritons in Van Der Waals Semiconducting Transition Metal Oxides. *Adv. Mater.* **30**, 1705318 (2018).

27. W. Ma, P. Alonso-González, S. Li, A. Y. Nikitin, J. Yuan, J. Martín-Sánchez, J. Taboada-Gutiérrez, I. Amenabar, P. Li, S. Vélez, C. Tollan, Z. Dai, Y. Zhang, S. Sriram, K. Kalantar-Zadeh, S.-T. Lee, R. Hillenbrand, Q. Bao, In-plane anisotropic and ultra-low-loss polaritons in a natural van der Waals crystal. *Nature* **562**, 557-562 (2018).
28. F. Hu, Y. Luan, M. Scott, J. Yan, D. Mandrus, X. Xu, Z. Fei, Imaging exciton–polariton transport in MoSe₂ waveguides. *Nat. Photonics* **11**, 356-360 (2017).
29. D. Hu, X. Yang, C. Li, R. Liu, Z. Yao, H. Hu, S. N. G. Corder, J. Chen, Z. Sun, M. Liu, Probing optical anisotropy of nanometer-thin van der waals microcrystals by near-field imaging. *Nat. Commun.* **8**, 1471 (2017).
30. A. J. Huber, F. Keilmann, J. Wittborn, J. Aizpurua, R. Hillenbrand, Terahertz near-field nanoscopy of mobile carriers in single semiconductor nanodevices. *Nano Letters* **8**, 3766-3770 (2008).
31. A. J. Huber, D. M. Kazantsev, F. Keilmann, J. Wittborn, R. Hillenbrand, Simultaneous IR Material Recognition and Conductivity Mapping by Nanoscale Near-Field Microscopy. *Adv. Mater.* **19**, 2209-2212 (2007).
32. J. M. Stiegler, A. J. Huber, S. L. Diedenhofen, J. G. Rivas, R. E. Algra, E. P. A. M. Bakkers, R. Hillenbrand, Nanoscale free-carrier profiling of individual semiconductor nanowires by infrared near-field nanoscopy. *Nano Letters* **10**, 1387-1392 (2010).
33. J. M. Stiegler, R. Tenazaera, O. Idigoras, A. Chuvilin, R. Hillenbrand, Correlative infrared–electron nanoscopy reveals the local structure–conductivity relationship in zinc oxide nanowires. *Nat. Commun.* **3**, 1131-1131 (2012).
34. A. Arcangeli, F. Rossella, A. Tomadin, J. Xu, D. Ercolani, L. Sorba, F. Beltram, A. Tredicucci, M. Polini, S. Roddaro, Gate-Tunable Spatial Modulation of Localized Plasmon Resonances. *Nano Letters* **16**, 5688-5693 (2016).
35. Y. Zhou, R. Chen, J. Wang, Y. Huang, M. Li, Y. J. Xing, J. Duan, J. Chen, J. D. Farrell, H. Xu, Tunable Low Loss 1D Surface Plasmons in InAs Nanowires. *Adv. Mater.* **30**, 1802551 (2018).
36. A. J. Huber, A. Ziegler, T. Kock, R. Hillenbrand, Infrared nanoscopy of strained semiconductors. *Nat. Nanotechnol.* **4**, 153-157 (2009).
37. S. Bensmann, F. Gausmann, M. Lewin, J. Wuppen, S. Nyga, C. Janzen, B. Jungbluth, T. Taubner, Near-field imaging and spectroscopy of locally strained GaN using an IR broadband laser. *Opt. Express* **22**, 22369-22381 (2014).
38. B. Hauer, T. Saltzmann, U. Simon, T. Taubner, Solvothermally Synthesized Sb₂Te₃ Platelets Show Unexpected Optical Contrasts in Mid-Infrared Near-Field Scanning Microscopy. *Nano Letters* **15**, 2787-2793 (2015).
39. X. W. Lu, O. Khatib, X. T. Du, J. H. Duan, W. Wei, X. L. Liu, H. A. Bechtel, F. D'Apuzzo, M. T. Yan, A. Buyanin, Q. Fu, J. N. Chen, M. Salmeron, J. Zeng, M. B. Raschke, P. Jiang, X. H. Bao, Nanoimaging of Electronic Heterogeneity in Bi₂Se₃ and Sb₂Te₃ Nanocrystals. *Adv. Electron. Mater.* **4**, 1700377 (2018).

40. F. Mooshammer, F. Sandner, M. A. Huber, M. Zizlsperger, H. Weigand, M. Plankl, C. Weyrich, M. Lanius, J. Kampmeier, G. Mussler, Nanoscale near-field tomography of surface states on $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$. *Nano Letters* **18**, 7515-7523 (2018).
41. F. Huth, A. A. Govyadinov, S. Amarie, W. Nuansing, F. Keilmann, R. Hillenbrand, Nano-FTIR Absorption Spectroscopy of Molecular Fingerprints at 20 nm Spatial Resolution. *Nano Letters* **12**, 3973-3978 (2012).
42. C. Westermeier, A. Cernescu, S. Amarie, C. Liewald, F. Keilmann, B. Nickel, Sub-micron phase coexistence in small-molecule organic thin films revealed by infrared nano-imaging. *Nat. Commun.* **5**, 4101-4101 (2014).
43. B. Pollard, E. A. Muller, K. Hinrichs, M. B. Raschke, Vibrational nano-spectroscopic imaging correlating structure with intermolecular coupling and dynamics. *Nat. Commun.* **5**, 3587-3587 (2014).
44. J. M. Atkin, P. M. Sass, P. E. Teichen, J. D. Eaves, M. B. Raschke, Nanoscale Probing of Dynamics in Local Molecular Environments. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 4616-4621 (2015).
45. I. Amenabar, S. Poly, W. Nuansing, E. H. Hubrich, A. A. Govyadinov, F. Huth, R. Krutokhvostov, L. Zhang, M. Knez, J. Heberle, Structural analysis and mapping of individual protein complexes by infrared nanospectroscopy. *Nat. Commun.* **4**, 2890-2890 (2013).
46. S. Berweger, D. M. Nguyen, E. A. Muller, H. A. Bechtel, T. T. Perkins, M. B. Raschke, Nano-chemical infrared imaging of membrane proteins in lipid bilayers. *Journal of the American Chemical Society* **135**, 18292-18295 (2013).
47. I. Amenabar, S. Poly, M. Goikoetxea, W. Nuansing, P. Lasch, R. Hillenbrand, Hyperspectral infrared nanoimaging of organic samples based on Fourier transform infrared nanospectroscopy. *Nat. Commun.* **8**, 14402 (2017).
48. O. Khatib, J. D. Wood, A. S. McLeod, M. D. Goldflam, M. Wagner, G. L. Damhorst, J. C. Koepke, G. P. Doidge, A. Rangarajan, R. Bashir, E. Pop, J. W. Lyding, M. H. Thiemens, F. Keilmann, D. N. Basov, Graphene-Based Platform for Infrared Near-Field Nanospectroscopy of Water and Biological Materials in an Aqueous Environment. *ACS Nano* **9**, 7968-7975 (2015).
49. M. Schnell, A. Garciaetxarri, A. J. Huber, K. B. Crozier, J. Aizpurua, R. Hillenbrand, Controlling the near-field oscillations of loaded plasmonic nanoantennas. *Nat. Photonics* **3**, 287-291 (2009).
50. M. Schnell, A. Garciaetxarri, J. Alkorta, J. Aizpurua, R. Hillenbrand, Phase-Resolved Mapping of the Near-Field Vector and Polarization State in Nanoscale Antenna Gaps. *Nano Letters* **10**, 3524-3528 (2010).
51. J. Chen, P. Albella, Z. Pirzadeh, P. Alonsogonzalez, F. Huth, S. Bonetti, V. Bonanni, J. Akerman, J. Nogues, P. Vavassori, Plasmonic nickel nanoantennas. *Small* **7**, 2341-2347 (2011).
52. B. J. Bohn, M. Schnell, M. A. Kats, F. Aieta, R. Hillenbrand, F. Capasso, Near-Field Imaging of Phased Array Metasurfaces. *Nano Letters* **15**, 3851-3858 (2015).

53. H. U. Yang, R. L. Olmon, K. S. Deryckx, X. G. Xu, H. A. Bechtel, Y. Xu, B. A. Lail, M. B. Raschke, Accessing the Optical Magnetic Near-Field through Babinet's Principle. *ACS Photonics* **1**, 894-899 (2014).
54. M. Schnell, P. Sarriguarte, T. Neuman, A. B. Khanikaev, G. Shvets, J. Aizpurua, R. Hillenbrand, Real-Space Mapping of the Chiral Near-Field Distributions in Spiral Antennas and Planar Metasurfaces. *Nano Letters* **16**, 663-670 (2016).
55. A. B. Khanikaev, N. Arju, Z. Fan, D. Purtseladze, F. Lu, J. Lee, P. Sarriguarte, M. Schnell, R. Hillenbrand, M. A. Belkin, Experimental demonstration of the microscopic origin of circular dichroism in two-dimensional metamaterials. *Nat. Commun.* **7**, 12045 (2016).
56. M. Schnell, P. Alonsogonzalez, L. Arzubiaga, F. Casanova, L. E. Hueso, A. Chuvilin, R. Hillenbrand, Nanofocusing of mid-infrared energy with tapered transmission lines. *Nat. Photonics* **5**, 283-287 (2011).
57. Y. Xu, E. Tucker, G. D. Boreman, M. B. Raschke, B. A. Lail, Optical Nanoantenna Input Impedance. *ACS Photonics* **3**, 881-885 (2016).
58. M. Eisele, T. L. Cocker, M. A. Huber, M. Plankl, L. Viti, D. Ercolani, L. Sorba, M. S. Vitiello, R. Huber, Ultrafast multi-terahertz nano-spectroscopy with sub-cycle temporal resolution. *Nat. Photonics* **8**, 841-845 (2014).
59. G. Ni, L. Wang, M. Goldflam, M. Wagner, Z. Fei, A. S. Mcleod, M. K. Liu, F. Keilmann, B. Ozyilmaz, A. H. C. Neto, Ultrafast optical switching of infrared plasmon polaritons in high-mobility graphene. *Nat. Photonics* **10**, 244-247 (2016).
60. M. A. Huber, F. Mooshammer, M. Plankl, L. Viti, F. Sandner, L. Z. Kastner, T. Frank, J. Fabian, M. S. Vitiello, T. L. Cocker, Femtosecond photo-switching of interface polaritons in black phosphorus heterostructures. *Nat. Nanotechnol.* **12**, 207-211 (2017).
61. M. A. Huber, M. Plankl, M. Eisele, R. E. Marvel, F. Sandner, T. Korn, C. Schuller, R. F. Haglund, R. Huber, T. L. Cocker, Ultrafast Mid-Infrared Nanoscopy of Strained Vanadium Dioxide Nanobeams. *Nano Letters* **16**, 1421-1427 (2016).
62. M. Wagner, A. S. Mcleod, S. J. Maddox, Z. Fei, M. Liu, R. D. Averitt, M. M. Fogler, S. R. Bank, F. Keilmann, D. N. Basov, Ultrafast Dynamics of Surface Plasmons in InAs by Time-Resolved Infrared Nanospectroscopy. *Nano Letters* **14**, 4529-4534 (2014).
63. E. Yoxall, M. Schnell, A. Y. Nikitin, O. Txoperena, A. Woessner, M. B. Lundeberg, F. Casanova, L. E. Hueso, F. H. L. Koppens, R. Hillenbrand, Direct observation of ultraslow hyperbolic polariton propagation with negative phase velocity. *Nat. Photonics* **9**, 674-678 (2015).
64. P. Kusch, N. M. Azpiazu, N. S. Mueller, S. Mastel, J. I. Pascual, R. Hillenbrand, Combined Tip-Enhanced Raman Spectroscopy and Scattering-Type Scanning Near-Field Optical Microscopy. *Journal of Physical Chemistry C* **122**, 16274-16280 (2018).
65. C. C. Neacsu, B. B. Van Aken, M. Fiebig, M. B. Raschke, Second-harmonic near-field imaging of ferroelectric domain structure of YMnO_3 . *Phys. Rev. B* **79**, 10 (2009).

66. M. Schnell, P. S. Carney, R. Hillenbrand, Synthetic optical holography for rapid nanoimaging. *Nat. Commun.* **5**, 3499-3499 (2014).
67. F. Huth, A. Chuvilin, M. Schnell, I. Amenabar, R. Krutokhvostov, S. Lopatin, R. Hillenbrand, Resonant Antenna Probes for Tip-Enhanced Infrared Near-Field Microscopy. *Nano Letters* **13**, 1065-1072 (2013).
68. S. Mastel, A. A. Govyadinov, C. Maissen, A. Chuvilin, A. Berger, R. Hillenbrand, Understanding the Image Contrast of Material Boundaries in IR Nanoscopy Reaching 5 nm Spatial Resolution. *ACS Photonics* **5**, 3372-3378 (2018).
69. H. U. Yang, E. Hebestreit, E. E. Josberger, M. B. Raschke, A cryogenic scattering-type scanning near-field optical microscope. *Review of Scientific Instruments* **84**, 023701 (2013).
70. A. S. Mcleod, E. Van Heumen, J. G. Ramirez, S. Wang, T. Saerbeck, S. Guenon, M. Goldflam, L. Anderegg, P. Kelly, A. Mueller, Nanotextured phase coexistence in the correlated insulator V_2O_3 . *Nature Physics* **13**, 80-86 (2016).
71. D. Denkova, Optical Characterization of Plasmonic Nanostructures: Near-Field Imaging of the Magnetic Field of Light. *Springer Theses*, (2016).
72. E. H. Synge, XXXVIII. A suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **6**, 356-362 (1928).
73. J. M. T. Thompson, D. Richards, Near-field microscopy: throwing light on the nanoworld. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **361**, 2843-2857 (2003).
74. H. G. Frey, F. Keilmann, A. Kriele, R. Guckenberger, Enhancing the resolution of scanning near-field optical microscopy by a metal tip grown on an aperture probe. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 5030-5032 (2002).
75. S. Berweger, J. M. Atkin, R. L. Olmon, M. B. Raschke, Adiabatic Tip-Plasmon Focusing for Nano-Raman Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **1**, 3427-3432 (2010).
76. T. Taubner, R. Hillenbrand, F. Keilmann, Performance of visible and mid-infrared scattering-type near-field optical microscopes. *Journal of Microscopy* **210**, 311-314 (2003).
77. B. Twu, S. E. Schwarz, Mechanism and properties of point-contact metal-insulator-metal diode detectors at 10.6 μm . *Appl. Phys. Lett.* **25**, 595-598 (1974).
78. T. Kurosawa, Properties of the S/N Ratio of the Beat Note in Frequency-Mixing Using the W-Ni Point Contact Diode at 32 THz. *Japanese Journal of Applied Physics* **27**, 55-61 (1988).
79. N. Ocelic, A. Huber, R. Hillenbrand, Pseudoheterodyne detection for background-free near-field spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 101124 (2006).
80. S. Amarie, F. Keilmann, Broadband-infrared assessment of phonon resonance in scattering-type near-field microscopy. *Phys. Rev. B* **83**, 4 (2011).

81. T. Taubner, R. Hillenbrand, F. Keilmann, Nanoscale polymer recognition by spectral signature in scattering infrared near-field microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5064-5066 (2004).
82. M. Paulite, Z. Fakhraai, I. T. S. Li, N. Gunari, A. E. Tanur, G. C. Walker, Imaging Secondary Structure of Individual Amyloid Fibrils of a β 2-Microglobulin Fragment Using Near-Field Infrared Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* **133**, 7376-7383 (2011).
83. J. M. Stiegler, Y. Abate, A. Cvitkovic, Y. E. Romanyuk, A. J. Huber, S. Leone, R. Hillenbrand, Nanoscale Infrared Absorption Spectroscopy of Individual Nanoparticles Enabled by Scattering-Type Near-Field Microscopy. *ACS Nano* **5**, 6494-6499 (2011).
84. B. Knoll, F. Keilmann, Enhanced dielectric contrast in scattering-type scanning near-field optical microscopy. *Optics Communications* **182**, 321-328 (2000).
85. P. K. Aravind, H. Metiu, The effects of the interaction between resonances in the electromagnetic response of a sphere-plane structure; applications to surface enhanced spectroscopy. *Surface Science* **124**, 506-528 (1983).
86. I. S. Averbukh, B. M. Chernobrod, O. A. Sedletsky, Y. Prior, Coherent near field optical microscopy. *Optics Communications* **174**, 33-41 (2000).
87. A. Cvitkovic, N. Ocelic, R. Hillenbrand, Analytical model for quantitative prediction of material contrasts in scattering-type near-field optical microscopy. *Opt. Express* **15**, 8550-8565 (2007).
88. A. A. Govyadinov, I. Amenabar, F. Huth, P. S. Carney, R. Hillenbrand, Quantitative Measurement of Local Infrared Absorption and Dielectric Function with Tip-Enhanced Near-Field Microscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 1526-1531 (2013).
89. T. Jiang, V. Kravtsov, M. D. Tokman, A. Belyanin, M. B. Raschke, Ultrafast coherent nonlinear nanooptics and nanoimaging of graphene. *Nat. Nanotechnol.* **14**, 838-843 (2019).
90. M. K. Gunde, Vibrational modes in amorphous silicon dioxide. *Physica B-condensed Matter* **292**, 286-295 (2000).
91. R. V. Der Meel, M. H. A. M. Fens, P. Vader, W. W. Van Solinge, O. Eniolaadefeso, R. M. Schiffelers, Extracellular vesicles as drug delivery systems : lessons from the liposome field. *Journal of Controlled Release* **195**, 72-85 (2014).
92. J. Mihály, R. Deák, I. C. Szigyártó, A. Bóta, T. Beke-Somfai, Z. Varga, Characterization of extracellular vesicles by IR spectroscopy: Fast and simple classification based on amide and CH stretching vibrations. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes* **1859**, 459-466 (2017).
93. Z. Movasaghi, S. Rehman, I. U. Rehman, Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy of Biological Tissues. *Applied Spectroscopy Reviews* **43**, 134-179 (2008).
94. A. Blat, J. Dybas, M. Kaczmarska, K. Chrabaszcz, K. Bulat, R. B. Kostogryś, A. Cernescu, K. Malek, K. M. Marzec, An Analysis of Isolated and Intact RBC Membranes—A Comparison of a Semiquantitative Approach by Means of FTIR, Nano-FTIR, and Raman Spectroscopies. *Analytical Chemistry* **91**, 9867-9874 (2019).

95. J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson, A. Y. Cho, Quantum Cascade Laser. *Science* **264**, 553-556 (1994).
96. C. A. Warwick, W. Y. Jan, A. Ourmazd, T. D. Harris, Does Luminescence Show Semiconductor Interfaces To Be Atomically Smooth. *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2666-2668 (1990).
97. P. Schmidt, F. Vialla, S. Latini, M. Massicotte, K. J. Tielrooij, S. Mastel, G. Navickaite, M. Danovich, D. A. Ruiz-Tijerina, C. Yelgel, V. Fal'ko, K. S. Thygesen, R. Hillenbrand, F. H. L. Koppens, Nano-imaging of intersubband transitions in van der Waals quantum wells. *Nat. Nanotechnol.* **13**, 1035-1041 (2018).
98. P. Caroff, K. A. Dick, J. Johansson, M. E. Messing, K. Deppert, L. Samuelson, Controlled polytypic and twin-plane superlattices in III-V nanowires. *Nat. Nanotechnol.* **4**, 50-55 (2009).
99. J. V. Knutsson, S. Lehmann, M. Hjort, P. Reinke, E. Lundgren, K. A. Dick, R. Timm, A. Mikkelsen, Atomic Scale Surface Structure and Morphology of InAs Nanowire Crystal Superlattices: The Effect of Epitaxial Overgrowth. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 5748-5755 (2015).
100. J. Johansson, L. Karlsson, C. P. T. Svensson, T. Martensson, B. A. Wacaser, K. Deppert, L. Samuelson, W. Seifert, Structural properties of (111)B-oriented III-V nanowires. *Nature Materials* **5**, 574-580 (2006).
101. A. L. Moore, S. K. Saha, R. S. Prasher, L. Shi, Phonon backscattering and thermal conductivity suppression in sawtooth nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 3 (2008).
102. J. Bao, D. C. Bell, F. Capasso, J. B. Wagner, T. Martensson, J. Tragardh, L. Samuelson, Optical properties of rotationally twinned InP nanowire heterostructures. *Nano Letters* **8**, 836-841 (2008).
103. H. Tsuzuki, D. F. Cesar, M. R. D. Dias, L. K. Castelano, V. Lopez-Richard, J. P. Rino, G. E. Marques, Tailoring Electronic Transparency of Twin-Plane 1D Superlattices. *ACS Nano* **5**, 5519-5525 (2011).
104. Z. Ikonc, G. P. Srivastava, J. C. Inkson, Electronic-Properties Of Twin Boundaries And Twinning Superlattices In Diamond-Type And Zinblend-Type Semiconductors. *Phys. Rev. B* **48**, 17181-17193 (1993).
105. Z. Ikonc, G. P. Srivastava, J. C. Inkson, Optical-Properties Of Twinning Superlattices In Diamond-Type And Zinblend-Type Semiconductors. *Phys. Rev. B* **52**, 14078-14085 (1995).
106. M. Li, J. Wang, K. Li, Y. Xing, H. Q. Xu, Growth of InAs nanowires with the morphology and crystal structure controlled by carrier gas flow rate. *J. Cryst. Growth* **430**, 87-92 (2015).
107. R. Carminati, J. Greffet, Influence of dielectric contrast and topography on the near field scattered by an inhomogeneous surface. *J. Opt. Soc. Am. A-Opt. Image Sci. Vis.* **12**, 2716-2725 (1995).
108. M. Levinshstein, S. Rumyantsev, M. Shur, *Handbook Series on Semiconductor Parameters*. WORLD SCIENTIFIC, (1996).

109. Y. B. Li, R. A. Stradling, T. Knight, J. R. Birch, R. H. Thomas, C. C. Phillips, I. T. Ferguson, Infrared reflection and transmission of undoped and Si-doped InAs grown on GaAs by molecular beam epitaxy. *Semicond. Sci. Technol.* **8**, 101-111 (1993).
110. L. O. Olsson, C. B. M. Andersson, M. C. Hakansson, J. Kanski, L. Ilver, U. O. Karlsson, Charge accumulation at InAs surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3626-3629 (1996).
111. Y. B. Li, I. T. Ferguson, R. A. Stradling, R. Zallen, Raman-Scattering By Plasmon Phonon Modes In Highly Doped N-Inas Grown By Molecular-Beam Epitaxy. *Semicond. Sci. Technol.* **7**, 1149-1154 (1992).
112. K. Jeganathan, V. Purushothaman, R. K. Debnath, R. Calarco, H. Luth, Raman scattering on intrinsic surface electron accumulation of InN nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 3 (2010).
113. I. Hamberg, C. G. Granqvist, K. F. Berggren, B. E. Sernelius, L. Engström, Band-gap widening in heavily Sn-doped In₂O₃. *Phys. Rev. B* **30**, 3240-3249 (1984).
114. S. C. Jain, J. M. McGregor, D. J. Roulston, Band-gap narrowing in novel III-V semiconductors. *J. Appl. Phys.* **68**, 3747-3749 (1990).
115. R. Jacob, S. Winnerl, M. Fehrenbacher, J. Bhattacharyya, H. Schneider, M. T. Wenzel, H. Von Ribbeck, L. M. Eng, P. Atkinson, O. G. Schmidt, Intersublevel Spectroscopy on Single InAs-Quantum Dots by Terahertz Near-Field Microscopy. *Nano Letters* **12**, 4336-4340 (2012).
116. C. Wang, T. G. Habteyes, T. S. Luk, J. F. Klem, I. Brener, H. Chen, O. Mitrofanov, Observation of Intersubband Polaritons in a Single Nanoantenna Using Nano-FTIR Spectroscopy. *Nano Letters* **19**, 4620-4626 (2019).
117. K. Liu, J. Xu, T. Yuan, X. C. Zhang, Terahertz radiation from InAs induced by carrier diffusion and drift. *Phys. Rev. B* **73**, 155330 (2006).
118. R. Pandey, N. C. Dingari, N. Spegazzini, R. R. Dasari, G. L. Horowitz, I. Barman, Emerging trends in optical sensing of glycemic markers for diabetes monitoring. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* **64**, 100-108 (2015).
119. S. Hou, C. B. Riley, C. A. Mitchell, R. A. Shaw, J. Bryanton, K. Bigsby, J. T. McClure, Exploration of attenuated total reflectance mid-infrared spectroscopy and multivariate calibration to measure immunoglobulin G in human sera. *Talanta* **142**, 110-119 (2015).
120. M. Kansiz, H. Billmanjacobe, D. Mcnaughton, Quantitative Determination of the Biodegradable Polymer Poly(β -hydroxybutyrate) in a Recombinant Escherichia coli Strain by Use of Mid-Infrared Spectroscopy and Multivariate Statistics. *Applied and Environmental Microbiology* **66**, 3415-3420 (2000).
121. M. C. Estevez, M. Alvarez, L. M. Lechuga, Integrated Optical Devices for Lab-on-a-chip Biosensing Applications. *Laser & Photonics Reviews* **6**, 463-487 (2012).
122. C. Charlton, M. Giovannini, J. Faist, B. Mizaikoff, Fabrication and Characterization of Molecular Beam Epitaxy Grown Thin-Film GaAs Waveguides for Mid-Infrared Evanescent Field Chemical Sensing. *Analytical Chemistry* **78**, 4224-4227 (2006).

123. M. Janotta, F. Vogt, H. Voraberger, W. Waldhauser, J. M. Lackner, C. Stotter, Beutl, Michael, B. Mizaikoff, Direct Analysis of Oxidizing Agents in Aqueous Solution with Attenuated Total Reflectance Mid-Infrared Spectroscopy and Diamond-like Carbon Protected Waveguides. *Analytical Chemistry* **76**, 384-391 (2004).
124. M. Sieger, B. Mizaikoff, Toward On-Chip Mid-Infrared Sensors. *Analytical Chemistry* **88**, 5562-5573 (2016).
125. M. Muneeb, X. Chen, P. Verheyen, G. Lepage, S. Pathak, E. Ryckeboer, A. Malik, B. Kuyken, M. Nedeljkovic, J. Van Campenhout, G. Z. Mashanovich, G. Roelkens, Demonstration of Silicon-on-insulator mid-infrared spectrometers operating at 3.8 μm . *Opt. Express* **21**, 11659-11669 (2013).
126. X. Wang, M. Karlsson, P. Forsberg, M. Sieger, F. Nikolajeff, L. Österlund, B. Mizaikoff, Diamonds Are a Spectroscopist's Best Friend: Thin-Film Diamond Mid-Infrared Waveguides for Advanced Chemical Sensors/Biosensors. *Analytical Chemistry* **86**, 8136-8141 (2014).
127. Y. Chang, V. Paeder, L. Hvozdar, J. Hartmann, H. P. Herzig, Low-loss germanium strip waveguides on silicon for the mid-infrared. *Optics Letters* **37**, 2883-2885 (2012).
128. X. Wang, J. Antoszewski, G. Putrino, W. Lei, L. Faraone, B. Mizaikoff, Mercury-cadmium-telluride waveguides - A novel strategy for on-chip mid-infrared sensors. *Analytical Chemistry* **85**, 10648-10652 (2013).
129. R. Y. Wang, M. A. Caldwell, R. G. D. Jeyasingh, S. Aloni, R. M. Shelby, H.-S. P. Wong, D. J. Milliron, Electronic and optical switching of solution-phase deposited SnSe₂ phase change memory material. *J. Appl. Phys.* **109**, 113506 (2011).
130. Z. Zheng, J. Li, T. Ma, H. Fang, W. Ren, J. Chen, J. She, Y. Zhang, F. Liu, H. Chen, Tailoring of electromagnetic field localizations by two-dimensional graphene nanostructures. *Light-Science & Applications* **6**, 10 (2017).
131. L. Fu, D. Hu, R. G. Mendes, M. H. Rummeli, Q. Dai, B. Wu, L. Fu, Y. Liu, Highly Organized Epitaxy of Dirac Semimetallic PtTe₂ Crystals with Extrahigh Conductivity and Visible Surface Plasmons at Edges. *ACS Nano* **12**, 9405-9411 (2018).
132. Z. Fei, G. O. Andreev, W. Bao, L. M. Zhang, A. S. McLeod, C. Wang, M. K. Stewart, Z. Zhao, G. Dominguez, M. Thiemens, M. M. Fogler, M. J. Tauber, A. H. Castro-Neto, C. N. Lau, F. Keilmann, D. N. Basov, Infrared Nanoscopy of Dirac Plasmons at the Graphene-SiO₂ Interface. *Nano Letters* **11**, 4701-4705 (2011).
133. J. T. Bradshaw, S. B. Mendes, S. S. Saavedra, Planar integrated optical waveguide spectroscopy. *Analytical Chemistry* **77**, 1 (2005).
134. S. B. Mendes, S. S. Saavedra, Comparative analysis of absorbance calculations for integrated optical waveguide configurations by use of the ray optics model and the electromagnetic wave theory. *Applied Optics* **39**, 612-621 (2000).

作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果

基本情况:

姓名: 薛孟飞 性别: 男 出生年月: 1992 年 12 月

籍贯: 河北省 民族: 汉 政治面貌: 中共党员



教育情况:

2011. 09 - 2015. 06, 河北大学物理科学与技术学院获得理学学士学位。

2015. 09 - 2020. 09, 中国科学院物理研究所攻读理学博士学位。

获奖情况:

2019 年度, 中国科学院物理研究所所长奖学金优秀奖。

参加学术活动情况:

2017. 11 重庆 第十二届全国光学前沿问题讨论会

2018. 05 南京 The fifth international conference on Frontiers of Plasmonics

2018. 08 太原 2018 年全国光机电技术及系统学术会议

2019. 05 丹麦 The 9th International Conference on Surface Plasmon Photonics

2019. 08 北京 ChinaNANO 2019

已发表(或正式接受)的学术论文:

1. **M. Xue**, Q. Zheng, R. Chen, L. Bao, S. Du and J. Chen. Tin diselenide van der Waals materials as new candidates for mid-infrared waveguide chips. *Nanoscale* **11**, 14113 (2019).
2. **M. Xue**, M. Li, Y. Huang, R. Chen, Y. Li, J. Wang, Y. Xing, J. J. Chen, H. Yan, H. Xu and J. Chen. Observation and Ultrafast Dynamics of Intersubband Transition in InAs Twinning Superlattice Nanowires. *Adv. Mater.* (Accepted).
3. 薛孟飞, 陈佳宁. 基于扫描探针技术的超分辨光学成像和谱学研究进展[J]. *物理* 48(10):662-676 (2019).
4. L. Wang, R. Chen, **M. Xue**, S. Liu, J. Edgar and J. Chen. Manipulating Phonon Polaritons in Low Loss ^{11}B enriched Hexagonal Boron Nitride with Polarization Control. *Nanoscale* **12**, 8188-8193 (2020).

致 谢

首先感谢恩师陈佳宁教授五年来对我的悉心指导和耐心帮助。每次实验遇到瓶颈时，陈老师总是能给予及时的指导。每次研究思路不清晰时，陈老师总是能给我指点迷津。我十分感恩能在陈老师的指导下度过五年美好的时光。

感谢李运良老师、张佳师姐、朱刚贝师兄、何会军在光路搭建方面的指导和帮助，感谢他（她）们的无私帮助加快了实验系统的建设速度和课题的进展速度。

感谢北京大学徐洪起老师、王晶云老师、邢英杰老师、李明师兄、黄恽晟同学、范富荣同学提供的砷化铟样品，感谢物理所鲍丽宏老师、郑琦同学提供的二硒化锡样品。感谢国家纳米科学中心朱凌老师、叶思源同学提供的细胞外泌体样品。感谢他（她）们提供的高质量样品助力课题进展。感谢复旦大学晏湖根老师、黄申洋同学，北京大学陈建军老师、贾尚瞳同学在学习上的帮助。

感谢量子设计公司李勇君老师、张琦老师在近场显微镜提供的技术支持，感谢杨军涛老师在拉曼显微镜维护提供的帮助，感谢 Toptica 刘延州老师对光纤激光器的维护。感谢他们的技术支持帮我解决实验的后顾之忧。

感谢光物理王冰冰老师、高原老师、王纯老师的帮助，感谢课题组杨翠师姐、陈闰堃师兄、周怡汐师姐、段嘉华师兄、邵菁敏同学、田晓玲同学、张骁晰同学、王露同学、赵永潜同学、刘星辉同学、廖莹同学、张涵同学在学习和生活上的帮助。

感谢冯杰、苏鉴、陈全胜、赵康、曹路、卢嘉泽的关心、鼓励和帮助。

感谢家人长久的理解支持和鼓励。

最后感谢所有在我二十几年学习生涯中支持帮助我的师友。

2020 年 07 月 31 日