



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

博士学位论文

低损耗极化激元的近场光学性质及调控研究

作者姓名: 周怡汐

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

2019 年 12 月

Research on near-field optical properties and manipulation
of low loss polaritons

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
Yixi Zhou

Supervisor: Prof. Jianing Chen

Institute of Physics
Chinese Academy of Sciences

December 2019

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：

日期：

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：

日期：

导师签名：

日期：

摘要

纳米光子学是光学和纳米科学相结合的一个新兴领域,旨在实现亚波长尺度下对光的操控和研究光与纳米尺度物体的相互作用,在量子物理、光催化化学以及生物传感等领域有着广泛的应用。自由空间光子与振荡电荷耦合形成的极化激元为这一目标提供了有效的途径。散射型扫描近场光学显微镜具有突破衍射极限的纳米级空间分辨率,可以在实空间对极化激元进行探测和成像。但极化激元的深入研究需要了解它们的光谱信息,故进一步发展近场成像技术,使其表征同时具有空间和光谱分辨率,对极化激元学的研究非常重要。目前,对极化激元材料的研究主要集中于石墨烯和氮化硼。石墨烯等离激元对自由空间光拥有高的空间局域性且电学可控,但传播寿命较短,仅有百飞秒量级。氮化硼声子极化激元的寿命可以达到皮秒量级,但只能存在于波数范围较窄的剩余射线带内,并且由于宽的能隙,声子极化激元很难实现主动调控。所以寻找更好的极化激元材料以及新的方法调控极化激元是推动纳米光子学发展的主要因素。

论文主要包括三个部分:1. 搭建了超高空间分辨率红外光谱系统,使其对材料的表征同时拥有空间($\sim 10\text{ nm}$)和光谱分辨率($\sim 6.25\text{ cm}^{-1}$)。2. 利用近场成像技术首次对砷化铟纳米线表面等离激元进行了实空间成像,并结合数值模拟研究了其相关物理性质,发现表面等离激元同时具有高的空间局域性和低的传播损耗。同时,通过改变纳米线直径和衬底实现了对表面等离激元性质的调控,包括波长、色散、局域因子以及传播衰减。这一发现为极化激元材料提供了一个新的选择。3. 通过数值模拟,研究了相变材料作为衬底对氮化硼声子极化激元传播的调控,结果表明利用相变材料两种相域提供的不同介电环境可以实现对声子极化激元波前的调控以及亚波长聚焦。相变材料两相域间的可逆转换以及对极化激元材料的无损坏性,为极化激元的调控提供了一种新思路。

关键词: 纳米光谱技术, 极化激元, 低损耗, 调控

Abstract

The emerging nanophotonics, a crossing-field between traditional optics and nanoscience, aims at manipulating light and studying light-matter interaction on nanoscale, showing great potentials in quantum physics, photo-catalysis, and bio-sensing. Polaritons, coupling photons with coherent oscillating charges, provide an effective platform for the goal in nanophotonics. The scattering-type scanning near-field optical microscopy (s-SNOM) is a versatile optical imaging technique with nanoscale spatial resolution of 10 nm, which can probe and image polaritons in real space. In order to measure the spectroscopic information of polaritons, we have to develop s-SNOM, making the characterization simultaneously have spatial and spectral resolution, which will be quite important for polaritonics. The two representative members in polaritonics are graphene and hexagonal boron nitride. The state-of-the-art graphene plasmonics exhibit high spatial confinement of mid-infrared light and gate-tunability. However, the lifetime of graphene plasmon remains as 100 fs, which is not enough for the practical applications. Another powerful candidate in polaritonics is phonon polaritons in boron nitride, whose lifetime can reach up to picoseconds. Given of un-tunability due to the wide bandgap and the narrow Reststrahlen band (200 cm^{-1}) in which phonon polaritons exist, it is always important for nanophotonics to search better polaritonic materials and novel methods for their tuning.

The dissertation is categorized into three aspects: 1. Build home-made Fourier transform infrared nanospectroscopy (nano-FTIR) simultaneously with spatial ($\sim 10\text{ nm}$) and spectral ($\sim 6.25\text{ cm}^{-1}$) resolution. 2. The real space imaging of surface plasmons in indium arsenide (InAs) nanowires was carried out for the first time by using near-field imaging technique, and the related physical properties were studied in combination with numerical simulation. We find that surface plasmons simultaneously exhibit high confinement and low propagation loss. Besides, the characteristics of surface plasmons include plasmon wavelength, dispersion, confinement factor and damping rate, can be controlled by changing the nanowire diameter and the surrounding substrate. This can provide a new choice for polaritonic materials. 3. Because that phase change materials exhibit two phases with different permittivity, we successfully control the propagation and focusing of phonon polaritons in boron nitride by changing local dielectric

environment. The results show that we can engineer polaritonic wavefront and sub-wavelength focusing. Reversible change between two phases of phase change material without damaging polaritonic materials can provide a new idea for the manipulation of polaritons.

Key Words: Nanoscale spectroscopy, Polariton, Low-loss, Tunability

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
目 录.....	V
第 1 章 绪论	1
1.1 课题的背景与意义	1
1.2 低维体系中的极化激元	2
1.2.1 极化激元	2
1.2.2 贵金属等离极化激元	2
1.2.3 石墨烯等离极化激元	6
1.2.4 氮化硼声子极化激元	11
1.2.5 其它类型极化激元	14
1.3 近场光学成像技术原理介绍	14
1.3.1 近场光学概述	14
1.3.2 扫描近场光学成像系统	15
1.3.3 近场成像技术的发展	18
1.4 论文的研究内容	20
第 2 章 超高空间分辨率红外光谱系统的搭建	21
2.1 研究背景	21
2.2 纳米傅里叶变换红外光谱	22
2.2.1 工作原理	22
2.2.2 实验光路	24
2.2.3 背景信号抑制	26
2.2.4 信号归一化	27
2.3 纳米尺度二氧化硅红外光谱的测量	28
2.4 本章小结	29

第 3 章 砷化铟纳米线表面等离子激元近场成像及调控	31
3.1 研究背景	31
3.2 实验部分及理论依据	32
3.2.1 砷化铟纳米线的制备	32
3.2.2 砷化铟纳米线的表征	33
3.2.3 仪器设备	34
3.2.4 理论依据	35
3.3 砷化铟纳米线表面等离子激元性质及调控	40
3.3.1 表面等离子激元近场光学成像	40
3.3.2 表面等离子激元性质的调控	41
3.3.3 不同极化激元材料品质因子的比较	48
3.4 本章小结	49
第 4 章 氮化硼声子极化激元传播调控	51
4.1 研究背景	51
4.2 理论依据	53
4.2.1 介电环境对声子极化激元的影响	53
4.2.2 相变材料 In_3SbTe_2 光学性质及其对声子极化激元的影响	55
4.3 非共振金天线激发声子极化激元的调控	58
4.3.1 声子极化激元折射的调控	58
4.3.2 声子极化激元聚焦的调控	59
4.4 共振金天线激发声子极化激元的调控	61
4.4.1 声子极化激元折射的调控	61
4.4.2 声子极化激元聚焦的调控	64
4.5 本章小结	69
第 5 章 总结与展望	71
参考文献	73
作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果	87

致 谢.....89

图形列表

图 1.1 表面等离激元色散关系与耦合	4
图 1.2 金属纳米材料的光场局域与聚焦	5
图 1.3 石墨烯表面等离激元	8
图 1.4 具有长寿命的石墨烯等离激元	9
图 1.5 不同模式石墨烯等离激元	10
图 1.6 石墨烯等离激元的应用	10
图 1.7 氮化硼双曲线型声子极化激元特性	12
图 1.8 氮化硼双曲线型声子极化激元	13
图 1.9 过渡金属硫化物激子极化激元	14
图 1.10 三类扫描近场光学显微镜	16
图 1.11 商业化孔径型扫描近场光学显微镜	16
图 1.12 两类无孔型扫描近场光学显微镜	17
图 1.13 超快近场技术的应用	18
图 1.14 聚甲基丙烯酸甲酯和聚二甲基硅氧烷的纳米傅里叶变换红外光谱	19
图 2.1 迈克尔逊干涉仪光路示意图	22
图 2.2 自主搭建 nano-FTIR 实验光路示意图	24
图 2.3 自主搭建 nano-FTIR 的测试	25
图 2.4 二氧化硅的红外光谱	28
图 3.1 砷化铟纳米线扫描电子显微镜图	33
图 3.2 孪晶超点阵砷化铟纳米线透射电子显微镜图	33
图 3.3 不同掺杂浓度下砷化铟纳米线介电常数实部 (a) 和虚部 (b) 图	35
图 3.4 数值模拟的砷化铟纳米线表面等离激元模式	36
图 3.5 砷化铟纳米线表面等离激元三维模拟	37
图 3.6 砷化铟二维薄膜和一维纳米线表面等离激元色散关系图	38
图 3.7 砷化铟纳米线表面等离激元近场光学成像	40
图 3.8 砷化铟纳米线直径对表面等离激元性质的影响	41

图 3.9 非均匀砷化铟纳米线近场光学响应	43
图 3.10 砷化铟纳米线表面等离子激元近场光学信号振荡图	44
图 3.11 硅衬底上, 砷化铟纳米线表面等离子激元近场光学图	45
图 3.12 硅衬底上, 局域因子随砷化铟纳米线直径变化图	46
图 3.13 介电环境对表面等离子激元性质的影响	47
图 3.14 不同极化激元材料的局域因子和逆阻尼比	48
图 4.1 氮化硼中红外波段双曲特性	52
图 4.2 In_3SbTe_2 的光学性质	55
图 4.3 不同形状 c-IST	55
图 4.4 不同形状 c-IST 边界激发氮化硼声子极化激元电场分布实部图	56
图 4.5 非共振金天线激发通过矩形 c-IST 的氮化硼声子极化激元传播	58
图 4.6 非共振金天线激发通过平凸透镜的氮化硼声子极化激元传播	59
图 4.7 非共振金天线激发通过平凹透镜的氮化硼声子极化激元传播	60
图 4.8 共振金天线激发氮化硼声子极化激元电场分布实部图	61
图 4.9 共振金天线激发下, 氮化硼声子极化激元通过直角三角形 c-IST 的折射	61
图 4.10 共振金天线激发下, 氮化硼声子极化激元通过梯形 c-IST 的折射	63
图 4.11 氮化硼声子极化激元通过不同形状 c-IST 的电场分布实部图	63
图 4.12 氮化硼声子极化激元通过不同透镜形状 c-IST 的亚波长聚焦	64
图 4.13 单个凸透镜对氮化硼声子极化激元的亚波长聚焦	65
图 4.14 氮化硼声子极化激元的调控	67
图 4.15 双凸透镜对氮化硼声子极化激元的亚波长聚焦	68
图 4.16 氮化硼声子极化激元传播的调控	69

表格列表

表 2.1 自主搭建和商业型 nano-FTIR 参数比较.....	29
表 4.1 不同形状和尺寸 c-IST 边界激发氮化硼声子极化激元强度	57
表 4.2 不同激发频率下, a-IST 和 c-IST 中声子极化激元波长	66
表 4.3 不同凸透镜厚度下, a-IST 和 c-IST 中声子极化激元波长	67

第 1 章 绪论

1.1 课题的背景与意义

自上世纪五十年代黄昆及其合作者提出光子与横光学声子的耦合模式可用量子化极化激元模型描述以来,极化激元学已经成为现代物理学的一个重要分支,其旨在通过光子与其它粒子或准粒子之间的相互作用来实现自由空间光的纳米聚焦及操控。科学家最早在贵金属中发现等离极化激元,即光子与自由载流子集体振荡之间的相互耦合,其可以打破传统衍射极限的影响,极大的推动了纳米光子学、光谱学以及分子化学的发展。然而,由于金属中自由载流子迁移率较低,有效质量较大,金属等离极化激元的操控频率一般为可见光和近红外波段,且朗道衰减较高,因此如何实现长波长电磁场(中远红外、太赫兹等)的操控一直是困扰人们的问题。2004年,英国曼彻斯特大学的物理学家 Geim 和 Novoselov 第一次成功制备了单层石墨结构,称为石墨烯^[1]。石墨烯的出现为人类在原子尺度上制备新材料提供了思路,得益于天然层状材料弱的层间范德瓦尔斯作用力,科学家通过机械剥离等多种方法得到了多种类型的二维原子晶体,又称为范德瓦尔斯晶体。多种范德瓦尔斯晶体为极化激元学建立了一座丰富的图书馆。迄今为止,已经有实验证明范德瓦尔斯晶体中存在不同类型的极化激元,其操作频率可覆盖几乎整个电磁波谱(可见光、红外以及太赫兹波段等),为极化激元学的发展打开了一扇新的大门^[2,3]。目前,极化激元学的研究主要包括两大方向:1.开发新的极化激元材料;2.对已有极化激元的物理性质进行更深层次的研究。

本论文研究内容将围绕这两个方向进行,首先,通过搭建超高空间分辨率红外光谱系统为今后极化激元学在化学领域的应用奠定基础;其次,致力于开发新的极化激元材料,使其能够支持低损耗、高局域的极化激元模式;最后,对声子极化激元的光学性质及调控进行了研究。

1.2 低维体系中的极化激元

1.2.1 极化激元

固体材料是由大量粒子（如电子、离子）所组成的复杂多体系统，因为粒子之间强的相互作用，很难精确求解其运动状态，所以为了简化求解，固体物理引入了元激发的概念，即能量靠近基态的基本激发单元，也称为准粒子，具有确定的能量和波矢（准动量）^[4]。元激发分为两类，一类是集体激发，如晶体中晶格振动的格波（声子）、铁磁材料的自旋波（磁振子）、金属中的自由电子集体振荡（等离子激元）；另一类是单粒子激发，如半导体中的电子-空穴对（激子）、超导体中的库珀对等^[4,5]。

极化激元是光与准粒子（如：自由电子、声子、激子等）相互作用耦合形成，不仅可增强光与物质的相互作用，还能将自由空间光局域在纳米尺度，实现在纳米尺度下对光的操控。极化激元的概念起源于对电磁波与离子晶体中光学声子相互作用的研究。20世纪50年代，Tolpygo 和黄昆提出了离子晶体中靠近光学声子频率的光波经典理论，预言了光学声子-电磁波耦合模（声子极化激元）的存在^[6]，并被 Henry 和 Hopfield 于 1965 年在实验中证实^[7]。真空中的电磁波传播速度不变，但在介质中传播时，若电磁波频率接近介质内部的准粒子（如离子晶体中的光学声子）共振频率，两者将发生能量交换与耦合，形成极化激元，导致光子和准粒子的色散曲线转变为“上”、“下”两条分裂的分支，从而产生一系列新奇的物理特性。这表明电磁波在介质内的传播模式为介质特征模式，而介质的介电常数也将依赖于电磁波的频率。极化激元的概念随后被推广到电磁波与一切准粒子的相互作用，常见的主要包括金属中的等离子极化激元（通常简称为等离子激元）、半导体中的等离子激元或激子极化激元、极性晶体中的声子极化激元、超导体中的库珀对极化激元，铁磁材料的磁振子极化激元以及异质结中的杂化极化激元等^[2,8]。

1.2.2 贵金属等离子极化激元

不同类型的极化激元中，金属的等离子激元是最早被研究的。等离子激元是由电磁波与金属表面自由电子的集体振荡耦合形成的准粒子，从波动学角度讲，等离子激元又是一种是沿着金属与介质界面传播的倏逝波，其强度沿垂直于界面呈指数

衰减。由于金属等离激元的界面局域性，一般也称为表面等离激元。产生表面等离激元的频率范围由金属中载流子（电子或空穴）的等离子体频率（ ω_p ）和介质的介电常数共同决定。金属具有高的载流子浓度，其等离子体频率在紫外或可见光波段，因此通常只能在较短波长的可见和近红外波段观测到表面等离激元。当低于等离子体频率的电磁波入射到金属表面时，金属表面的自由电子将以相反方向集体振荡，造成介电常数的实部为负且在金属内部产生倏逝场。通常用 Drude 模型定义金属的介电常数：

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right) \quad (1.1)$$

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{m^*\varepsilon_0} \quad (1.2)$$

其中 ε_∞ 为金属的高频介电常数， ω 是入射光频率， γ 是衰减常数， ω_p 是等离子体频率， N ， e ， m^* 和 ε_0 分别是自由电子密度，电子电荷，载流子有效质量和真空介电常数。

当考虑半无限大的金属-介质界面，通过求解麦克斯韦方程，可以得到金属 ($z < 0$) 和介质 ($z > 0$) 中各自的电场分布^[9]：

$$E_x(z) = iA_1 \frac{1}{\omega\varepsilon_0\varepsilon_1} k_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z} \quad (1.3)$$

$$E_z(z) = -A_1 \frac{\beta}{\omega\varepsilon_0\varepsilon_1} e^{i\beta x} e^{k_1 z} \quad (1.4)$$

$$E_x(z) = iA_2 \frac{1}{\omega\varepsilon_0\varepsilon_2} k_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (1.5)$$

$$E_z(z) = -A_2 \frac{\beta}{\omega\varepsilon_0\varepsilon_2} e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (1.6)$$

A_1 、 A_2 是金属和介质中的电磁场振幅， ω 是入射光频率， ε_0 、 ε_1 、 ε_2 分别是真空、金属和介质的介电常数， k_1 、 k_2 是波矢在金属、介质中的 z 方向分量， β 是沿 x 方向传播的表面等离激元传播常数。

考虑电磁场在界面处的连续，即 $A_1 = A_2$ ， $k_2/k_1 = -\varepsilon_2/\varepsilon_1$ ，则：

$$k_1^2 = \beta^2 - k_0^2 \varepsilon_1 \quad (1.7)$$

$$k_2^2 = \beta^2 - k_0^2 \varepsilon_2 \quad (1.8)$$

最终可得到传播于界面处的表面等离激元色散关系：

$$\beta = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}} \quad (1.9)$$

k_0 是入射电磁波在自由空间中的波矢。

表面等离子激元只存在于介电常数实部为相反符号的两种材料界面。金属的介电常数取决于入射光的频率，当 $\varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2 = 0$ 时，传播常数 $\beta \rightarrow \infty$ ，此时入射光与自由电子集体振荡发生共振，产生表面等离子激元，共振频率为：

$$\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1+\varepsilon_2}} \quad (1.10)$$

图1.1a为金属与介质的表面等离子激元色散曲线，从图中可以看出，表面等离子激元的传播常数大于光在介质中的波矢，意味着其传播速度慢于自由空间光^[10]。因为能量和动量守恒定律，自由空间光无法直接激发表面等离子激元，所以需要采用特殊技术减慢入射光波以实现两者的动量匹配。一类是利用棱镜耦合激发或光栅衍射激发，产生传播型表面等离子激元（图1.1b-d）^[11]。另一类激发方式是将自由空间光与亚波长颗粒进行耦合，通过小颗粒尺寸的Mie散射提供额外的动量补偿。这种方式激发的是局域型表面等离子激元（图1.1e）^[12]。

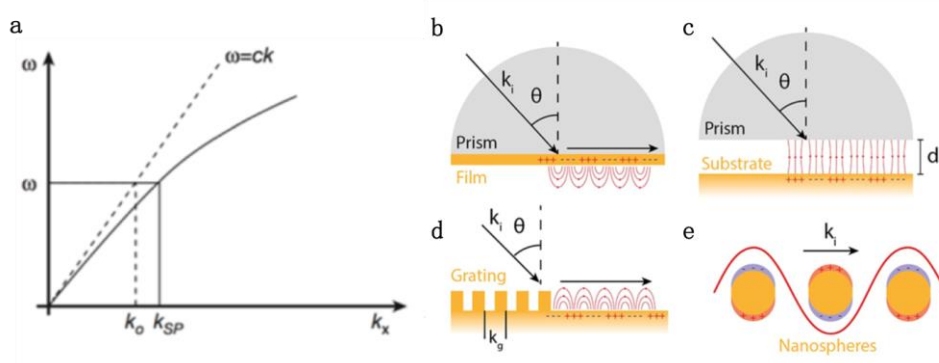


图 1.1 表面等离子激元色散关系与耦合。(a) 金属等离子激元色散关系；(b) - (e) 提供动量补偿，激发表面等离子激元的方法：(b) Kretschmann 型棱镜；(c) Otto 型棱镜；(d) 光栅结构；(e) 亚波长颗粒。^[13]

Fig. 1.1. The dispersion relation and coupling of surface plasmons. (a) The dispersion relation for electromagnetic waves in metal; (b)-(e) methods to excite surface plasmons in order to provide momentum compensation: (b) Kretschmann lens; (c) Otto lens; (d) grating structure; (e) subwavelength particles.^[13]

金属等离子激元的另一个特点是其动量远远超过与之对应的自由空间光动量，意味着等离子激元波长远小于入射光波长。在传统光学中，显微技术空间分辨率受

到衍射极限（Abbe衍射极限）的限制，无法分辨距离小于入射光波长二分之一的两个物体。金属表面等离子激元可以突破衍射极限，将自由空间光局域在纳米量级，对实现亚波长光学器件至关重要。主要的研究是基于二维金属薄膜^[14]、一维金属纳米线结构的传播型表面等离子激元^[8]和不同形状、尺寸的金属纳米结构的局域型表面等离子激元^[15-17]。图1.2a，展示了可见光（785 nm）激发银纳米线上表面等离子激元，实现亚波长尺度的传播，且传播距离达到10.1 μm 。图1.2b中，Bozhevolnyi等还通过V-型金属槽实现了长程传播（约100 μm ）的等离子激元波导结构^[18]。随着微纳米加工技术的发展，更加复杂的金属结构被制备，如图1.2c，Schnell等人借鉴射频天线理论中的传输线结构制备了微米级金属结构，成功实现了中红外光的纳米聚焦（ $\lambda_0/150$ ）^[19]。而图1.2d-f中，展示了不同尺寸和形状的金属纳米结构对光波的纳米局域和光场增强。

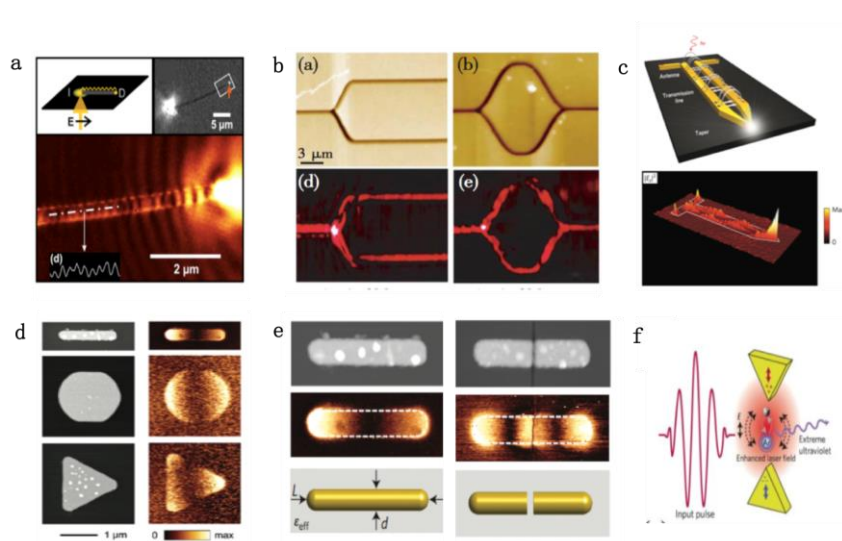


图 1.2 金属纳米材料的光场局域与聚焦。（a）银纳米线表面等离子激元传播^[8]；（b）V-型金属槽等离子激元光波导^[18]；（c）金属传输线结构等离子激元传播与纳米聚焦^[19]；（d）金纳米结构等离子激元局域模式^[15]；（e）不同金属纳米棒结构局域态等离子激元^[16]；（f）蝴蝶结型金属天线光场局域与增强^[17]。

Fig. 1.2. Optical field confinement and focusing of metal nano materials. (a) Propagation of surface plasmons in silver nanowires^[8]; (b) optical waveguide of surface plasmons in V type metal groove^[18]; (c) propagation and nano focusing of plasmons in metal transmission line^[19]; (d)

localized plasmonic modes in gold nanostructures^[15]; (e) localized plasmons in different metal nanorods^[16]; (f) optical confinement and enhancement of bow metal antenna^[17].

由于一般的金属材料的能态密度很大,在其等离激元的光学操控频率内,我们通常需要考虑带内和带间跃迁,这时就会引起很大的光学损耗,再加上朗道衰减,一般贵金属等离激元的寿命在几十飞秒量级,这极大的限制了其在实际应用的潜力。与此同时,能带态密度大还带来了另外一个问题,就是金属的光学性质很难通过施加外界条件调控。并且金属的表面等离激元共振频率通常在紫外-可见-近红外波段,在较长的波长下,金属的介电常数有一个很大的负值,对于中红外波段的光学响应近似于一个导体,无法对电磁波进行高度的光场局域。而中红外波段对应于分子的振动能量,对光谱学、生物学等多门学科都非常重要,故如何开发红外波段的等离激元材料,实现纳米尺度下的中远红外光的调控至关重要。

1.2.3 石墨烯等离极化激元

石墨烯是一种由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成的单原子层厚度的二维材料。由于其热力学不稳定性,石墨烯结构被预言无法在常温常压下制备合成。直到 2004 年,英国曼彻斯特大学物理学家 Geim 和 Novoselov 采用机械剥离法成功从石墨中分离得到石墨烯,并观察到包括常温量子霍尔效应、超强光吸收等一系列新奇物理性质。后期大量研究又表明石墨烯具有独特的线性能量色散关系,且其光电导在宽频域范围内(可见光到太赫兹)都为常数 ($e^2/4\hbar$)^[20,21]。一系列独特的物理化学性质使得石墨烯成为新一代明星材料,其两位发现者也在 2010 年获得诺贝尔物理学奖。

由于石墨烯是一种半金属,在悬空状态下其带隙为零,故石墨烯可以作为一种新的等离激元材料。相比于传统贵金属,石墨烯有以下三个优点,首先,传统贵金属如金的载流子浓度约 1 每原子,而石墨烯是一种半金属,载流子浓度约 0.01 每原子,远低于贵金属。这使得石墨烯的 Drude 权重可以有效的通过电学、化学、光学方法调控^[22-24]。并且由于低的载流子浓度,石墨烯等离激元具有从近红外到太赫兹的宽波段操作频率。其次,石墨烯天然的二维属性,使其等离激元可以避免库仑屏蔽效应,更加容易的被调控^[25]。第三,石墨烯因其低的密度态和

相对较弱的电子-声子相互作用，而拥有高的载流子迁移率，可达 $10^6 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ ，有助于获得高品质因子的等离激元^[26]。

研究石墨烯光学性质时，通常采用随机相位近似（Random phase approximation, RPA）下与频率相关的动态光电导描述，同时考虑了带内和带间跃迁^[27,28]。光电导与石墨烯的掺杂能级（费米能级）相关，因此可通过电场、磁场和化学掺杂转移费米能级进而调控光电导^[29-34]。石墨烯等离激元色散关系遵循二维体系的一般色散关系即 $\omega_{sp}(q) \propto \sqrt{q}$ 。2007 年，Mikhailov 和 Zeigler 首次在理论上预言了石墨烯中存在横向电场模式^[35]。2009 年，Jablan 用 RPA 方法研究了掺杂石墨烯的等离激元，理论表明，在低于光学声子模式频率的激发下，当掺杂足够大时，等离激元可同时具有高局域和低损耗的特性^[36]。随后，Liu 等用电子能损失谱在实验上研究了碳化硅衬底上的单层石墨烯等离激元色散关系，如图 1.3a 和 b^[37]。

石墨烯等离激元和自由空间光存在动量失配，因此想要将光耦合入石墨烯需要提供大的动量补偿，常见的方法分别有光栅和棱镜耦合^[9,38]、金属针尖激发^[39,40]以及制备石墨烯微纳米结构^[41-43]。2012 年，Gao 等提出利用硅光栅结构激发了单层石墨烯等离激元，并用时域有限差分模拟证明和预测激发的等离激元波具有高局域性以及和金属纳米结构可比拟的传播长度^[44]。同年，Fei 等和 Chen 等同时独立采用纳米级的金属针尖实现了中红外入射光的聚焦，产生了强的局域电磁场和大的动量分布（约为针尖半径的倒数）^[45]。如图 1.3c 和 d 所示，他们通过散射型扫描近场光学显微镜（s-SNOM）分别在二氧化硅和碳化硅衬底上，首次实现石墨烯等离激元的激发与实空间成像。实验结果表明，金属针尖在中红外光照射下可提供足够的动量补偿，被针尖激发的等离激元沿着石墨烯表面传播至石墨烯边界后将会被反射，从而形成平行于边界的干涉条纹，条纹间距为等离激元波长的一半，验证了中红外光被压缩，石墨烯等离激元具有强的空间局域性（ $\lambda_0/\lambda_{sp} \approx 40$ ）。2014 年 Gerber 等利用散射型扫描近场光场显微镜研究了被晶界、堆错等反射的石墨烯等离激元并获得完整的振幅、相位信息^[46]。虽然针尖激发石墨烯形成的干涉驻波条纹可以提供很多有用的物理信息，包括波长、色散等，但其复杂的成像机制无法直接观测等离激元波前的变化过程。为了解决这一问题，Pablo 等在石墨烯上制备共振金属天线，通过金天线而不是针尖激发等离激元，

此时可以直观的看到石墨烯等离激元波前的形状，通过设计不同形状的金属天线，还可以实现石墨烯等离激元的纳米聚焦（图 1.3e）^[47]。

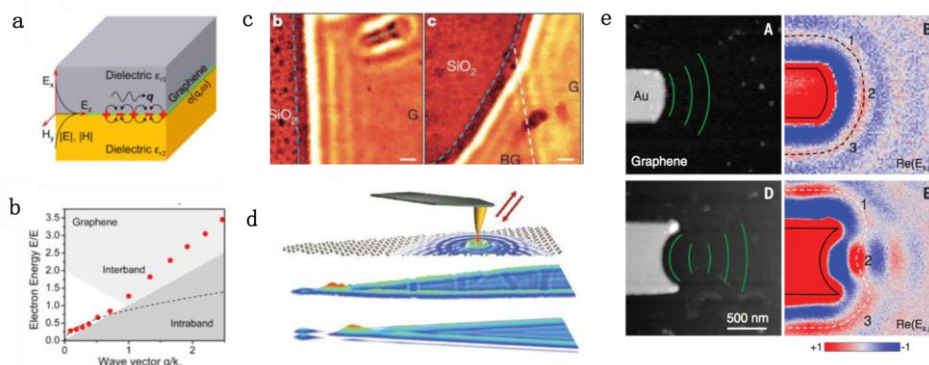


图 1.3 石墨烯表面等离激元。（a）碳化硅衬底上石墨烯等离激元^[37]；（b）碳化硅衬底上石墨烯等离激元色散关系^[37]；（c）二氧化硅衬底上石墨烯等离激元近场光学图^[39]；（d）碳化硅衬底上石墨烯等离激元近场光学图^[40]；（e）金天线对石墨烯等离激元的激发^[47]。

Fig. 1.3. Graphene plasmons. (a) Schematic of graphene plasmons on SiC substrate^[37]; (b) the dispersion relation of graphene plasmons on SiC substrate^[37]; (c) near-field optical images of graphene plasmons on SiO₂ substrate^[39]; (d) near-field optical images of graphene plasmons on SiC substrate^[40]; (e) excitation of graphene plasmons by gold antenna^[47].

相比于传统贵金属等离激元，石墨烯等离激元确实具有高局域、可调控等多个优点，但其应用受到很大限制。这是因为在实验中石墨烯等离激元的寿命比理论计算要小很多，其寿命仅为几十飞秒，其传播距离仅为几个波长^[23]。石墨烯等离激元高的传播损耗主要来自于石墨烯内在的热声子、表面的杂质、缺陷导致的电子散射，衬底的介电损耗，等离激元与衬底声子之间的耦合等^[48-50]。为了减小石墨烯等离激元的传播损耗，Woessner 等制备了氮化硼/石墨烯/氮化硼异质结（图 1.4a），由于石墨烯和氮化硼的晶格匹配度很高，且氮化硼在石墨烯等离激元波段没有光学声子存在，这就极大的降低了衬底对石墨烯等离激元的散射，通过这一方法，石墨烯等离激元的寿命增大一个数量级，可达 500 飞秒左右^[51]。但样品的制备过程较为复杂。另外一种减小石墨烯等离激元传播损耗的思路是降低石墨烯本征声子对电子以及电子-电子的散射，如图 1.4b，哥伦比亚大学的 Basov 研究组将石墨烯置于液氮温区，极大的降低了声子散射的影响，成功提升石墨烯等离激元寿命到皮秒量级，可以观测到十几个传播条纹^[52]。除此之外，Yang 等人将石墨烯等离激元与氮化硼声子极化激元耦合（图 1.4c）^[53]。由于可以有效的

避免电子散射，声子极化激元的寿命一般在皮秒量级，石墨烯等离激元与之耦合后会产生一种新的杂化极化激元，其寿命要比石墨烯等离激元增加一个数量级。

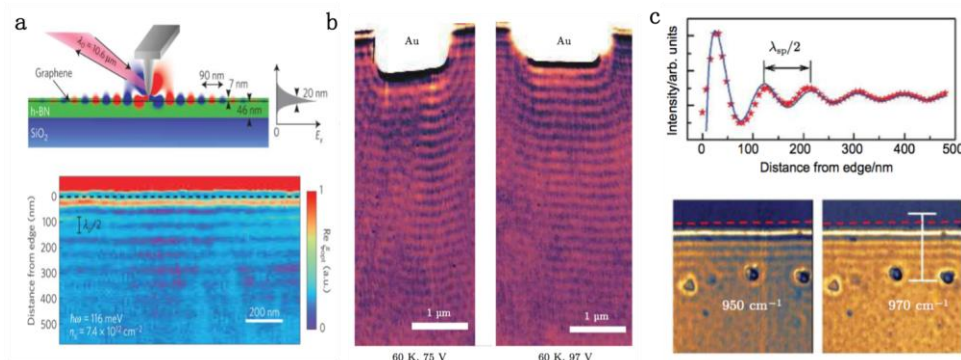


图 1.4 具有长寿命的石墨烯等离激元。(a) 氮化硼/石墨烯/氮化硼异质结中的低损耗石墨烯等离激元近场光学图^[51]；(b) 液氮温区下的石墨烯等离激元近场光学图^[52]；(c) 石墨烯/氮化硼异质结中杂化的等离-声子极化激元近场光学图^[53]。

Fig. 1.4. Graphene plasmons with long lifetime. (a) Near-field optical images of low-loss graphene plasmons in hBN/graphene/hBN heterostructures^[51]; (b) near-field optical images of graphene plasmons with ultralong propagation lifetime under liquid-nitrogen temperature^[52]; (c) near-field optical images of hybridized plasmon-phonon polaritons in graphene/hBN heterostructures^[53].

石墨烯等离激元中除了最常见的二维传播模式外，还有一维边界模式和局域模式。Alexey 等和 Fei 等分别独立地研究了石墨烯等离激元的一维边界模式（图 1.5a 和 b）^[54, 55]。与二维模式相比，一维边界模式的光学信号更弱，这是因为在石墨烯边界只有一半的 Drude 电子。但一维边界模式具有更强的局域能力，即在同一入射频率下，边界模式的波长更小，其体局域因子可以达到 10^8 。由于传统的热点（hot-spot）效应，石墨烯等离激元的局域模式具有更高的空间局域性和光与物质相互作用。如图 1.5c, Fei 等在石墨烯纳米泡中观测到等离激元局域“热点”（hot-spot），入射光波数为 910 cm^{-1} ，局域因子可达 10^6 ，相比于传播模式，近场强度增强了两倍^[56]。除此之外，石墨烯纳米带中可以同时存在传播模式和局域模式，通过改变入射光偏振，Fei 等可以有效调控石墨烯纳米带中等离激元局域模式所占比重，从而调控石墨烯纳米带的电磁场分布模式及其光吸收^[57]。

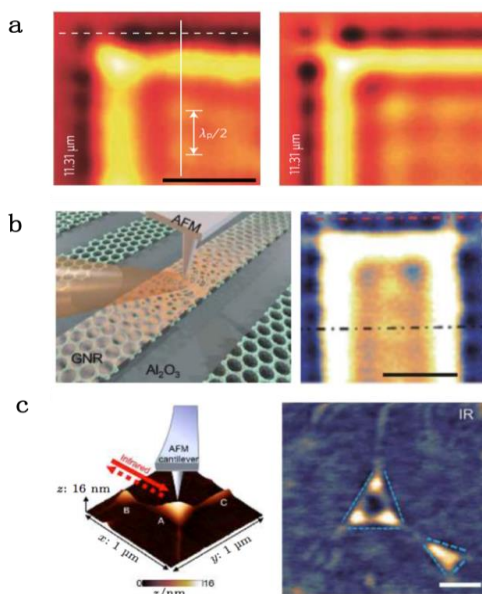


图 1.5 不同模式石墨烯等离激元。(a) 石墨烯纳米方块等离激元一维边界模式和二维模式的近场光学图^[54]；(b) 石墨烯纳米带等离激元一维边界模式近场光学图^[55]；(c) 石墨烯纳米泡等离激元局域模式近场光学图^[56]。

Fig. 1.5. Graphene plasmons with different modes. (a) Near-field optical images of experimental and simulated 1D edge mode and 2D sheet mode in graphene nanocubes^[54]; (b) near-field optical images of 1D edge mode in graphene nanoribbons^[55]; (c) near-field optical images of localized mode in graphene nanobubbles^[56].

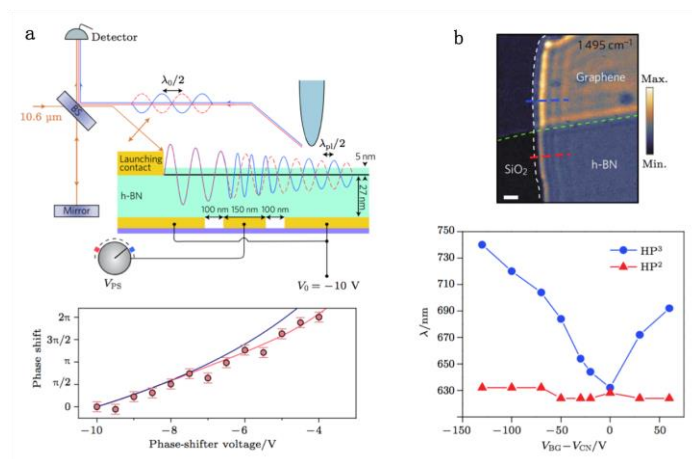


图 1.6 石墨烯等离激元的应用。(a) 石墨烯等离激元的光相位调制器^[58]；(b) 石墨烯/氮化硼杂化极化激元^[59]。

Fig. 1.6. The applications of graphene plasmons. (a) Phase control of infrared light by gate-tunable graphene plasmons^[58]; (b) hybridized polaritons in graphene/hBN heterostructures^[59].

石墨烯等离激元的应用主要基于其电学可控性和与其它极化激元的强耦合。如图1.6a所示，Woessner等实现了基于石墨烯等离激元的光相位调制器，通过背栅电压改变石墨烯载流子浓度及光电导，其等离激元相位可以实现从0到 2π 的连续调控^[58]。石墨烯等离激元相位调制器具有高的调制效率和小的器件尺寸，为今后纳米光学器件打下了基础。另外一个石墨烯等离激元应用的重要实验是通过石墨烯等离激元和氮化硼声子极化激元耦合，实现声子极化激元的电学调控（图1.6b）^[59]。可以看到，石墨烯等离激元可以视为一把万能钥匙，通过相互耦合，有潜力实现几乎所有极化激元的电学可调控，这对于整个极化激元学领域都至关重要。

1.2.4 氮化硼声子极化激元

声子极化激元是由极性晶体中的光学声子与长波长光（中红外至太赫兹）相互作用耦合产生。常见的极性晶体材料包括中红外波段的六角氮化硼^[60-62]、碳化硅^[63,64]和小于 10 THz 波段的砷化镓^[65,66]、磷化铟^[67]等。由于在极性材料中引起光学损耗的光学声子散射通常发生在超过皮秒量级的尺度上^[12,67]，因此声子极化激元的品质因子一般远高于等离激元。通过改变高质量极性晶体的晶格特性，为在宽光谱范围内支持局域型、传播型或介电常数接近于零^[68]等声子极化激元模式提供了丰富的选择。

大多数极性材料的声子极化激元产生在中红外波段。如图 1.7a，材料的介电常数有两种特殊形式，一种是接近于零（ $\epsilon \approx 0$ ），另一种是增大到极值（ $\epsilon \gg 1$ ）^[69]。在介电常数接近于零（ ω_{LO} ）和介电常数接近于极值（ ω_{TO} ）的频率之间，这些极性材料类似于传统金属，对入射辐射有强烈的反射。光在这个频率范围无法传播，因此这个频率范围被称为剩余射线带（Reststrahlen band）。

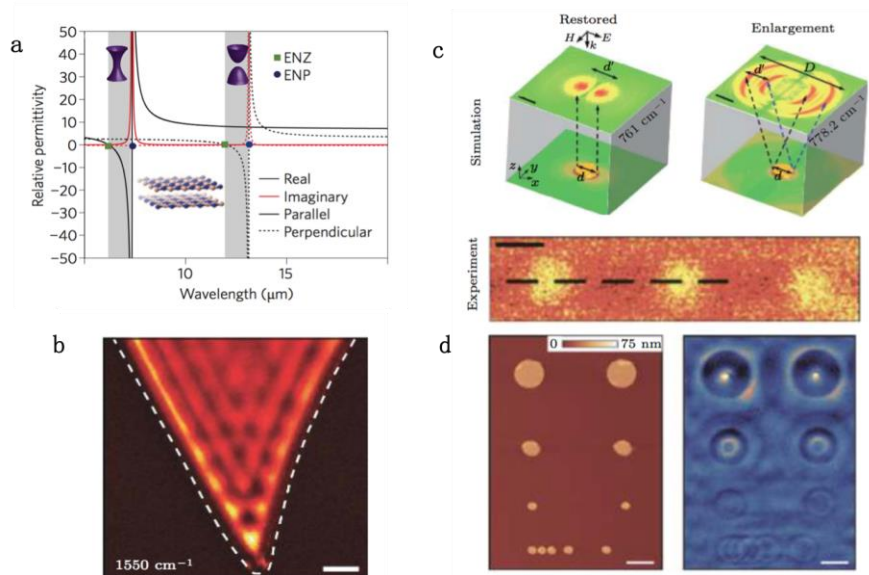


图 1.7 氮化硼双曲线型声子极化激元特性。(a) 氮化硼平面内和平面外介电常数^[69]；(b) 氮化硼声子极化激元近场光学成像^[62]；(c) 氮化硼声子极化激元突破衍射极限的超分辨成像^[70]；(d) 基于氮化硼对光场的亚波长聚焦^[71]。

Fig. 1.7. hBN phonon polariton properties. (a) In-plane and out-of-plane permittivity of hBN^[69]; (b) near-field optical imaging of phonon polaritons in hBN^[62]; (c) super resolution imaging of phonon polaritons in hBN^[70]; (d) sub-wavelength focusing of mid-infrared light through a hBN crystal^[71].

近年来，二维层状六角氮化硼（hBN）被研究证实为一种天然的双曲线型材料，在剩余射线带内具有声子极化激元响应。这种材料不同于传统的各向同性材料，因为各原子层间弱的范德瓦尔斯键使其在光学上具有各向异性。2014年 Dai 等首次在实空间观测到了二维氮化硼晶体的双曲线型声子极化激元（图 1.7b），发现其具有与石墨烯等离激元相似的特性^[62]。针尖激发的声子极化激元向外传播，当到达氮化硼边界处被反射并形成平行于边界的干涉条纹，条纹间距为声子极化激元波长的一半。氮化硼声子极化激元具有类似石墨烯等离激元的局域因子（ $\lambda_0/\lambda_{sp} \approx 25$ ），并且传播长度比石墨烯等离激元高出约 10 倍。基于光学各向异性和高的品质因子，氮化硼声子极化激元还可实现超分辨成像（图 1.7c）^[70]和亚波长聚焦（图 1.7d）^[71]。Alfaro-Mozaz 等还在氮化硼天线中观察到了声子极化激元的 Fabry-Perot 共振（图 1.8a），且改变天线的长度可以看到不同的极化激元模式分布^[72]。声子极化激元除了体局域型，还存在表面局域型。如图 1.8b，当氮化硼光轴被旋转 90°，针尖可在边界处激发表面局域的声子极化激元，与体局域

声子极化激元拥有类似的寿命，但却更高的光场局域性^[73]。此外，Dai 等还实现了不同氮化硼角度对表面局域的声子极化激元传播特性的调控，从全透射到全反射（图 1.8c）^[74]。氮化硼的光学各向异性仅存在于面外方向，最近，Li 等通过微纳加工的方法在氮化硼上刻蚀光栅制备了超表面结构^[75]，在实空间观察到了具有面内双曲色散的声子极化激元波前，实现了面内光学各向异性（图 1.8d）。

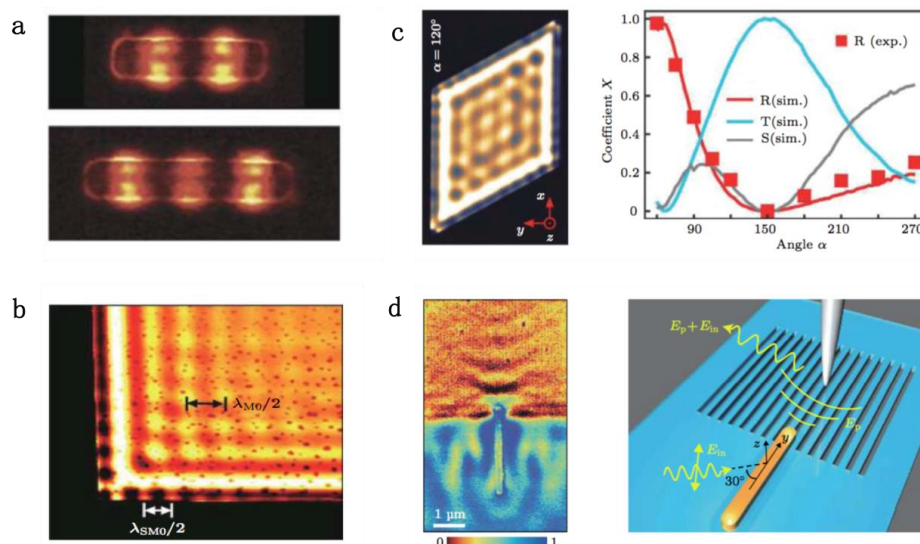


图 1.8 氮化硼双曲线型声子极化激元。（a）不同长度氮化硼纳米天线声子极化激元共振模式^[72]；（b）氮化硼声子极化激元表面和体局域模式^[73]；（c）不同氮化硼角度对声子极化激元传播的调控^[74]；（d）人工构造氮化硼超表面实现平面内光学各向异性^[75]。

Fig. 1.8. Hyperbolic phonon polaritons in hBN. (a) Resonant modes of phonon polaritons in hBN antenna with different lengths^[72]; (b) surface and volume-confined mode of phonon polaritons near the edge of hBN crystal^[73]; (c) manipulation of phonon polariton propagation with different angles of hBN crystal^[74]; (d) in-plane optical anisotropy realized by nano-patterning hBN crystal^[75].

目前对双曲线型声子极化激元的研究主要以氮化硼展开，但在丰富的范德瓦尔斯材料中也存在其它具有类似性质的材料，例如过渡金属硫化物中的二硫化钼（ MoS_2 ）^[76]、硒碲铋材料中的硒化铋（ Bi_2Se_3 ）和碲化铋（ Bi_2Te_3 ）^[77, 78]。近期，氧化钼（ MoO_3 ）被研究证实在中红外波段其声子极化激元在面内具有双曲线行为，传播寿命最高可达 8 ps，相比于低温下石墨烯等离激元还高出 4 倍^[79]。这一新型天然面内各向异性材料的发现将为亚波长尺度的能量定向传输提供新的选择。

1.2.5 其它类型极化激元

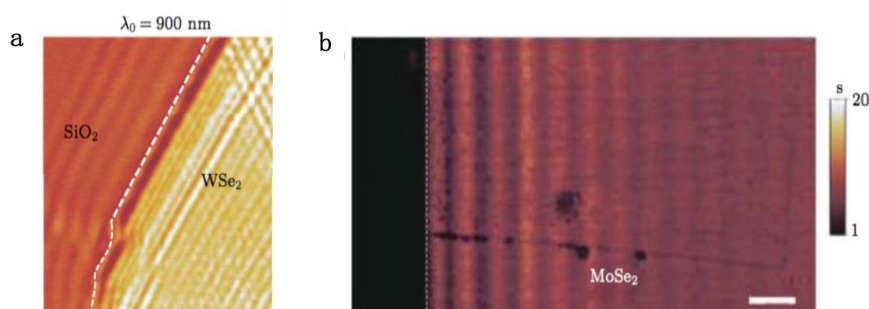


图 1.9 过渡金属硫化物激子极化激元。(a) 二硒化钨激子极化激元的近场光学成像^[80]；
(b) 二硒化钼激子极化激元的近场光学成像^[81]。

Fig. 1.9. Exciton polaritons in transition metal dichalcogenides . (a) Near-field optical imaging of exciton polaritons in WSe₂^[80]; (b) Near-field optical imaging of exciton polaritons in MoSe₂^[81].

极化激元除了表面等离激元、声子极化激元，还包括激子极化激元。激子极化激元是由半导体中的激子与自由空间的光子相互作用耦合形成。过渡金属硫化物是一类重要的激子极化激元材料。Fei 等和 Hu 等先后首次对二硒化钨和二硒化钼中的激子极化激元进行了实空间成像^[80, 81]，如图 1.9a 和图 1.9b，并且从中直接获得了其物理特性包括激子极化激元波长、色散关系和传播长度等。激子极化激元的波长依赖晶体的厚度，并且波导模式的传播距离可达约 12 μm 。此外，将不同类型的极化激元材料进行组合，构建范德瓦尔斯异质结也同样引起了科学家们的关注。Woessner 等将石墨烯置于两层氮化硼之间形成异质结^[51]。由于两者具有相似的晶格结构，且氮化硼可避免衬底光学声子对石墨烯等离激元的散射，从而起到了保护层作用，使得石墨烯等离激元具有更高的局域因子 ($\lambda_0/\lambda_{sp} \approx 40$) 和品质因子 ($Q \sim 25$)。此后，Yang 等还证实了氮化硼/石墨烯异质结中声子极化激元和等离激元可以相互耦合形成新的杂化极化激元，并展示了更长的寿命，可达 1.6 ps^[53]。

1.3 近场光学成像技术原理介绍

1.3.1 近场光学概述

光学表征方法在生物、物理、材料等众多不同的科学领域中发挥着至关重要的作用。物体被光照射后向外辐射的电磁波分为辐射波和非辐射波。辐射波携

带的信息是物体大于光波长的部分，可传播至很远，即远场光学。而非辐射波又名倏逝波，携带的信息是小于光波长的部分，属于高频结构信息，局域在物体表面，随着传播距离呈指数衰减，即为后来发展的近场光学。

传统的光学显微镜只能接收辐射波，故受到衍射极限的限制，极限分辨率仅为入射光波长的一半。因此，为了更加精细的表征尺寸小于极限分辨率的物体，大量的光学表征技术被用于探测近场区域的光场分布。目前大量的光学表征技术具有纳米级分辨率，例如，激光脉冲原子探针显微镜（APM）可分辨原子的空间分布，但具有破坏性，并且测量的是杂质而不是载流子的浓度^[82]。扫描探针显微镜（SPM）是另一种可对纳米级尺度的材料表征的成像技术，可以提供样品的形貌信息^[83]。例如，开尔文探针显微镜（KPM）、扫描扩散电阻显微镜（SSRM）和扫描电容显微镜（SCM）还可得到样品载流子浓度的定量信息^[84-86]。但是这些技术都需要对样品进行电学接触，并且对材料的敏感度很低。

扫描近场光学显微镜（SNOM）是另一种 SPM 技术，基本的原理是将探针靠近样品至纳米级的距离范围，通过与非辐射波耦合并将其转换为辐射波传至远场，这样被探测器接收的辐射波就包含了近场信息，再经过信号处理便可进行纳米级空间分辨率的近场光学成像。

1.3.2 扫描近场光学成像系统

近场光学显微镜是建立在原子力显微镜（AFM）基础上发展的一种近场光学成像技术，其核心是扣除远场的背景信号，提纯包含物体精细结构信息的近场信号。1928 年 Syngé 首次提出用小孔作为光源接近样品，光透过小孔照射样品，并用远场的方法探测被样品散射的光^[87]。这个最初的设想直到 1972 年才被 Ash 和 Nicholls 首次在实验中证实，他们在微波波段通过小孔获得了亚衍射极限的分辨率^[88]。1984 年 Pohl 和 Lewis 各自独立地基于这一原理搭建了第一台近场光学显微镜^[89, 90]。经过几十年的发展，目前主要有三种类型的扫描近场光学显微镜（scanning near-field optical microscope）：孔径型、无孔型和针尖-孔径型（图 1.10）^[91]。

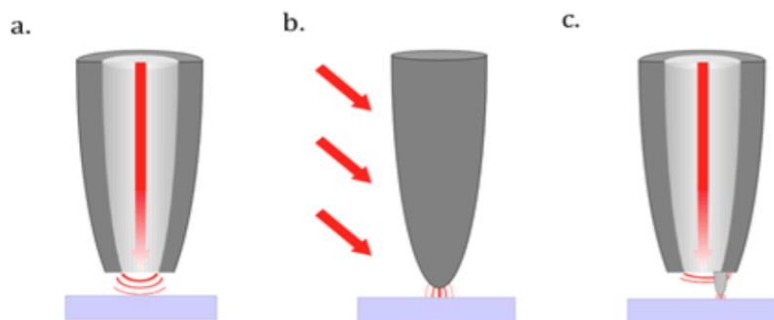


图 1.10 三类扫描近场光学显微镜。(a) 孔径型；(b) 无孔型；(c) 针尖-孔径型^[91]。

Fig. 1.10. Three types of scanning near-field optical microscope. (a) Aperture SNOM; (b) apertureless SNOM; (c) tip-aperture SNOM^[91].

孔径型扫描近场光学显微镜 (a-SNOM) 的基本原理是将光导入包覆有金属涂层的介质光纤或带孔的 AFM 探针。光纤或探针终端的孔径尺寸决定了近场成像的空间分辨率, 由于它们的尺寸低于衍射极限, 所以能够实现纳米级的近场光学成像。但孔径的尺寸无法做到很小, 因为孔径越窄, 透射效率会越低, 信号变差, 分辨率与信号难以平衡。目前 a-SNOM 最佳分辨率限制在 $\sim \lambda_0/10$ 。现在有如图 1.11 所示的商业型 a-SNOM。

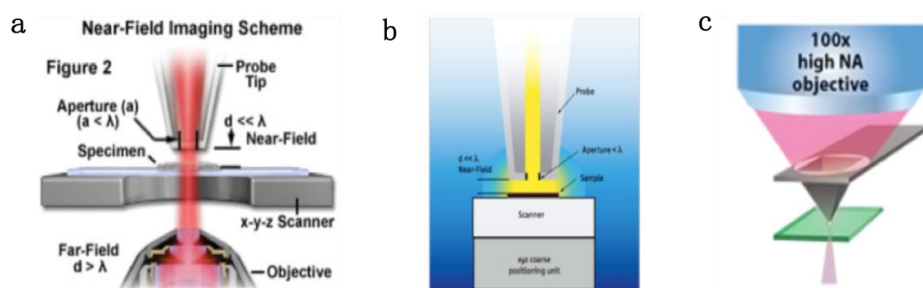


图 1.11 商业化孔径型扫描近场光学显微镜。(a) Olympus 公司；(b) Quantum Design 公司；(c) NT-MDT 公司。

Fig. 1.11. Commercial aperture scanning near-field optical microscope. (a) Olympus company; (b) Quantum Design company; (c) NT-MDT company.

无孔型扫描近场光学显微镜分为两类: 散射型和透射型。1985 年 Wessel 提出用金属颗粒作为近场探针^[92]。1994 年 Wickramasinghe 等人以及 Kawata 和 Inouye 基于此原理搭建了第一台散射型扫描近场光学显微镜 (s-SNOM)^[93, 94]。他们用 AFM 探针代替了金属颗粒。直到近几年, 德国 Neaspec 公司开发了更加稳定的专利化 s-SNOM, 成像波段从可见光至红外, 空间分辨率最高可达 10 nm,

如图 1.12a 所示^[95]。散射型 SNOM 主要基于 AFM 技术搭建，利用外部光路将入射光聚焦到针尖，针尖作为光学天线将入射光转换为针尖尖端高度局域增强的近场，针尖与样品相互作用，由针尖散射的光将被探测器接收，实现近场光学成像。由于针尖与样品的相互作用强烈依赖于两者的距离，因此选择针尖以轻敲模式（tapping mode）振荡，并结合高次谐波解调和伪外差干涉法，便可抑制背景信号，提取纯净的近场信号。更加详细的原理可参见 N. Ocelic 的工作^[96]。透射型 SNOM（图 1.12b），即是入射光透过衬底从样品底部射入，针尖仅是对光散射，这样可以避免入射光斜入射到针尖时发生的相位迟滞。同时，衬底需要对入射光波段透明^[15]。

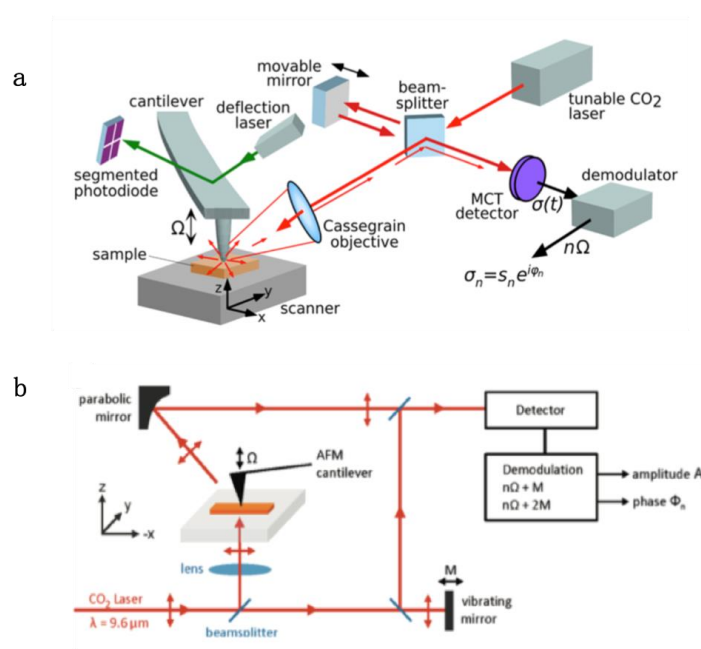


图 1.12 两类无孔型扫描近场光学显微镜。（a）散射型^[95]；（b）透射型^[15]。

Fig. 1.12. Two types of apertureless scanning near-field optical microscope. (a) Scattering type^[95]; (b) transmission type^[15].

针尖-孔径型扫描近场光学显微镜是以上两种的结合，在孔径型光纤探针下粘上更细的金属纳米线组合为针尖-孔径型（tip-on-aperture, TOA）探针。这种方法可以增加孔径产生的倏逝场，进一步提高空间分辨率，但是该种探针制备复杂，金属纳米线与光纤的耦合以及孔径的存在对操作波长的限制，制约了其实际应用。

1.3.3 近场成像技术的发展

近场光学成像技术近几年发展迅速,已不再仅提供单一的纳米级空间分辨率,还可通过和其它表征手段相结合,同时获得超高的空间、时间以及化学分辨率。目前,科学家们将 s-SNOM 与超快光谱技术相结合,发展了超快近场技术,用于研究极化激元的动力学行为,并可直接测量其相关参数。Wagner 等通过在 s-SNOM 中引入泵浦-探测技术^[97],成功获得了空间(~ 20 nm)和时间分辨率(~ 200 fs)。如图 1.13a,他们研究了石墨烯等离激元的超快响应,得到了不同泵浦-探测时间延迟下石墨烯近场振幅的改变,发现等离激元的 Drude 权重随着电子温度升高而增大。同时,他们还通过改变近红外泵浦光与针尖散射的中红外探测光的时间延迟研究了碲化铟薄膜的表面等离激元动力学过程(图 1.13b)^[98]。Ni 等利用相同的技术,进一步实现了光诱导石墨烯等离激元的超快控制并绘制了其在非平衡态下的色散关系(图 1.13c),这为以后非平衡态下极化激元的研究提供了有力的技术支撑^[24]。此外,该技术还被用于研究氮化硼的声子极化激元动力学,如图 1.13d,通过改变时间延迟可观测声子极化激元传播过程,并直接获得其相关物理参数包括群速度、寿命等^[99]。

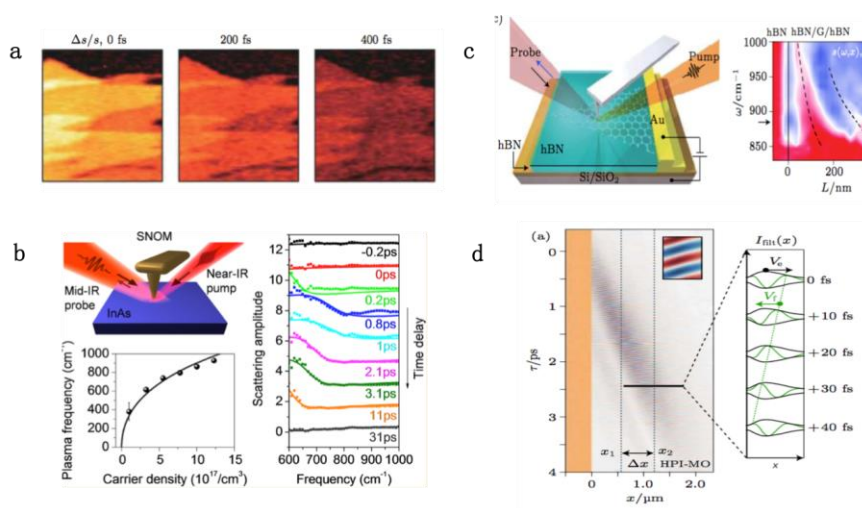


图 1.13 超快近场技术的应用。(a) 不同时间延迟下石墨烯等离激元的超快近场成像^[97]；(b) 碲化铟薄膜表面等离激元的超快动力学响应^[98]；(c) 氮化硼/石墨烯/氮化硼异质结构中光诱导的石墨烯等离激元超快近场成像^[24]；(d) 不同时间延迟下氮化硼声子极化激元的传播^[99]。

Fig. 1.13. Applications of ultrafast near-field technique. (a) Ultrafast near-field imaging of graphene plasmons with different time delays^[97]; (b) ultrafast dynamics of surface plasmons in indium arsenide film^[98]; (c) ultrafast near-field imaging of photo-induced plasmons in graphene

encapsulated by two hBN layers^[24]; (d) propagation of phonon polaritons in hBN with different time delays^[99].

传统的傅里叶变换红外光谱由于受到衍射极限的限制，空间分辨率仅为微米级，因此将其与近场成像技术结合就可实现纳米级空间分辨率下红外光谱的测量。如图 1.14，Huth 等测量了聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）的纳米傅里叶变换红外光谱，并与远场的红外光谱比较，两者符合良好，并且还识别了 PMMA 表面的污染物聚二甲基硅氧烷（PDMS），证明了纳米红外光谱对纳米区域内化学分子识别的准确性^[100]。目前纳米傅里叶变换红外光谱已被应用于极化激元的多个领域。

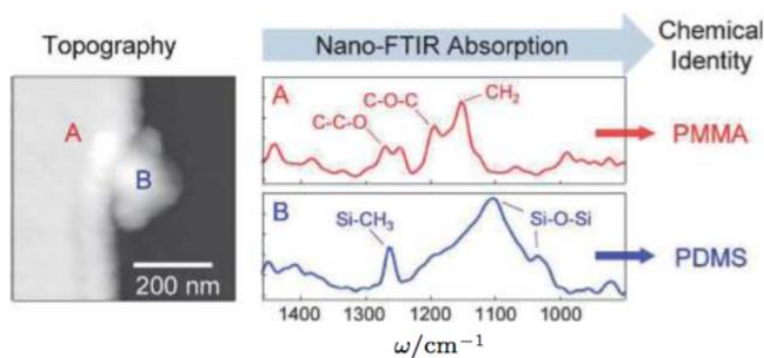


图 1.14 聚甲基丙烯酸甲酯和聚二甲基硅氧烷的纳米傅里叶变换红外光谱^[100]

Fig. 1.14. Nanoscale Fourier transform infrared spectra of polymethyl methacrylate and polydimethylsiloxane^[100]

目前发展的近场成像技术虽成为了极化激元学研究的有效表征手段，但仍有许多提升的空间，主要分为以下几个方面，其一，将 SNOM 与更多的表征手段相结合，例如拉曼光谱、非线性光谱、质谱等，保证空间分辨率的同时，更高的增加化学分辨率，有助于深入了解现象背后的物理机制。其二，在极端条件下使用 SNOM，例如超高真空、强磁场和超低温等。因为许多新奇的物理现象仅在极端条件下被观测，例如，样品表面需要非常干净时，超高真空必不可少。部分磁性材料则需要在强磁场下才能展现物理特性。同时也需要超低温研究分子层面的问题。其三，进一步完善近场成像的理论体系，因为针尖-样品相互作用非常复杂且近场成像中涉及的一些复杂效应尚且模糊不清，所以需要更完整的理论体系做支撑，更深层次的研究现象背后的基础物理机制。

1.4 论文的研究内容

本论文的主要内容为低损耗极化激元的近场光学性质与调控。首先，通过结合散射型扫描近场光学显微镜和红外光谱，搭建了具有超高空间分辨率的光谱成像系统。其次，以砷化铟纳米线为研究对象，首次在实空间观测到其表面等离激元并测量了相关物理性质，包括波长、色散、局域因子和传播衰减，同时通过改变纳米线直径与衬底对表面等离激元特性进行了调控。最后，基于数值模拟，实现了对氮化硼双曲线型声子极化激元波前的调控和亚波长聚焦。

第 2 章 超高空间分辨率红外光谱系统的搭建

2.1 研究背景

红外波段下可以发生丰富的光与物质相互作用的现象,当物体被连续波长的红外光照射时,若光波的频率正好与分子中某一化学键的振动频率相同,分子就会吸收红外光,发生振动能级的跃迁,产生红外光谱,所以红外光谱对于材料的化学成分和结构分析具有重要价值。传统的傅里叶变换红外光谱(FTIR)则是一种被广泛应用于对材料进行化学鉴定的分析工具,其对应的中红外波段 $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ($2.5\text{-}25\mu\text{m}$) 被称为分子指纹区(finger-print),在这个波段范围下大量的材料具有特殊的响应。将这些指纹区的吸收光谱与已有的数据库比较,则可快速识别材料的化学组分,因此被广泛用于分析化学、生物学以及医学等领域^[101]。但传统的傅里叶变换光谱,由于受到衍射极限的限制,目前能达到的最佳空间分辨率仅 $10\ \mu\text{m}$,因此无法应用于纳米材料的化学识别。在上一章已经提到过,散射型扫描近场光学显微镜(s-SNOM),由于金属针尖被激光照射会将光聚焦在针尖尖端产生极大的场增强,因此可以突破衍射极限,实现纳米级的空间分辨率,并且分辨率仅依赖于针尖孔径尺寸,可达到约 $10\ \text{nm}$ ^[102]。金属针尖与样品之间强的光学近场相互作用会影响针尖散射光,可以探测纳米尺度下材料的局部介电特性,从而能有效的解决多种远场光谱,例如荧光、拉曼、红外或者太赫兹光谱等面临的分辨率限制问题^[103]。

目前,德国 Neaspec 公司通过将 s-SNOM 与远场的 FTIR 相结合,发展了商业化的纳米傅里叶变换红外光谱,简称 nano-FTIR,从而实现了在纳米级空间分辨率下对几乎所有材料进行无损的红外光谱测量。由于 nano-FTIR 测量的近场红外光谱与传统的远场红外光谱吻合度极高^[100],因此可以将测量的近场红外光谱与标准数据库中的远场红外光谱直接比较,实现纳米尺度下对材料快速准确的化学组分识别,这在基础研究和实际应用中都成为了不可或缺的技术手段。基于 nano-FTIR 的强大功能,商业化的 nano-FTIR 价格昂贵,促使了我们决定利用已有的 s-SNOM 自主搭建。

2.2 纳米傅里叶变换红外光谱

红外光谱利用的是电磁波谱中的红外波段对材料进行化学识别，也因此被称为鉴别材料“红外指纹”。传统的傅里叶变换红外光谱则是最常用于测量红外光谱的仪器，为了解决其空间分辨率受限的问题，我们搭建了一个新的系统，即纳米傅里叶变换红外光谱（nano-FTIR）。它结合了传统的傅里叶变换红外光谱的化学分析能力和 s-SNOM 的纳米级空间分辨率，可以实现纳米尺度下的红外光谱测量。

2.2.1 工作原理

为了获得宽带的光谱信息，nano-FTIR 拓展了 s-SNOM 的工作原理，利用宽带红外光源照射针尖，但同时仍和传统的 FTIR 一样基于光的相干涉原理测量红外光谱。Nano-FTIR 中应用的是迈克尔逊干涉仪，如图 2.1 所示为光路示意图。先简要介绍其原理^[104]。

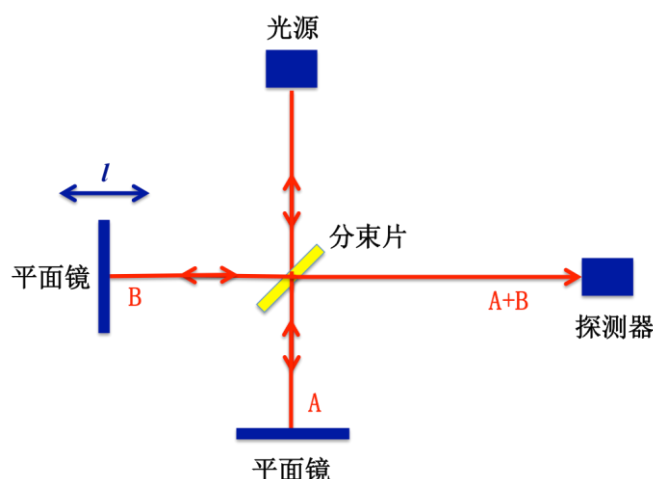


图 2.1 迈克尔逊干涉仪光路示意图

Fig. 2.1. Schematic of Michelson interferometer optical path.

迈克尔逊干涉仪中利用一个分束片将入射光分为强度相同的两束光，一束光透过分束片到达一个固定的平面镜（光束 A），另一束光被分束片反射至一个移动的平面镜（光束 B）。两束光都将被平面镜反射传播至分束片，相互干涉，最终传播至探测器。通过改变可移动的平面镜距离 l ，也即两光束的光程差，可改变两束光的干涉强度，从而得到干涉图，再对其进行傅里叶变换则可得到红外光谱。假设最简单的情况，入射光为波长 λ_0 的单色光源，对应的波数为 $\omega_0 = 1/\lambda_0$ 。

光源发射的电场强度为 $E_S = |E_S|e^{i\omega_0 t}$, 对应的光强 $I_0 \propto |E_0|^2$ 。光束 A 和 B 的电场强度分别为:

$$E_A = |E_A|e^{i\omega_0 t} \text{ 和 } E_B = |E_B|e^{i(\omega_0 t + \varphi)} \quad (2.1)$$

其中 $\varphi = 4\pi\omega_0 l$ 为两光束的相位差, l 是光程差。被探测到的干涉强度则为:

$$I_D \propto |E_D E_D^*| \quad (2.2)$$

$$E_D = E_A + E_B \quad (2.3)$$

$$I_D(l) = |E_A|^2 + |E_B|^2 + 2|E_A||E_B|\cos(4\pi\omega_0 l) \quad (2.4)$$

假设 $I_A = I_B = 0.5I_0$, 则:

$$I_D(l) = 0.5I_0(\omega_0)(1 + \cos(2\pi\omega_0 l)) \quad (2.5)$$

实际中探测到的信号强度是受多种因素影响, 例如分束片的透射、探测器的响应和放大等, 但这些都视为系统造成的影响, 所以可以用一个波数依赖的校正因子 $R(\omega_0)$ 描述, 则:

$$I_D(l) = 0.5R(\omega_0)I_0(\omega_0)(1 + \cos(2\pi\omega_0 l)) \quad (2.6)$$

通过定义 $S(\omega_0) = 0.5R(\omega_0)I_0(\omega_0)$, 并忽略常数项, 则:

$$I_D(l) = S(\omega_0)\cos(2\pi\omega_0 l) \quad (2.7)$$

当入射光为连续光源时, 干涉强度则表现为积分形式:

$$I(l) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\omega)\cos 2\pi\omega l d\omega \quad (2.8)$$

对干涉强度进行傅里叶变换则可得到整个光谱, 即:

$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(l)\cos 2\pi\omega l dl \quad (2.9)$$

理论上只要干涉仪的动镜可被无限距离的移动, 那么就可以在无限高的光谱分辨率得到从零到无穷大波数的整个光谱, 所以实际中由于可移动的距离有限, 只能得到有限的光谱分辨率, 并且信号的记录是在有限的采样间隔 dl , 从而限制了可测量的最大频率 ω_{\max} , 这被称为光谱带宽。

Nano-FTIR 中, 与传统的 FTIR 不同的是, 傅里叶变换红外光谱是由针尖与样品在特定位置接触时, 被针尖散射得到。通过线性移动参考镜并结合高次谐波解调, 从而得到近场干涉图。因为针尖和样品同时位于干涉光路的一侧, 所以对近场干涉图进行傅里叶变换后便可同时得到被测样品位置的近场振幅和相位光谱。

2.2.2 实验光路

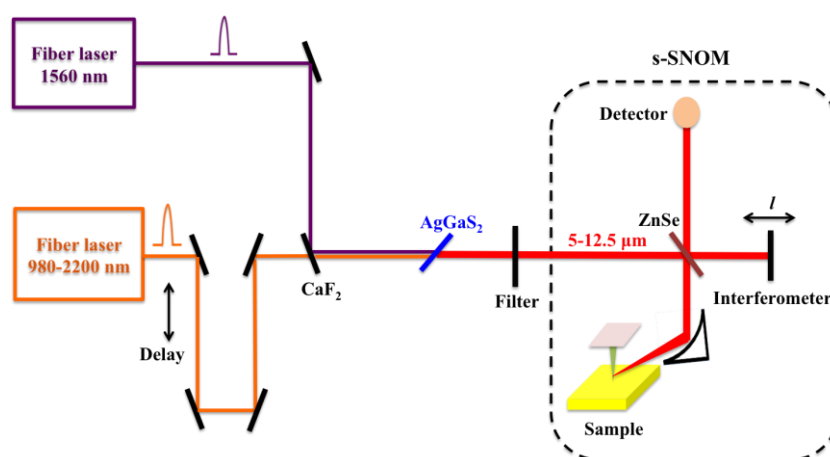


图 2.2 自主搭建 nano-FTIR 实验光路示意图

Fig. 2.2. Schematic of home-made nano-FTIR optical path

如图 2.2 所示为实验中基于已有的 Neaspec 公司的 s-SNOM 搭建的 nano-FTIR 系统光路示意图。首先，用 2 台重复频率 80 MHz、脉宽 100 fs、输出范围分别为 1560 nm 和 980-2200 nm 的光纤飞秒激光器（购于 Toptica 公司）产生的两束脉冲激光通过氟化钙（ CaF_2 ）二向色镜传播至硫镓银（ AgGaS_2 ）晶体进行差频，通过精确控制电移平台保证两束脉冲光等光程，最终得到波长范围 5-12.5 μm 的中红外宽光谱源。接着，中红外光源通过硒化锌（ ZnSe ）分束片被分为两束，一束光被分束片反射并通过抛物面镜聚焦在金属针尖上，另一束透过分束片传播至位于压电驱动台上的参考镜。压电驱动台总步长为 1500 μm ，安装在高稳定性的带有螺旋轴的千分尺台上，螺旋轴的步长为 25 mm。针尖与样品相互作用后，被针尖散射的光将原路返回至抛物面镜到达分束片，并与另一束被参考镜反射到达分束片的光相干涉，最终传播至用液氮冷却的红外探测器。最后，对探测的信号进行高次谐波解调，并记录为参考镜位置 l 的函数，从而产生干涉谱图 $I_n(l)$ ，对其进行傅里叶变换，最终可得到散射光谱 $S_n(\omega)$ 。

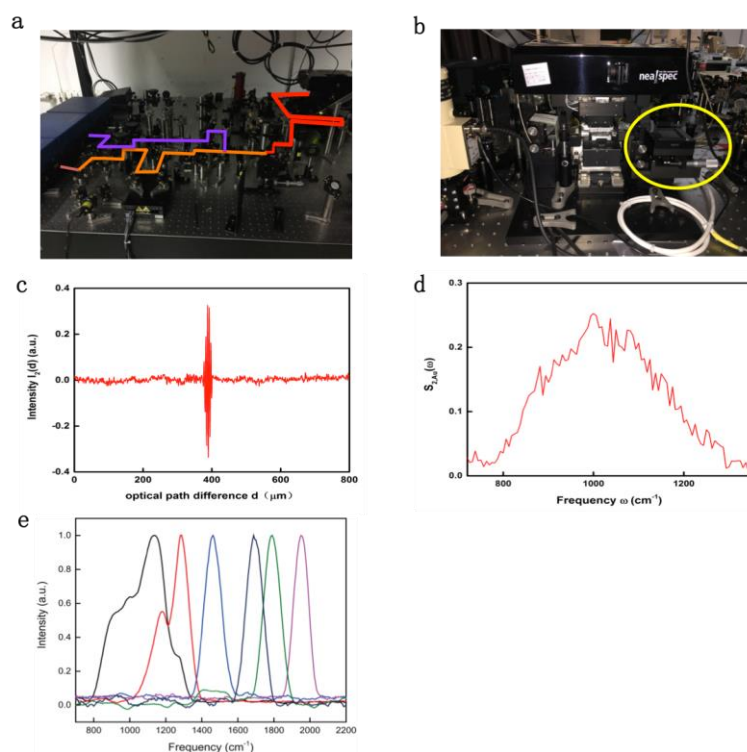


图 2.3 自主搭建 nano-FTIR 的测试。(a) nano-FTIR 系统设备图；(b) s-SNOM 系统设备图；(c) 金膜的干涉图；(d) 金膜的近场红外光谱图；(e) 输出的中红外光谱图。

Fig. 2.3. Test of home-made nano-FTIR. (a) Home-made nano-FTIR in lab; (b) s-SNOM in lab; (c) interference diagram of gold film; (d) near-field infrared spectrum of gold film; (e) output mid-infrared spectra by difference frequency generation.

图 2.3a 为实验中搭建的 nano-FTIR 系统设备图。紫色线代表波长为 1560 nm 的光纤飞秒激光器输出的近红外脉冲光，橘色线代表波长为 980-2200 nm 的超连续光纤飞秒激光器输出的脉冲光，红色线则代表在 AgGaS_2 晶体中差频产生的中红外脉冲光，图 2.3b 为 s-SNOM 系统设备图，黄色曲线圈住的部分为干涉模块，包含参考镜、压电驱动台和有螺旋轴的千分尺台。由于金在整个红外波段光响应不变，即光谱平坦，常被用作测量光源谱图，所以实验中选择了用金膜测量差频产生后的中红外光谱。图 2.3c 为用所搭建的 nano-FTIR 系统测量的金膜的干涉图，将其傅里叶变换后得到图 2.3d 所示的近场红外光谱图，即为差频后的中红外光谱图。因此转动不同的晶体角度，测量相应的金膜的近场红外光谱图，最终可得到输出的中红外光谱，如图 2.3e 所示，波数范围 $800\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ ，对应波长范围 $5\text{-}12.5\text{ }\mu\text{m}$ 。

2.2.3 背景信号抑制

Nano-FTIR 中，傅里叶变换光谱是由针尖与样品在特定位置接触时，被针尖散射得到，但是由于被针尖散射的光谱包含许多背景噪音，所以需要信号进行提纯。

2.2.3.1 高次谐波解调

针尖与样品的相互作用影响着被针尖散射的光，因此近场的相互作用可以被复值的散射系数 $\sigma = se^{i\varphi}$ 描述，即：

$$E_{sca} = \sigma E_{in} \quad (2.10)$$

其中 s 和 φ 分别是振幅和相位， E_{in} 为入射场， E_{sca} 为散射场。

针尖散射的光包含针尖与样品相互作用的近场 E_{nf} 和针尖轴以及样品散射的背景光 E_{bg} ，则总的散射场为： $E_{sca} = E_{nf} + E_{bg}$ ，因此探测器探测的强度为：

$$I_{det} \propto I_{sca} \propto |E_{sca}|^2 = |E_{nf} + E_{bg}|^2 = (E_{nf} + E_{bg})(E_{nf} + E_{bg})^* \quad (2.11)$$

由于针尖是以轻敲模式，频率 Ω 垂直振荡，并且振荡振幅远小于入射光波长，因此 E_{nf} 和 E_{bg} 将会被调制，总的散射场将表示为：

$$E_{sca} = E_{nf} + E_{bg} = \sum_{n=0}^{\infty} E_{nf,n} \cos(n\Omega t) + \sum_{n=0}^{\infty} E_{bg,n} \cos(n\Omega t) \quad (2.12)$$

$$E_{nf,n} = \sigma_{nf,n} E_{in} = s_{nf,n} e^{i\varphi_{nf,n}} E_{in} \quad (2.13)$$

$$E_{bg,n} = \sigma_{bg,n} E_{in} = s_{bg,n} e^{i\varphi_{bg,n}} E_{in} \quad (2.14)$$

其中 $\sigma_{nf,n}$ 和 $\sigma_{bg,n}$ 分别代表 E_{nf} 和 E_{bg} 的 n 阶复值傅里叶系数。

由于近场散射 E_{nf} 与针尖和样品的间距呈强烈的非线性关系，因此对散射场信号的贡献是针尖振荡频率 Ω 的高次谐波 $n\Omega$ 部分，而背景散射场 E_{bg} 只会随着入射电场的空间分布而改变，发生在入射波长量级范围^[102]，可近似认为与针尖和样品距离呈线性关系，对散射场信号的贡献局限于针尖振荡频率 Ω ，因此，通过对散射场信号进行高次谐波解调 ($n \geq 2$)，背景信号的 n 阶傅里叶系数将远小于近场散射信号的 n 阶傅里叶系数 ($\sigma_{bg,n} \ll \sigma_{nf,n}$)，故可被忽略，从而提取出近场信号。但是实际中所用的红外探测器探测到的是散射场光强 I_{sca} ，由于 $I_{sca} \propto |E_{sca}|^2$ ，致使光强中包含着近场和背景信号的混合相^[91]，若通过高阶解调 $n \geq 2$ ，并忽略背景信号 $E_{bg,n}$ ，则解调的信号为：

$$U_n \propto E_{bg,0} E_{nf,n}^* + E_{nf,n} E_{bg,0}^* \quad (2.15)$$

其中 $E_{bg,0}$ 称为“乘法背景”^[96]，影响着解调的近场谐波部分，所以无法获得完全纯净的近场信号。

2.2.3.2 非对称傅里叶变换红外光谱

为了去掉“乘法背景”信号，nano-FTIR 中采用了非对称 FTIR 光谱方法，即针尖和样品处于同一干涉光路中，参考光束则位于另一路。这样的非对称式有两个优点，其一是通过两个光束的干涉，探测信号会得到明显的增强。因为针尖散射的光相比于入射光功率很弱，所以将其与功率更强的参考光干涉，被探测到的功率将是 $P_{det} \propto \sqrt{P_{ref}P_{sca}}$ ，而不仅是针尖的散射功率 P_{sca} ，信号可增强几个数量级^[105]。其二是可以同时获得振幅和相位光谱图，从而可以重建样品的局域介电函数^[106]。

当引入参考光束进行干涉后，对探测信号进行高阶解调可得：

$$U_n \propto s_{nf,n} [s_{bg,0} \cos(\varphi_{nf,n} - \varphi_{bg,0}) + s_{ref} \cos(\varphi_{nf,n} - \varphi_{ref})] \quad (2.16)$$

其中 s 和 φ 分别是近场的振幅和相位。当以 dl 的距离缓慢移动参考镜的位置，可得到干涉信号 $U_n(l)$ ，考虑 $\varphi_{ref} = 2\pi\omega l$ ，对干涉信号进行傅里叶变换则可得到光谱：

$$S_n(\omega) = \int_0^\infty s_{nf,n} [s_{bg,0} \cos(\varphi_{nf,n} - \varphi_{bg,0}) + s_{ref} \cos(\varphi_{nf,n} - 2\pi\omega l)] e^{i2\pi\omega l} dl \quad (2.17)$$

可以看到第一项包含“乘法背景”信号，但是与参考镜移动的距离 l 无关，积分为 0，故对于 $\omega > 0$ 部分不会产生光谱，而第二项不包含背景信号，但却依赖于 l ，所以对信号进行高阶解调，可以得到近场红外光谱：

$$S_n(\omega) \propto s_{nf,n}(\omega) e^{i\varphi_{nf,n}(\omega)} \quad (2.18)$$

2.2.4 信号归一化

与传统的 FTIR 一样，设备仪器本身也会对信号造成影响，导致实际测量的信号为：

$$E_n(\omega) = R(\omega) \sigma_{nf}(\omega) E_{in}(\omega) \quad (2.19)$$

其中 $R(\omega)$ 为设备仪器的响应函数。所以需要标准样品的光谱对高阶解调后的光谱进行归一化，而选用的标准样需要对整个入射波段光学响应不变，即光

谱平坦 ($\sigma_{n,stan}(\omega) = const$)，常见的标准样为金或硅。归一化后可得到纯净的近场红外光谱：

$$\eta_n = \frac{E_n(\omega)}{E_{n,stan}(\omega)} = \frac{\sigma_{nf}(\omega)R(\omega)E_{in}(\omega)}{const \cdot R(\omega)E_{in}(\omega)} \propto \sigma_{nf}(\omega) \quad (2.20)$$

散射系数 $\sigma_{nf}(\omega)$ 描述的是针尖与样品之间的近场相互作用，并且包含局域介电函数的信息，由于针尖的孔径远小于入射光波长，在 nano-FTIR 中样品的局域红外吸收由归一化近场光谱的虚部表示^[107-109]：

$$\alpha_n(\omega) = Im[\eta_n(\omega)] = Im\left[\frac{\sigma_{nf}(\omega)}{\sigma_{n,stan}(\omega)}\right] \quad (2.21)$$

$$Im[\eta_n(\omega)] = \frac{s_n(\omega)}{s_{n,stan}(\omega)} \sin(\varphi_n(\omega) - \varphi_{n,stan}(\omega)) \quad (2.22)$$

2.3 纳米尺度二氧化硅红外光谱的测量

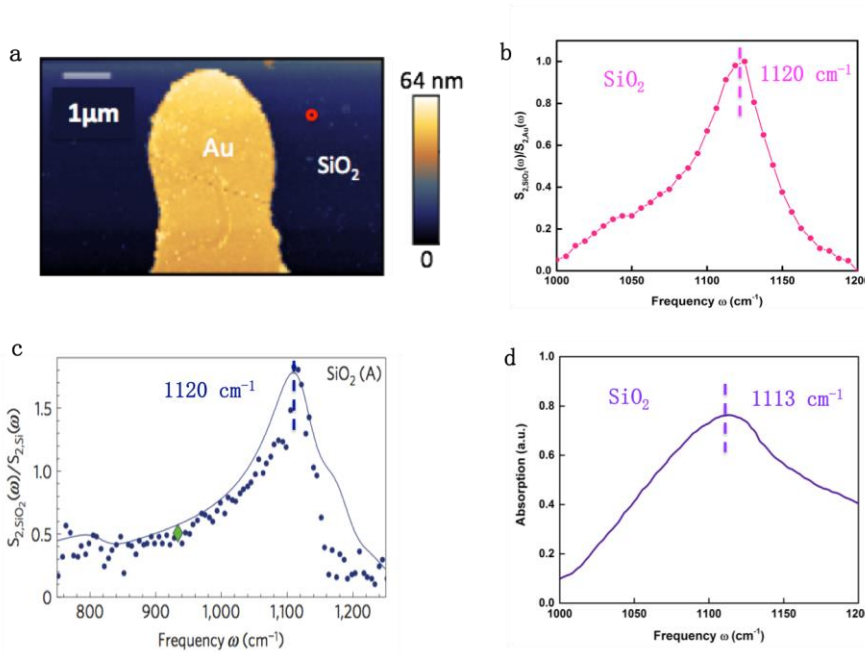


图 2.4 二氧化硅的红外光谱。(a) 带有金标记的二氧化硅样品的 AFM 图；(b) 二氧化硅的近场红外光谱实验图；(c) 二氧化硅的近场红外光谱文献图^[105]；(d) 标准数据库中二氧化硅的远场红外光谱图。

Fig. 2.4. Infrared spectra of SiO₂. (a) AFM topography image of SiO₂ marked with gold; (b) experimental near-field infrared spectrum of SiO₂; (c) near-field infrared spectrum of SiO₂ from literature^[105]; (d) far-field infrared spectrum of SiO₂ from database.

表 2.1 自主搭建和商业型 nano-FTIR 参数比较

Table 2.1. Comparison of different parameters between home-made and commercial nano-FTIR

参数	自主搭建 nano-FTIR	商业型 nano-FTIR
光谱范围	800-2000 cm^{-1} (5-12.5 μm)	600-2200 cm^{-1} (4.5-16.6 μm)
光谱分辨率	6.25 cm^{-1}	6.4 cm^{-1}
空间分辨率	10-30 nm	10-30 nm

为了检验所搭建的仪器可以正常使用, 本工作中选取了带有金标记的二氧化硅作为测量样品。如图 2.4a 所示为选取的局部样品的 AFM 形貌图, 黄色区域为金标记, 蓝色区域为二氧化硅。接着, 在二氧化硅上选取位置 A (图 2.4a 中的红点) 进行了测量并用金的光谱做归一化得到图 2.4b 所示的近场红外光谱图 $S_{2,\text{SiO}_2}(\omega)/S_{2,\text{Au}}(\omega)$, 可以看到在波数 1120 cm^{-1} 处出现了明显的二氧化硅的表面声子共振峰, 与文献所报到的一致 (图 2.4c) [105]。为了与远场的红外光谱比较, 还查阅了标准数据库中的二氧化硅红外光谱, 如图 2.4d 所示, 在波数 1113 cm^{-1} 同样看到了吸收峰。因此可以证明所搭建的 nano-FTIR 可以实现纳米级空间分辨率的近场傅里叶变换红外光谱测量。

为了更直观的将自主搭建的 nano-FTIR 与商业化 nano-FTIR 进行对比, 本工作从光谱范围、光谱分辨率和空间分辨率三个重要参数将两者进行了对比, 如表 2.1。可以看到三个参数基本都达到了和商业化相同的水准, 并且搭建的费用相比于商业化的 nano-FTIR 价格便宜了近三分之一, 极大节省了成本。

2.4 本章小结

本工作在散射型扫描近场光学显微镜的基础上, 与传统的傅里叶变换红外光谱相结合搭建了纳米傅里叶变换红外光谱。通过非线性晶体中的差频效应成功产生了波长范围 5-12.5 μm 的宽光谱中红外光源, 并将其成功聚焦在针尖, 最终实现了同时具有空间分辨率 ($\sim 10 \text{ nm}$) 和光谱分辨率 ($\sim 6.25 \text{ cm}^{-1}$) 的表征手段。本工作主要意义在于, 突破了传统傅里叶变换红外光谱的空间分辨率限制, 实现了在纳米级空间分辨率下对材料红外光谱的测量, 为以后研究纳米尺度下不同类

型材料体系的化学成分、结构特性、载流子浓度等提供了有力的技术支撑，并且在不同的科学技术领域中具有极大的应用潜力。但是本工作仍有需要改进的地方，比如对应不同的非线性晶体转动角度输出的中红外光谱谱宽较窄，仅为 $100\sim 200\text{ cm}^{-1}$ ，在以后可以尝试其它可输出更宽光谱的非线性晶体，例如硒化镓晶体。

第 3 章 砷化铟纳米线表面等离激元近场成像及调控

3.1 研究背景

器件的小型化和信息处理速度与带宽限制是当前光电子器件面临的主要问题^[110]。亚波长光的调控与操纵对缩小光电器件的体积、能耗、集成度及响应灵敏度有着重要意义。光激发下自由电子集体振荡形成的表面等离激元能将光局域在纳米尺度空间中,是未来实现集成小型化光子器件的有效途径之一^[10,111,112]。表面等离激元技术应用的最关键目标是同时实现高的空间局域性和低的传播损耗^[113]。金属作为第一代表面等离激元介质在上个世纪被广泛研究,但金属表面等离激元空间局域性较小,在长波段损耗较大且无法电学调控限制了其实用化^[110]。近几年,石墨烯表面等离激元被广泛研究,2012年 Fei 等和 Chen 等分别在碳化硅衬底和二氧化硅衬底上首次实现了石墨烯等离激元的近场光学成像^[39,40]。石墨烯等离激元不仅电学可调,对自由空间光波长的局域性可达 50 倍,但由于石墨烯强的声子-表面等离激元相互作用,致使表面等离激元传播衰减较大,品质因子仅为 5。目前有两种解决思路,一是通过制备范德瓦尔斯异质结来实现,例如,2015 年 Koppens 研究组制备了氮化硼/石墨烯/氮化硼异质结^[51],虽然石墨烯等离激元品质因子增加至 25,但样品的制备过程非常复杂,成为极大的限制因素;二是寻找新的材料体系,最大程度的避免等离激元的衰减通道,例如, F. Wang 研究组在一维碳纳米管中观察到了拉廷格液体 (Luttinger liquid) 等离激元^[114],不同于经典表面等离激元,其传播速度表现为量子化,且可同时具备高的局域因子和品质因子,但是碳纳米管易碎,在转移过程中极易被破坏。与此同时,大多数的等离激元研究仍然局限在金属或半金属材料中,它们无法与基于半导体的现代电子器件有效连接。

近年,对低维半导体等离激元的研究方兴未艾。半导体最大优势为兼具高的电子迁移率、电学可调以及与目前光电子学产业实现无缝对接。砷化铟窄带隙 (0.354 eV) 半导体是理想的等离激元材料,不仅具有优异的电学性质,其电子迁移率可达 $\mu = 33000\text{cm}^2/(\text{Vs})$ ^[115,116]。相比于其它 III-V 族半导体,如砷化镓,其表面态导致电荷耗散层,砷化铟表面则拥有高浓度的施主型表面态,会使费米能

级在导带中间，从而在表面形成电荷积累层^[117, 118]。当对其进行化学掺杂时，砷化铟半导体会展现出金属性，在红外波段介电常数实部为负值，进一步促使表面等离子激元的产生^[119-121]。目前，对砷化铟表面等离子激元的研究主要为利用各种光谱学手段进行表征。对砷化铟表面等离子激元的首次报道是基于拉曼光谱^[122]。随后 McConville 研究组利用高分辨电子能损失谱对砷化铟表面等离子激元进行了激发与探测，研究了不同极性面的表面电荷积累层、不同样品制备方法以及样品温度等对表面等离子激元相关特性的影响^[117, 123]。最近，Basov 研究组利用时间分辨光谱技术，通过红外泵浦光激发砷化铟薄膜，增加其载流子浓度，对砷化铟表面等离子激元动力学进行了研究^[98]。但这些工作都只停留在频域，对砷化铟表面等离子激元的实空间成像仍属空白。

3.2 实验部分及理论依据

3.2.1 砷化铟纳米线的制备

我们通过在管式炉中用化学气相沉积法（CVD）在硅衬底上制备了砷化铟纳米线。具体过程如下：

- （1）首先，用丙酮、乙醇和去离子水对硅片依次进行超声处理，每次 10-15 分钟。
- （2）用滴管取少量金的水溶液滴在硅片上，将其水分蒸干作为生长衬底。
- （3）将作为生长源的砷化铟粉末（200 mg，纯度 99.999%）和衬底依次放置在管式炉中的石英管内，生长源处于管式炉中心，衬底与之相距 16 cm 处。
- （4）对石英管抽真空并循环三次洗气，再缓慢充入氢气（纯度 99.999%），流速控制在 100 sccm，保持炉内真空度为 150 Torr。
- （5）对石英管进行升温，温度先从 25 升至 500 再至 800 度，样品在 800 度下恒温生长 30 分钟。待冷却至室温，取出样品。

由于样品的制备是与北大徐洪起教授课题组合作，详细的制备过程可参看他们的工作^[124]。

3.2.2 砷化铟纳米线的表征

砷化铟纳米线有两种晶体结构：立方闪锌矿结构（Zinc Blende, 简称 ZB）和六方纤锌矿结构（Wurtzite, 简称 WZ）。纳米线的晶体结构依赖于其生长条件，由于我们的样品是用 CVD 法生长且以氢气为载气，所以氢气流速将直接影样品的形貌和晶体结构。本论文中我们所制备的样品均为 ZB 结构，但分为两种类型，一种是表面光滑的单晶纯 ZB 结构，对应较低的氢气流速，另一种是表面具有周期性锯齿状纹的孪晶超点阵结构，对应较高的氢气流速。

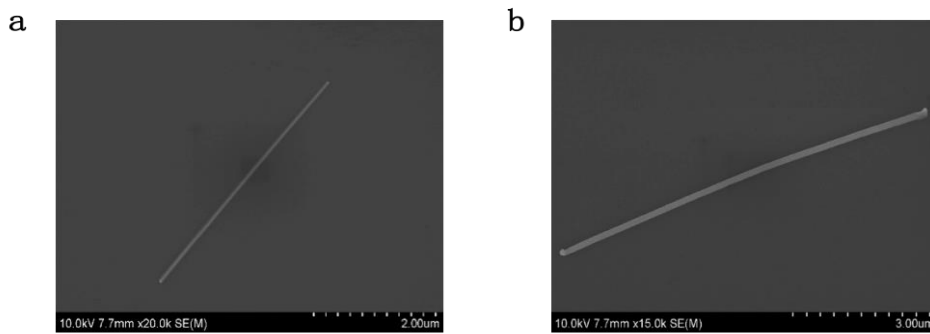


图 3.1 砷化铟纳米线扫描电子显微镜图。（a）单晶纯闪锌矿结构；（b）孪晶超点阵结构。

Fig. 3.1. Scanning electron microscope (SEM) images of indium arsenide (InAs) nanowires. (a) Single crystal pure zinc blende structure; (b) twin superlattice structure.

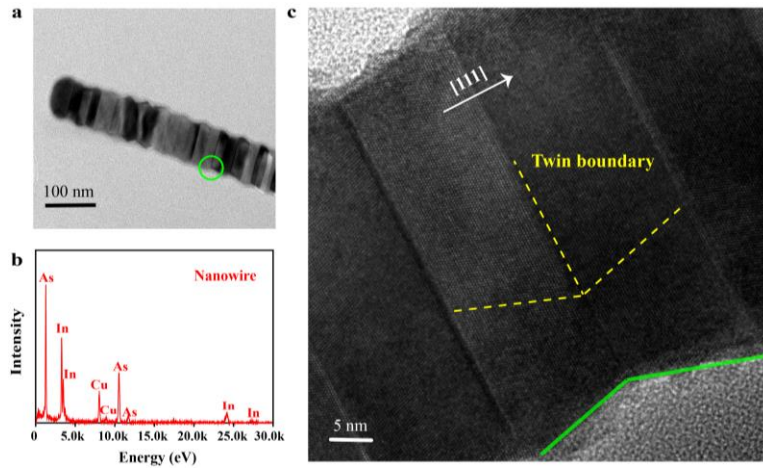


图 3.2 孪晶超点阵砷化铟纳米线透射电子显微镜图。（a）纳米线亮场透射电子显微镜图；（b）纳米线能量色散 x 射线谱图；（c）纳米线高分辨透射电子显微镜图。

Fig. 3.2. Transmission electron microscope images (TEM) of an InAs nanowire with twin superlattice structure. (a) Bright-field TEM image of the nanowire; (b) energy-dispersive X-ray (EDX) spectra of the nanowire where the chemical compositions of the nanowire can be extracted;

(c) high-resolution transmission electron microscope (HRTEM) image of the twinning superlattice surface of the nanowire showing zigzag facets indicated by the green lines.

我们首先用扫描电子显微镜 (SEM) 对制备的两种类型纳米线进行了表征, 如图 3.1a 和 b 所示, 两种类型纳米线顶端都有球形金颗粒起催化生长作用。纳米线均是用超净纸从硅生长衬底转移至二氧化硅衬底。由于实验中用到的样品均为孪晶超点阵结构, 所以我们又用透射电子显微镜 (TEM) 仅对该类型纳米线进行了表征, 如图 3.2 所示。从图 3.2a 中可以清楚的看到纳米线表面周期性的螺旋状, 此为孪晶超点阵结构, 直径为 78 nm。图 3.2b 是纳米线的能量色散 x 射线 (EDX) 谱, 用以测定纳米线的化学成分, 其中的铜元素来自于放置样品的铜网。结果表明, 纳米线中铜原子 (55%) 的百分比大于砷原子 (45%), 说明纳米线表面富铜形成了表面电荷积累层。我们还对纳米线进行了高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 成像, 如图 3.2c 所示, 纳米线生长方向为 [111], 具有 $\langle 111 \rangle_A$ 和 $\langle 111 \rangle_B$ 周期性极性面 (绿色实线), 黄色的虚线代表孪晶界。通过大量的 TEM 表征发现, 该类型纳米线生长方向都为 [111]。

3.2.3 仪器设备

本实验中我们用到的仪器主要有透射电子显微镜 (TEM)、光学显微镜 (OM)、能量色散 X 射线光谱仪 (EDX)、量子级联激光器 (QCL) 和散射型扫描近场光学显微镜 (s-SNOM) 等。

实验中所使用的是来自德国 Neaspec 公司生产的 s-SNOM, 主要部件为 AFM, 外部光路负责将入射光聚焦在针尖上, 产生近场信号。中红外光源由 Daylight 公司生产的 QCL 提供。针尖是来自于 Nanoworld 公司生产的带有金属镀层 (Pt/Ir) 的硅针尖。s-SNOM 的成像分辨率跟入射光波长无关, 仅取决于针尖的曲率半径 (~25 nm)。金属针尖被中红外光照射会在其尖端产生局域场增强, 弥补入射光与表面等离激元间的动量差, 从而激发表面等离激元。实验中, 针尖的工作频率约 250 kHz, 针尖与样品相互作用, 被针尖散射的光传至探测器。由于散射光包含了被针尖轴和样品散射的背景信号, 所以我们对信号进行了高次谐波解调 (四阶) 提取纯净的近场信号, 并用伪外差干涉法同时得到了近场振幅和相位信号。

3.2.4 理论依据

表面等离子激元是金属中的自由电子与入射电磁波相互作用发生集体振荡形成。本征半导体中没有自由载流子，通过化学掺杂后，半导体可表现出类似金属的介电属性，从而产生表面等离子激元^[125]。并且半导体还可通过外加电压改变其载流子浓度，这是金属所不具备的特性。目前对表面等离子激元的理论研究方法主要有解析法、半解析法和数值计算法。本论文中我们主要应用数值计算法中的有限元法（Finite element method, FEM）研究砷化铟纳米线表面等离子激元，使用的软件为 COMSOL。

3.2.4.1 砷化铟纳米线介电响应的 Drude 模型

长波长下，对于掺杂的半导体可以只考虑自由载流子对外部电磁场的光学响应。此外，实验中所制备的纳米线直径均大于 40 nm，也可以不用考虑尺寸过小引起的量子效应^[126]，因此，我们用经典的 Drude 模型对砷化铟纳米线介电响应进行了描述^[127]，即

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} \right) \quad (3.1)$$

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{m^* \varepsilon_0 \varepsilon_{\infty}}} \quad (3.2)$$

其中 ε_{∞} 是高频介电常数， ω 是角频率， ω_p 是等离子体频率， γ 是自由载流子散射率， N 是自由载流子浓度、 e 是单位电荷量， m^* 是载流子有效质量。因此，砷化铟纳米线介电常数的实部和虚部分别为：

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \right), \quad \varepsilon'' = \varepsilon_{\infty} \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (3.3)$$

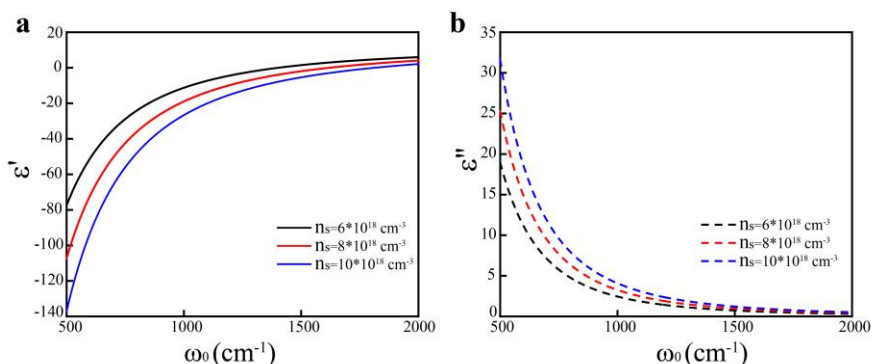


图 3.3 不同掺杂浓度下砷化铟纳米线介电常数实部 (a) 和虚部 (b) 图

Fig. 3.3. The real (a) and imaginary (b) part of permittivity of InAs nanowire with different doping levels, respectively

图 3.3a 和 b 分别为不同掺杂浓度下砷化铟纳米线介电常数的实部和虚部图，其中 $\gamma^{-1} = 0.1 \text{ ps}$ ， $m^* = 0.023m_e$ ， $\epsilon_\infty = 11.8$ [128]。在红外波段下，当掺杂浓度较高时，介电常数的实部为负值，表现为金属性，是产生表面等离子激元必不可少的条件。

3. 2. 4. 2 砷化铟纳米线表面等离子激元二维模式分析

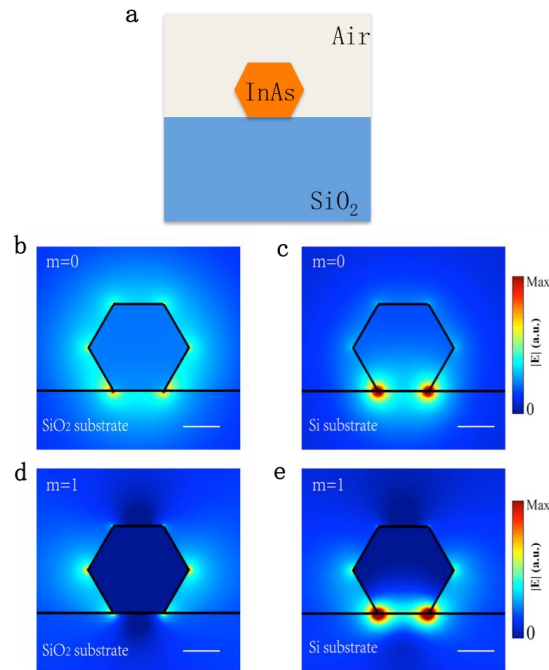


图 3.4 数值模拟的砷化铟纳米线表面等离子激元模式。(a) 模型结构横截面示意图；(b) - (e) 二氧化硅和硅衬底上，表面等离子激元基模 ($m=0$) 和一阶模 ($m=1$) 电场分布图。标尺 50 nm。

Fig. 3.4. Numerical simulated surface plasmon modes of InAs nanowires. (a) Schematic of cross section of model structure; (b) –(e) the electrical field distribution of different plasmon modes ($m=0$, $m=1$) in InAs nanowire on a SiO_2 and Si substrate, respectively. Scale bars, 50 nm.

空气中放置在衬底上的砷化铟纳米线，组成的是一个空气-纳米线-衬底的非对称体系，只能通过相关数值方法求解。为了分析砷化铟纳米线等离子激元模式，我们应用的是 COMSOL 软件中的边界模式分析模块和散射边界条件。图 3.4a 为模型结构示意图，在模型中，纳米线被设置为一个无限长的波导，直径为 104 nm 对波导传播模式的分析可简化为对其横截面电磁场模式的分析，因此我们求解了

纳米线径向横截面的麦克斯韦方程^[129]。通过求解径向横截面的本征值方程，可以获得纳米线中表面等离子激元不同传播模式的有效折射率 $n_{\text{eff}} = n'_{\text{eff}} + n''_{\text{eff}}$ ，相应的传播常数则表示为 $\beta = n_{\text{eff}}k_0$ 。因此，纳米线表面等离子激元的波矢 $k_{\text{sp}} = n_{\text{eff}}k_0$ ，其中 n_{eff} 为表面等离子激元模式的有效折射率， k_0 为自由空间光的波矢^[130]。图 3.4b-e 展示了激发波数 930 cm^{-1} 下，二氧化硅和硅衬底上纳米线不同表面等离子激元模式的电场分布，其中 $m=0$ 和 $m=1$ 分别代表表面等离子激元的基模和一阶模，可以从图中看到，基模的电场分布强烈局域在纳米线表面，而一阶模的电场则分布在纳米线的两侧，并且硅衬底上，这两种模式的电场强度更强烈局域在纳米线与衬底之间。

3.2.4.3 砷化铟纳米线表面等离子激元三维模拟

上一节我们将纳米线设置为一个无限长的波导分析了其横截面的电磁场模式分布，但实际中纳米线是有限长度，因此我们对有限长度下纳米线表面等离子激元进行了三维数值模拟。

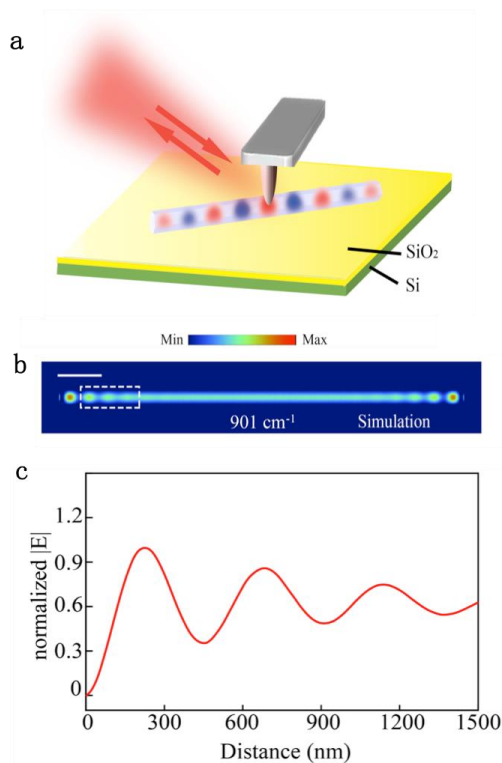


图 3.5 砷化铟纳米线表面等离子激元三维模拟。(a) 数值模拟模型示意图；(b) 数值模拟的砷化铟纳米线电场分布图；(c) 从图 (b) 中白色虚线框提取的线轮廓。标尺 $1\mu\text{m}$ 。

Fig. 3.5. Three dimensional simulation of surface plasmons in an InAs nanowire. (a) Schematic of numerical simulated model structure; (b) numerically simulated spatial electrical field distribution

above an InAs nanowire with diameter of 104 nm at 901 cm^{-1} ; (c) line profiles of the nanowire extracted from (b) (white dashed rectangle box). Scale bar, $1\text{ }\mu\text{m}$.

图 3.5a 为计算模型的示意图, 纳米线长度被设置为 $9.7\text{ }\mu\text{m}$, 直径为 104 nm , 被放置在二氧化硅衬底上, 激发波数为 901 cm^{-1} 。之前已经介绍过, 针尖被入射光照射时会发生极化等效为一个电偶极子, 从而提供了入射光与表面等离子激元之间的动量补偿, 所以, 在此模型中, 金属针尖被模拟成一个点电偶极子, 电极化取向沿 z 轴激发等离子激元。在数值模拟中, 我们采用电偶极子代替针尖, 对纳米线进行逐点扫描, 并记录纳米线上方 10 nm 处的电场强度, 如图 3.5b, 可以看到明暗交替的节点, 这是由于被电偶极子激发的表面等离子激元沿着纳米线传播至其端头被反射, 并与下一时刻电偶极子新激发的表面等离子激元干涉, 从而得到图中所示的驻波模式。图 3.5c 为选取的部分纳米线表面等离子激元的归一化电场强度分布 (图 3.5b 中的白色虚线框), 相邻两个波峰间的距离为 449 nm , 对应表面等离子激元波长为 898 nm 。

3.2.4.4 二维薄膜和一维纳米线中砷化铟表面等离子激元色散曲线的比较

纳米线是由二维薄膜进一步减小一个维度得到, 之前 Basov 研究组利用时间分辨的光谱技术报道了砷化铟薄膜表面等离子激元的动力学过程, 因此, 为了直观的比较一维纳米线与二维薄膜表面等离子激元的性质, 我们计算了两者的色散关系。

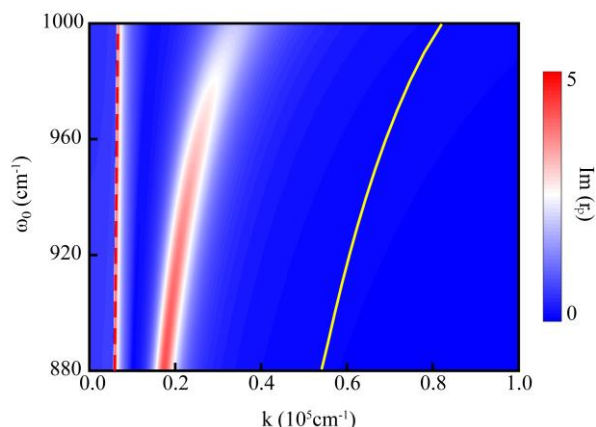


图 3.6 砷化铟二维薄膜和一维纳米线表面等离子激元色散关系图。红色虚线、背景颜色和黄色实线分别代表自由空间光、薄膜表面等离子激元和纳米线表面等离子激元的色散关系。

Fig. 3.6. Comparison between InAs-plasmon dispersion in two-dimensional film and one-dimensional nanowire on SiO_2 substrate. The plasmonic dispersion is evaluated as the imaginary

part of complex reflectance $r_p(k, \omega)$ for InAs film described by Drude model, shown as the background color. The red-dashed and yellow-solid lines represent the free-space light and the plasmonic dispersion in nanowire, respectively.

对于薄膜材料，界面的复反射系数虚部反应入射光的损耗，因此可以通过计算复反射系数的虚部描述砷化铟薄膜表面等离子激元的色散关系^[131]。我们考虑的是一个三层结构：空气-砷化铟薄膜-衬底。砷化铟薄膜的复反射系数 $r_p(k, \omega)$ 可以通过菲涅尔方程推导^[132]：

$$r_p(k, \omega) = \frac{r_{12} + r_{23} e^{2ik_{2z}d}}{1 + r_{12}r_{23} e^{2ik_{2z}d}} \quad (3.4)$$

$$r_{12} = \frac{\varepsilon_2 k_{1z} - \varepsilon_1 k_{2z}}{\varepsilon_2 k_{1z} + \varepsilon_1 k_{2z}} \quad (3.5)$$

$$r_{23} = \frac{\varepsilon_3 k_{2z} - \varepsilon_2 k_{3z}}{\varepsilon_3 k_{2z} + \varepsilon_2 k_{3z}} \quad (3.6)$$

其中 r_{12} 和 r_{23} 分别为空气到薄膜和薄膜到衬底的界面反射系数， ε_1 、 ε_2 和 ε_3 分别为空气、薄膜和衬底的介电常数， $k_{iz} = \sqrt{\varepsilon_i k_0^2 - k^2}$ ($i = 1, 2, 3$)为这三个介质中相应的波矢 z 分量， d 为薄膜的厚度。纳米线表面等离子激元色散关系则是由有限元法数值计算得到。为了保证相同的条件，纳米线和薄膜的载流子浓度均设为 $8 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ，且纳米线直径和薄膜的厚度也均为 100 nm，衬底均为二氧化硅。如图 3.6 所示，背景颜色代表薄膜表面等离子激元的色散关系，红色虚线和黄色实线分别代表自由空间光和纳米线表面等离子激元的色散关系，可以看到相较于二维薄膜，一维纳米线表面等离子激元色散曲线表现出蓝移，说明相同条件下，由于尺度的进一步减小，一维纳米线表面等离子激元有更高的波矢，对自由空间光的局域能力更强。

3.3 砷化铟纳米线表面等离子激元性质及调控

3.3.1 表面等离子激元近场光学成像

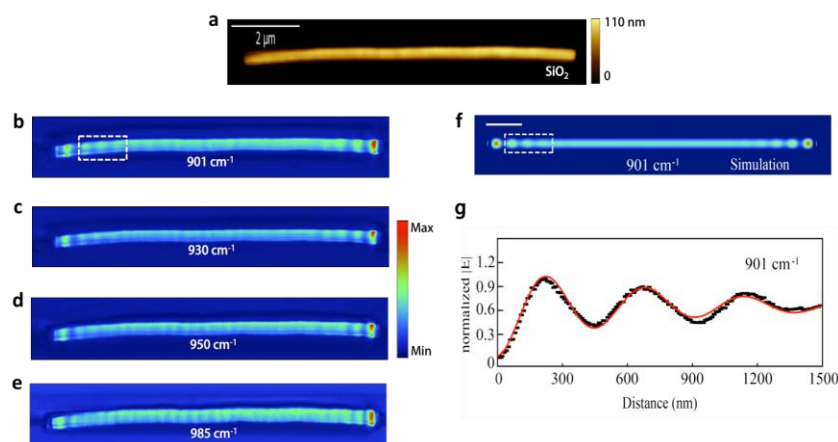


图 3.7 砷化铟纳米线表面等离子激元近场光学成像。(a) 砷化铟纳米线 AFM 形貌图，直径 104 nm；(b) - (e) 激发波数分别为 901、930、950 和 985 cm^{-1} 时，对应的表面等离子激元近场光学图；(f) 数值模拟的纳米线上方电场分布，激发波数 901 cm^{-1} ；(g) 分别从图 (b) 和 (f) 白色虚线框中提取的线轮廓，黑色点代表实验数据，红色曲线代表数值模拟结果。标尺 1 μm 。

Fig. 3.7. Near-field optical images of surface plasmons in InAs nanowires. (a) AFM topography image of an InAs nanowire with 104 nm diameter; (b-e) near-field infrared images at 901, 930, 950, and 985 cm^{-1} ; (f) numerically simulated spatial electric field distribution above the InAs nanowire with diameter of 104 nm at 901 cm^{-1} ; (g) line profiles of the nanowire extracted from (b) (white dashed rectangle box) and (f) (white dashed rectangle box). Black dots and red line represent the experimental and simulated results, respectively. Scale bars, 1 μm .

我们用超净纸将原本生长在硅衬底上的砷化铟纳米线转移至二氧化硅衬底，并用 s-SNOM 对其进行近场光学成像。入射光的波数范围为 901-985 cm^{-1} 。如图 3.7a，为其中一根纳米线的 AFM 图，直径为 104 nm，长度约为 9.7 μm 。该纳米线具有孪晶超点阵结构，但由于周期性螺线较浅，所以未能在 AFM 图中明显观测到。图 3.7b-e 为不同激发波数下，该纳米线对应的近场光学图。从图中可以明显看到纳米线表面明暗交替的节点，代表表面等离子激元产生。这是因为入射光照射在针尖上，由于针尖能提供足够的动量补偿，因此激发了纳米线的表面等离子激元。当表面等离子激元沿着纳米线传播至端头时将被反射，并朝着针尖方向传播，再与针尖激发的表面等离子激元干涉从而形成驻波模式。相邻两节点的距离为二分之一表面等离子激元波长 ($\lambda_p/2$)。随着激发波数的增加，相邻两节点的距离减小，

代表表面等离子激元波长变小。为了定量比较,我们数值模拟了同样直径的纳米线,入射光波数为 901 cm^{-1} , 如图 3.7f, 同样看到了驻波模式。然后,我们在图 3.7b (白色虚线框) 和 f 中 (白色虚线框) 抽取了相同长度的线轮廓进行比较,如图 3.7g 所示,黑色点和红色线分别代表实验和数值模拟的结果,波长、衰减都符合的很好,进一步证明了我们观测到砷化铟纳米线的表面等离子激元。

3.3.2 表面等离子激元性质的调控

3.3.2.1 纳米线直径对表面等离子激元性质的调控

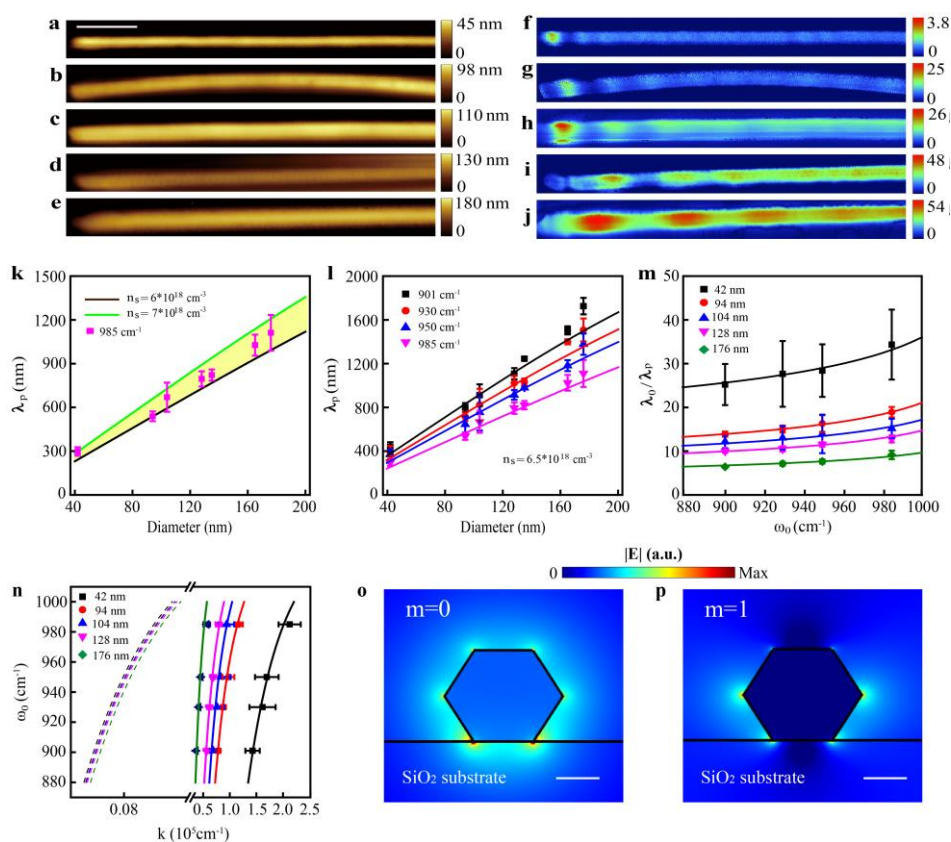


图 3.8 砷化铟纳米线直径对表面等离子激元性质的影响。(a) - (e) 直径分别为 42、94、104、128、176 nm 的纳米线 AFM 形貌图; (f) - (j) 激发波数 950 cm^{-1} 下, 对应的近场光学图, 标尺 $1\mu\text{m}$; (k) 表面等离子激元波长与纳米线直径的关系; (l) 不同激发波数下, 表面等离子激元波长随纳米线直径变化图; (m) 不同直径下, 表面等离子激元局域因子随激发波数变化图; (n) 不同直径纳米线表面等离子激元色散图; (o) - (p) 数值模拟二氧化硅衬底上, 表面等离子激元基模 ($m=0$) 和一阶模 ($m=1$) 的电场分布图, 标尺 50 nm 。

Fig. 3.8. The influences of InAs nanowire diameters on plasmonic properties. (a-e) AFM images of InAs nanowires with diameters of 42, 94, 104, 128 and 176 nm, respectively, on the SiO_2/Si substrates; (f-j) near-field images for the nanowires shown in (a-e) with the same excitation

frequency of 950 cm^{-1} . Scar bar, $1\mu\text{m}$; (k) calculated relationship between plasmon wavelength (λ_p) and the nanowire diameter; (l) relationship between λ_p and the nanowire diameter at different excitation frequencies; (m) confinement factor (λ_0/λ_p) as a function of the excitation frequency in the range of 901 to 985 cm^{-1} for nanowires with various diameters; (n) dispersion relation of plasmons in InAs nanowires with various diameters; (o-p) the numerically simulated electric field distribution of the $m=0$ and $m=1$ mode, respectively. Scar bars, 50 nm .

我们系统研究了不同直径对砷化铟纳米线表面等离子激元性质的影响。图 3.8a-e 为直径分别为 42、94、104、128、176 nm 的纳米线 AFM 图。图 3.8f-j 为激发波数 950 cm^{-1} 下，它们相应的近场光学图，同样看到了表面等离子激元的驻波模式。因为入射光能量低于纳米线能隙 (0.354 eV)，所以纳米线中的自由载流子来自于掺杂，但我们并没有对其刻意掺杂，因此是制备过程中引入的掺杂。由于纳米线的直径平均在 100 nm 左右，实验上很难直接测量单根纳米线的载流子浓度，所以为了提取出纳米线的掺杂量级，我们用有限元法，计算了不同载流子浓度下表面等离子激元波长与直径的关系，并与实验结果进行拟合，最后得到载流子浓度范围为， $6-7\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ (图 3.8k)。更为有趣的是，我们发现纳米线直径提供了调控表面等离子激元性质的新方法，包括波长 (图 3.8l)、局域因子 (图 3.8m) 和色散 (图 3.8n)。当纳米线直径减小时，相邻节点的间距随之减小，这表明所观察到的周期模式是表面等离子激元而不是由介质光纤传导的电磁模，因为后者表现出的是相反的变化关系^[110]。并且图 3.8l-n 中实验与理论结果的符合也进一步证明了这个观点。从图 3.8l 中可以看到，表面等离子激元波长与纳米线直径成线性正比例关系，而表面等离子激元的另一个特性局域因子被定义为 λ_0/λ_p ，其中 λ_0 代表入射光波长，如图 3.8m 所示局域因子随着纳米线直径减小而增加。当直径从 176 nm 减小至 42 nm 时，表面等离子激元波长则从 1726 nm 减小至 295 nm ，局域因子则相应的从 6 增加至 34。因此通过减小纳米线直径，我们可以系统的增加表面等离子激元的动量和局域因子。图 3.8n 为不同直径纳米线的 $k - \omega_0$ 色散关系，其中 $k = 2\pi/\lambda_p$ ，代表表面等离子激元波矢， ω_0 代表入射光波数，不同颜色的点代表实验数据，实线和虚线分别代表理论计算的表面等离子激元基模 ($m=0$) 和一阶模 ($m=1$) 的色散曲线，可以看出实验数据与基模的色散曲线符合良好，表明所观察的表面等离子激元模式是基模。图 3.8o 和 p 分别为表面等离子激元基模 ($m=0$) 和一阶模 ($m=1$) 的电场分布图。

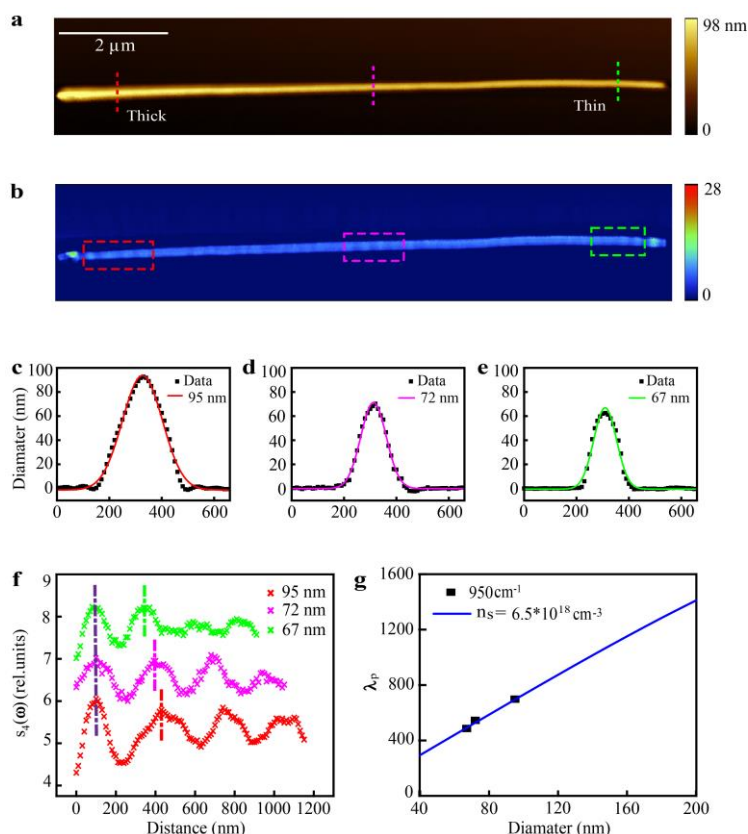


图 3.9 非均匀砷化铟纳米线近场光学响应。(a) 二氧化硅衬底上, 砷化铟纳米线 AFM 形貌图, 纳米线直径从左往右侧分布为 100-60 nm; (b) 激发波数 950 cm^{-1} 下对应的近场光学图; (c) - (e) 从图 (a) 中虚线提取的对应形貌线轮廓, 黑色点为实验数据, 曲线为高斯拟合; (f) 从图 (b) 中虚线框提取的对应表面等离子激元线轮廓; (g) 激发波数 950 cm^{-1} 下, 表面等离子激元波长随直径变化图, 黑色点为从图 (f) 中读取的实验数据, 蓝色实线为数值计算结果。标尺 $2\text{ }\mu\text{m}$ 。

Fig. 3.9. Near-field response of an InAs nanowire with varied diameters. (a) AFM topography of a slightly tapered InAs nanowire of $11\text{ }\mu\text{m}$ length on a SiO_2/Si substrate. The diameter of the nanowire ranges from 100 to 60 nm from thicker side to thinner side; (b) corresponding optical image with incident frequency of 950 cm^{-1} ; (c-e) topography line-profiles extracted from dashed lines in (a). Dots are experimental data. Curves are the Gaussian fitting; (f) plasmonic line-profiles of three different segments extracted from b (dashed boxes); (g) the plasmon wavelength as a function of diameters with the incident frequency of 950 cm^{-1} . Black dots show the extracted experimental data from f. Blue line represents the calculated result. The experimental data are in good agreement with the simulation. Scale bar, $2\text{ }\mu\text{m}$.

为了进一步证实直径对表面等离子激元性质的影响, 我们还研究了单根非均匀纳米线中的表面等离子激元性质。图 3.9a 是纳米线的 AFM 图, 直径从粗端至细端分布范围为 100-60 nm。图 3.9b 为激发波数 950 cm^{-1} 下对应的近场光学图。我们

选取了三个不同直径部分，分别为 95、72、67 nm（图 3.9a 中的红色、紫色和绿色虚线），并绘制了相应的形貌轮廓（图 3.9c-e）。同时，基于近场光学图（图 3.9b 中的红色、紫色和绿色虚线框）提取了相应的表面等离子激元线轮廓（图 3.9f），每条线轮廓有四个振荡峰，相邻峰间距为 $\lambda_p/2$ ，我们将其平均化得到了三个直径下的表面等离子激元波长，并绘制于图 3.9g 中（黑色点），与数值模拟的结果（蓝色实线）进行对比，符合的很好，再一次证明了纳米线直径与表面等离子激元波长线性增加的关系。

3.3.2.2 不同介电环境对表面等离子激元性质的调控

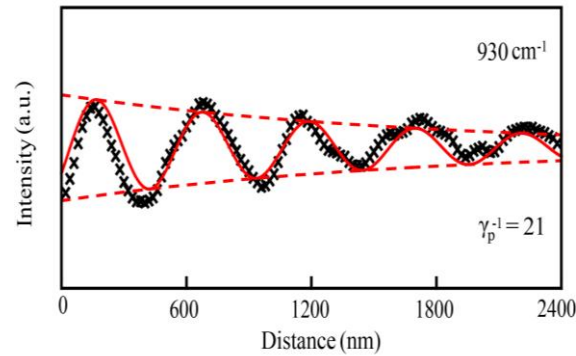


图 3.10 砷化铟纳米线表面等离子激元近场光学信号振荡图。激发波数 930 cm^{-1} ，直径 128 nm，逆阻尼比 $\gamma_p^{-1} = 21$ 。

Fig. 3.10. Oscillations of the near-field optical signal from plasmons in one nanowire with diameter of 128 nm, which is on a SiO_2/Si substrate under the excitation frequency 930 cm^{-1} . Black lines show the optical signal averaged along the nanowire. Fitting of the optical signal yields a plasmon inverse damping ratio of $\gamma_p^{-1} \approx 21$.

表面等离子激元的性质除了色散关系、局域因子，另一个重要的特性即是传播衰减。为了量化传播衰减，我们用文献报道过的指数衰减拟合了表面等离子激元振荡的近场振幅线轮廓^[51, 52, 114]。我们定义逆阻尼比 $\gamma_p^{-1} = \text{Re}(k)/\text{Im}(k)$ 为一个无量纲的品质因子，代表表面等离子激元传播衰减， γ_p^{-1} 越大代表传播衰减越小。纳米线中传播的表面等离子激元电场可以表示为 $E = E_0 * \exp(i * (kx - \omega t))$ ，因此表面等离子激元沿着传播方向的衰减为 $\exp(-2 * \text{Im})$ ，传播长度表示为 $L = 1/(2 * \text{Im}(k))$ ^[11]。我们用 sine-damping 函数 $\exp(-x/a) * \sin(\pi * (x - x_c)/p)$ 对表面等离子激元振荡的近场振幅线轮廓进行拟合，从中可得到表面等离子激元波矢的虚部和实部分别为 $\text{Im}(k) = 1/(2 * a)$ 和 $\text{Re}(k) = \pi/(2 * p)$ ，最终可得到逆阻尼比 $\gamma_p^{-1} =$

$(\pi * a)/p$ 。如图 3.10 所示为拟合的二氧化硅衬底上一根直径为 128 nm 的纳米线，由于纳米线的顶端有金催化颗粒，导致第一个节点的强度明显高于其它节点，所以数据处理时我们去除了最靠近纳米线的第一个振荡峰，拟合的结果显示，激发波数为 930 cm^{-1} 下 $\gamma_p^{-1} \approx 21$ ，媲美于氮化硼中的声子极化激元，相比于同样衬底上的石墨烯等离子激元 ($\gamma_p^{-1} \approx 5$) 有了显著的提高。掺杂半导体中造成表面等离子激元衰减的主要因素是朗道阻尼^[133, 134]和电子散射^[135]，而对于砷化铟纳米线电子散射主要来自于电子-声子散射^[136]。在我们的实验中，入射光子的能量低于砷化铟能隙，因此不会发生带间跃迁，导致朗道阻尼减小。同时，为了抑制电子-声子散射，实验选取的激发波数范围是 $901\text{-}985 \text{ cm}^{-1}$ ，同时远离了砷化铟的固有光学声子频率^[137]和二氧化硅衬底表面的光学声子频率^[98]，所以本文中报道的砷化铟纳米线表面等离子激元展现出了较低的传播衰减。

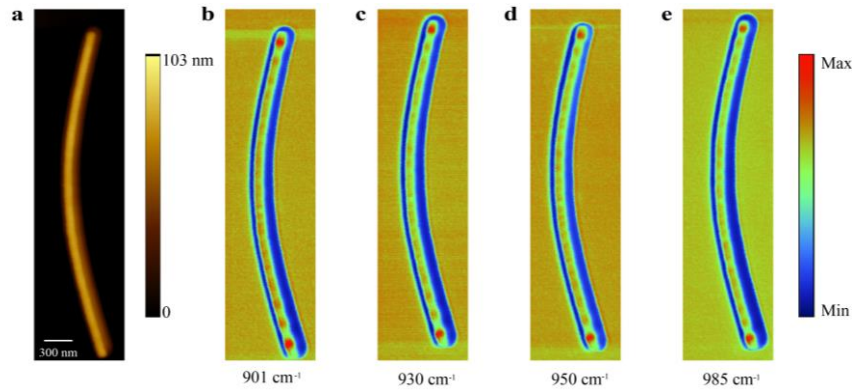


图 3.11 硅衬底上，砷化铟纳米线表面等离子激元近场光学图。(a) 砷化铟纳米线 AFM 形貌图，直径 90 nm；(b) - (e) 激发波数分别为 901 cm^{-1} 、 930 cm^{-1} 、 950 cm^{-1} 、 985 cm^{-1} 时，砷化铟纳米线表面等离子激元近场光学图。标尺 300 nm。

Fig. 3.11. Near-field images of an InAs nanowire on a Si substrate. (a) AFM topography of a nanowire with the diameter of 90 nm; (b-e) near-field images taken at the excitation frequencies 901, 930, 950, 985 cm^{-1} , respectively. Scale bar, 300 nm.

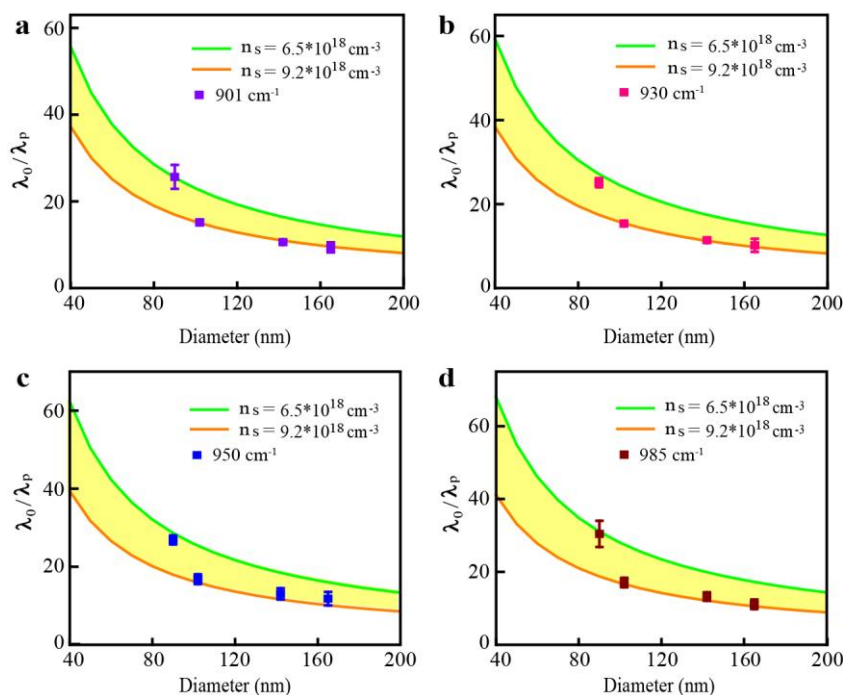


图 3.12 硅衬底上，局域因子随砷化铟纳米线直径变化图。（a）激发波数 901 cm^{-1} ；（b）激发波数 930 cm^{-1} ；（c）激发波数 950 cm^{-1} ；（d）激发波数 985 cm^{-1} 。

Fig. 3.12. The influence of diameters on the confinement factor on Si substrates. (a-d) The confinement factor (λ_0/λ_p) as a function of diameter at the excitation frequencies 901, 930, 950, 985 cm^{-1} , respectively. Dots are experimental data. Green and orange curves are calculated results for the carrier density $n_s = 6.5 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ and $n_s = 9.2 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$, respectively.

介电常数对表面等离激元的性质至关重要，之前是在二氧化硅衬底上研究了表面等离激元的性质，包括波长、局域因子、衰减等。为了研究不同介电环境对表面等离激元性质的影响，我们同样对硅衬底上的纳米线表面等离激元进行了研究。如图 3.11a 所示为硅衬底上随机选取的一根纳米线 AFM 图，直径约 90 nm。图 3.11b-e 为不同激发波数相应的近场光学图，可以明显看到驻波模式，并且随着激发波数增加，相邻节点的间距缩小，与在二氧化硅衬底上观察到的现象一致。与此同时，我们也研究了硅衬底上相同激发波数范围（ $901\text{-}985\text{ cm}^{-1}$ ）下纳米线直径对表面等离激元局域因子的影响，如图 3.12，纳米线的直径分别为 90、102、142 和 165 nm。彩色点代表实验数据，绿色和橘黄色曲线分别代表载流子浓度 $n_s = 6.5 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ 和 $n_s = 9.2 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ 时，计算的结果，中间的黄色区域则代表在这个载流子浓度范围内直径与局域因子的关系，可以看到，所有实验数据点都位于黄色区域内，并且局域因子随着直径的增加而减小，与在二氧化硅衬底上观察到现象一致。

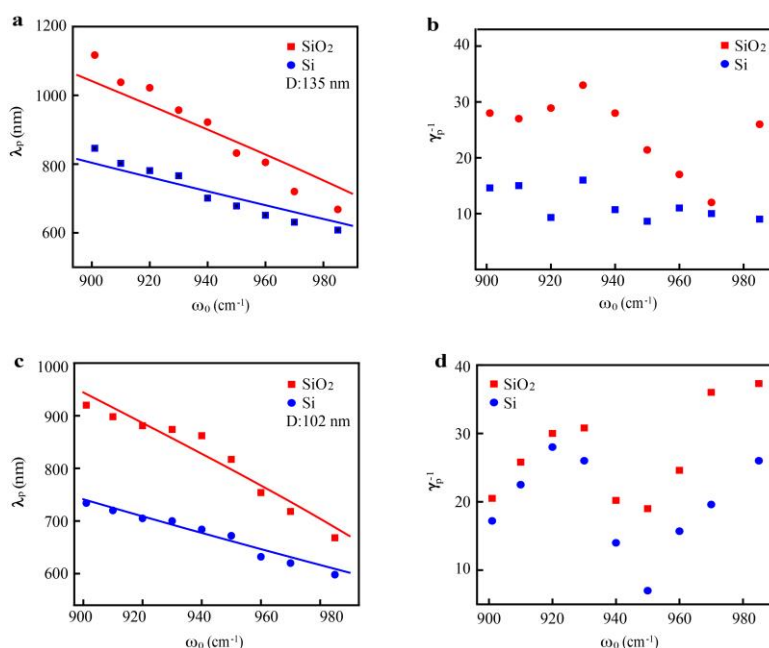


图 3.13 介电环境对表面等离子激元性质的影响。(a) 不同激发波数下，直径 135 nm 的纳米线在二氧化硅和硅衬底上的表面等离子激元波长；(b) 不同激发波数下，直径 135 nm 的纳米线在二氧化硅和硅衬底上的表面等离子激元逆阻尼比；(c) 不同激发波数下，直径 102 nm 的纳米线在二氧化硅和硅衬底上的表面等离子激元波长；(d) 不同激发波数下，直径 102 nm 的纳米线在二氧化硅和硅衬底上的逆阻尼比。

Fig. 3.13. The influence of different substrates on plasmonic properties. (a) λ_P as a function of the excitation frequencies for the same nanowire with diameter of 135 nm on the SiO₂/Si and Si substrates. Dots are the experimental data and lines are the calculated curves; (b) corresponding experimental values of γ_P^{-1} for the same nanowire samples in (a); (c) λ_P as a function of the excitation frequencies for the same nanowire with diameter of 102 nm on a SiO₂/Si and a Si substrate. Dots are the experimental data. Lines are the calculated curves; (d) corresponding experimental values of γ_P^{-1} for the same nanowire in (c).

为了更为直观的比较两个衬底对表面等离子激元性质的影响，我们用微操控技术将直径为 135 nm 的同一根纳米线从二氧化硅衬底转移至硅衬底，进行了原位研究。如图 3.13a 为纳米线分别在两个衬底上时，表面等离子激元波长随激发波数的变化。我们发现对于所有激发波数，纳米线在二氧化硅衬底上时的表面等离子激元波长都大于在硅衬底上，并认为是由于相比于二氧化硅衬底，硅衬底拥有更高的介电常数，这也从数值模拟结果与实验相吻合得到了证实。同时，我们也对比了两个衬底上，表面等离子激元的传播衰减随激发波数的变化，如图 3.13b，逆阻尼比与激发波数没有直接的相关性，但在所有激发波数下，二氧化硅衬底上逆阻尼比的值都高于硅衬底上。我们将这个现象归因于表面等离子激元与硅衬底有更强

的耦合作用^[138]。此外，我们还对直径为 102 nm 的纳米线进行了相同的研究，也到了相同的结果，如图 3.13c 和 d。因此，我们证明了在未来的应用中，纳米线表面等离激元的特性可以通过改变介电环境被有效的调控。

3.3.3 不同极化激元材料品质因子的比较

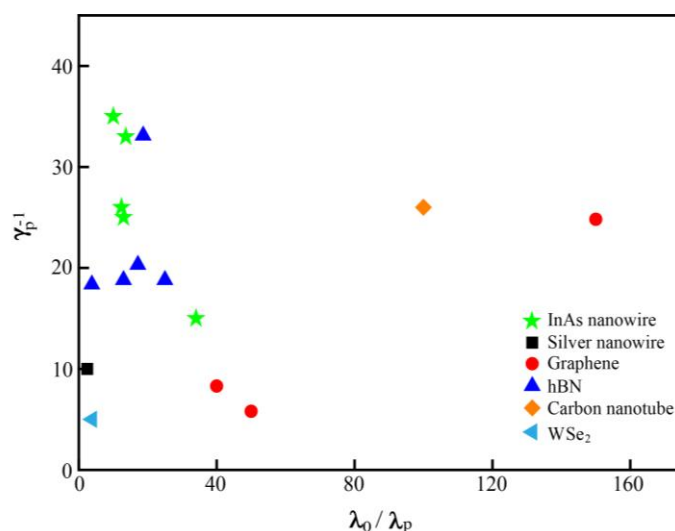


图 3.14 不同极化激元材料的局域因子和逆阻尼比

Fig. 3.14. Figure of merits of different polaritonic materials

考虑一个材料是否可作为极化激元电子器件通常有五个关键因素，分别为局域能力、传播衰减、制备的复杂性、可调控性以及电路构造的简便性，其中可量化的两个参数是局域因子和逆阻尼比^[2, 110]。如图 3.14，我们比较了多种极化激元材料的这两种特性，包括贵金属、石墨烯、氮化硼、碳纳米管、二硒化钨和本文的砷化铟纳米线。由于慢的载流子迁移率和高载流子浓度，贵金属中的等离激元无法同时实现高的局域能力和低的损耗（例如，银纳米线^[139]， $\lambda_0/\lambda_p \approx 0.37$ ， $\gamma_p^{-1} \approx 10$ ），并且无法电学可调。石墨烯等离激元具有高的局域因子（ $\lambda_0/\lambda_p \approx 50$ ）和电学可调性，但因为声子-等离激元相互作用致使传播损耗较大（ $\gamma_p^{-1} \approx 5$ ）^[21, 39, 40]，所以需要通过制备石墨烯/氮化硼异质结，利用两者相似的晶格结构，且氮化硼可以有效避免衬底光学声子对石墨烯等离激元的散射从而增加石墨烯等离激元的传播寿命（ $\gamma_p^{-1} \approx 25$ ），但是该异质结构制备过程非常复杂^[51]。氮化硼中的双曲型声子极化激元^[62, 73, 99, 140, 141]，具有低的传播损耗（ $\gamma_p^{-1} \approx 20$ ），但空间局域能力一般（ $\lambda_0/\lambda_p \approx 17$ ），并且氮化硼是绝缘体，故无法被电学调控^[142]。二硒化钨中的激子极化激元无论是空间局域能力还是传播衰减都表现不佳（ $\lambda_0/\lambda_p \approx 17$ ），并且二硒化钨是绝缘体，故无法被电学调控^[142]。

$\lambda_p \approx 3$, $\gamma_p^{-1} \approx 5$)^[80]。碳纳米管中的等离子激元虽然同时具有高的局域因子和低的传播损耗 ($\lambda_0/\lambda_p \approx 100$, $\gamma_p^{-1} \approx 26$)，但是碳纳米管易碎，导致转移过程很容易被破坏，增加了实际应用的困难性^[114]。相比以上材料，本文报道的砷化铟纳米线表面等离子激元不仅展现出对自由空间光高的局域能力和低的传播损耗 ($\lambda_0/\lambda_p \approx 34$, $\gamma_p^{-1} \approx 25$)，还能被电学可调并且制备过程简单易操作，这为未来的极化激元材料提供了一个新的选择。

3.4 本章小结

本章中，我们利用近场光学成像技术首次对砷化铟纳米线表面等离子激元进行了实空间成像，从中直接测量了表面等离子激元的物理性质包括波长、色散、局域因子以及传播衰减，发现砷化铟纳米线表面等离子激元可同时具有高的局域因子 ($\lambda_0/\lambda_p \approx 34$) 和低的传播损耗 ($\gamma_p^{-1} \approx 25$)。其次，基于 Drude 模型并应用有限元法数值模拟了二维薄膜、一维纳米线表面等离子激元相关性质，并与实验结果进行了比较，两者符合良好，同时对比了二维薄膜和一维纳米线的表面等离子激元色散，发现纳米线表面等离子激元拥有更高的空间局域性。最后，我们还通过改变纳米线直径和介电环境对表面等离子激元性质进行了有效调控，发现表面等离子激元波长与纳米线直径成线性递增关系，相应局域因子则随着直径增大而减小，并且相同激发波数下同一根纳米线在二氧化硅衬底上时表面等离子激元波长大于在硅衬底上，传播衰减则是低于硅衬底。

综上所述，砷化铟纳米线为极化激元材料提供了一个新的选择，并且其简单的制备方法和优异的性能也为以后半导体光子器件的研制打开了新的局面。本章的工作还需要更近一步深入的研究。

首先，本章中我们仅研究了表面等离子激元的空间光学性质，缺乏对其动力学过程的探究。目前已经发展出了近场超快技术，可以在纳米级空间分辨率下，进行动态光谱的采集，可以直接测量表面等离子激元的寿命，从而研究能量激发与转移的过程以及有关载流子特性的物理性质。其次，研究孪晶超点阵结构对表面等离子激元性质的影响。目前，虽然在一维碳纳米管和二维范德瓦尔斯材料中都观测到极化激元，但鲜有涉及到材料表面结构对其特性的影响，并且孪晶超点阵结构的研究大多为使用透射电子显微镜对其原子内部进行表征，光学手段尚未报道，

因此展开对该结构的研究影响显得十分重要。第三，尝试更多的介电环境对表面等离激元性质进行调控，因为若将纳米线应用于未来小型光子电路，表面等离激元势必会和周围环境耦合，同时还可尝试搭建纳米线光学通路。

第 4 章 氮化硼声子极化激元传播调控

4.1 研究背景

由于受到衍射极限，传统光学材料的尺寸受到限制只能在微米量级，因此要想实现纳米级尺寸的光学元件需要利用极化激元将自由空间的光限制在衍射极限下的纳米尺度。双曲型材料可以实现许多独特的光学应用，例如双曲透镜^[143]、负折射^[144]、纳米刻蚀^[145]、增强的量子辐射^[146]以及亚衍射谐振器^[147]等。最近的研究表明，高度定向传播的体局域双曲型极化激元是实现亚衍射现象的关键，其方向性来源于双曲型材料中符号相反的介电张量的面内和面外分量。它们的传播方向可近似为^[61]：

$$\theta(\omega) = \frac{\pi}{2} - \arctan\left(\frac{\sqrt{\varepsilon_z(\omega)}}{i\sqrt{\varepsilon_{xy}(\omega)}}\right) \quad (4.1)$$

其中 $\varepsilon_{xy}=\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$ 和 $\varepsilon_z = \varepsilon_{zz}$ 分别为双曲材料中面内（垂直于晶轴）和面外（平行于晶轴）的介电常数。由于面内和面外的介电常数异号（ $\varepsilon_{xy} < 0$, $\varepsilon_z > 0$ 或者 $\varepsilon_{xy} > 0$, $\varepsilon_z < 0$ ），使得在特殊角度的时候介电常数可为零，因此这个特殊的角度决定了双曲材料正、负介电常数的分界，从而保证了极化激元可以在双曲材料中传播（类似于表面等离激元在金属/介质界面传播的原理）。因此，通过控制面内、面外介电分量的比例，可以调控双曲极化激元的传播。

目前双曲介质已经通过大量人工制造的超材料实现，例如金属-介电多层^[143]、纳米线^[144]或镶嵌在介电介质中的纳米金字塔阵列^[147]。但是这些人造超材料的有效介电常数是由其亚波长单元的几何参数决定^[148]，致使其中允许的最大传播波矢受限于人造结构单元的尺寸，进而限制了可以实现更高的光学局域性和成像分辨率，并且所使用的贵金属固有的高损耗也使其中传播的极化激元衰减较大。再寻找更好的天然双曲材料过程中，氮化硼成为了科学家们关注的焦点。由于独特的晶格结构，氮化硼的声子具有光学各向异性，在特定的频率范围下，面内和面外的介电常数不同且异号，因此两条分立的光谱带也具有相反的介电响应^[149]。图 4.1a 为不同激发光频率下，氮化硼的介电常数，可以看到其中分立的两条光谱带，也叫做剩余射线谱带（Reststrahlen band），对应于不同的频率范围，因此又分别称为下谱带和上谱带，指的是极性晶体中横向（TO）和纵向（LO）光学

声子之间的光谱范围，此范围内，介电常数的实部为负。这两条谱带不仅展现出双曲行为，并且具有负的介电常数实部的晶轴也是相互垂直的，因此下谱带和上谱带分别对应于类型I ($\text{Re}(\epsilon_{xy}) > 0$, $\text{Re}(\epsilon_z) < 0$, 频率范围 $760\text{-}825\text{ cm}^{-1}$) 和类型II ($\text{Re}(\epsilon_{xy}) < 0$, $\text{Re}(\epsilon_z) > 0$, 频率范围 $1360\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$) 的双曲声子极化激元，如图 4.1b 所示。

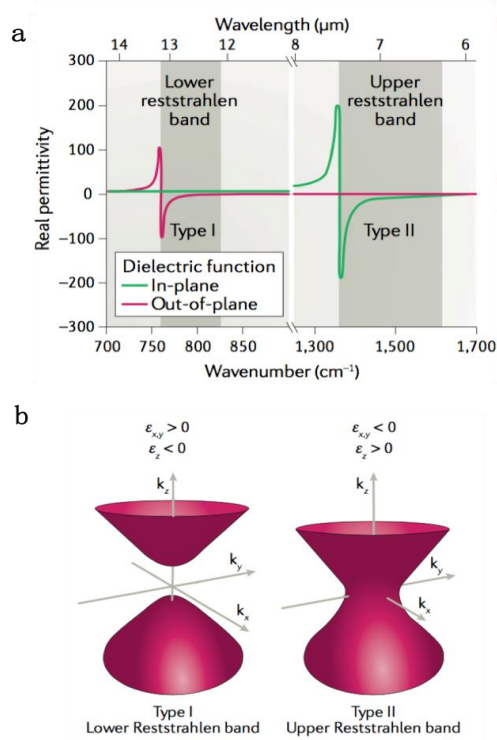


图 4.1 氮化硼中红外波段双曲特性。(a) 氮化硼面内和面外介电常数；(b) 类型一和类型二双曲色散^[149]。

Fig. 4.1. Hyperbolic behavior of hBN in mid-infrared light. (a) In-plane and out-of-plane permittivity of hBN; (b) type I and type II hyperbolic dispersion^[149].

2014 年 Dai 等首次在实验上证实了氮化硼的双曲型声子极化激元并对其进行了实空间成像^[62]。他们发现声子极化激元可以在厚度仅为几纳米的氮化硼薄层中传播，且具有高的动量能在中红外波段展现高的光学局域性和较小的传播损耗。由于双曲型的色散特性，氮化硼声子极化激元还具有负的群速度并能高度的定向传播^[61, 99]，这些优异的特性使其被应用于对光的纳米聚焦、局域、高分辨成像等多个领域。然而，氮化硼具有很高的能隙 (6.0 eV)，因此很难通过加电压对其调控，常用的方式仅是大量重复的机械剥离选取不同厚度的氮化硼，但这极大限制了其实际的应用。随后，Li 等提出将相变材料 $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ (GST) 与石英

相结合，在实验上通过改变 GST 厚度使石英的声子极化激元局域性显著提高，对于 7 nm 厚的 GST，声子极化激元波矢可增大至入射光的 230 倍，同时利用 GST 常温下共存的不同相域，实现了对声子极化激元调控的可逆性^[150]。这为极化激元的调控提供了一个新的思路，但是该研究仅实现了对声子极化激元色散的调控。近期，Caldwell 研究组将二氧化钒作为衬底，利用其在不同温度下发生相变具有不同的介电常数从而调控氮化硼声子极化激元的波前，观察到折射现象^[151]，但是这种方法存在局限，因为二氧化钒的不同相的转变是随机的，并且无法在同一温度下共存。因此，目前实现对氮化硼声子极化激元波前的无损可逆调控是亟待解决的问题。

在本章中，我们针对氮化硼声子极化激元难以主动调控的问题，通过数值模拟证明了将相变材料 In_3SbTe_2 (IST) 作为衬底，可以有效的调控氮化硼声子极化激元的色散与波前，实现亚波长的折射与聚焦。

4.2 理论依据

4.2.1 介电环境对声子极化激元的影响

范德瓦尔斯材料中的极化激元表现为局域的传导光学模式，以倏逝波的形式延伸到上、下半空间，因此它们的传播将受到上、下衬底的介电常数影响^[2, 3]。对于薄层体系，当材料的厚度远小于声子极化激元波长时，可以只考察平面内的光学响应。在这样的极限情况，极化激元的波长可以表示为^[2]：

$$\lambda_p = \frac{2\pi}{k_p} = 4\pi^2 \text{Im} \left\{ \frac{\sigma}{\omega \epsilon_a} \right\}, \quad d \ll \lambda_p \quad (4.2)$$

其中 ϵ_a 为是周围环境的介电常数， σ 是平面内的电导率， ω 是入射光频率， k_p 是面内极化激元的波矢。极化激元场将在距离界面 $\sim \lambda_p/2\pi$ 的距离内呈指数衰减。面内电导率 σ 可表示为：

$$\sigma(\omega) = \frac{i}{\pi} \frac{S_f}{\omega + i\tau_f^{-1}} + \frac{i}{\pi} \frac{\omega S_b}{\omega^2 - \omega_b^2 + i\omega\tau_f^{-1}} \quad (4.3)$$

其中第一项 (Drude 项) 表示为自由电荷的贡献，第二项 (Lorentz 项) 表示为束缚电荷或光学声子的贡献， S_f 和 S_b 为光谱比重， ω_b 是激子或声子的频率， τ_f 和 τ_b 是现象学的弛豫时间。

不同的二维体系，影响光谱比重的因素也不同。对于氮化硼， $S_b \sim (e^2/\hbar)f_{\text{ph}}\omega_b$ ， $f_{\text{ph}} \sim N\sqrt{m/M} \ll 1$ ，其中 f_{ph} 为无量纲参数， N 为氮化硼原子层数， m 为电子质量， M 为原子质量。

对于一般的情况时，需要考虑面外的光学响应，以上衬底/氮化硼/下衬底三层体系为例，氮化硼的声子极化激元色散可表示为^[62]：

$$q(\omega) + ik(\omega) = -\frac{\psi}{a} \left[\arctan\left(\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_{xy}\psi}\right) + \arctan\left(\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_{xy}\psi}\right) + \pi l \right] \quad (4.4)$$

$$\psi = \frac{\sqrt{\varepsilon_z}}{i\sqrt{\varepsilon_{xy}}} \quad (4.5)$$

其中， q 和 k 为声子极化激元波矢的实部和虚部， ε_a 、 ε_s 、 ε_{xy} 、 ε_z 分别为上衬底、下衬底、以及氮化硼的面内和面外介电常数， $l=0,1,2,3\dots$ 。

因此，我们可以通过改变氮化硼的原子层数或者衬底的介电常数调控其声子极化激元波长。但是如果获得超短波长的声子极化激元往往需要非常薄的氮化硼晶体，当厚度仅为几纳米时，声子极化激元波矢可以增加至自由空间光的25倍，但是当厚度增加到500 nm时，声子极化激元波矢仅为自由空间光的3倍^[62]，而目前多为通过机械剥离的方法大量制备样品并从中筛选，过程繁琐，并且，氮化硼由于固有的宽能隙很难实现主动调控。相变材料则可以同时解决以上两个问题，首先它们在常温下拥有两个相，晶相和非晶相，具有不同的光学、电学特性^[152]；其次，这两个相可以通过光或电脉冲快速的相互转换，并且不会损坏材料^[153]。因此，在本工作中我们将相变材料 In_3SbTe_2 （IST）与氮化硼相结合，通过IST在常温下可以共存的非晶相和晶相对声子极化激元进行调控。

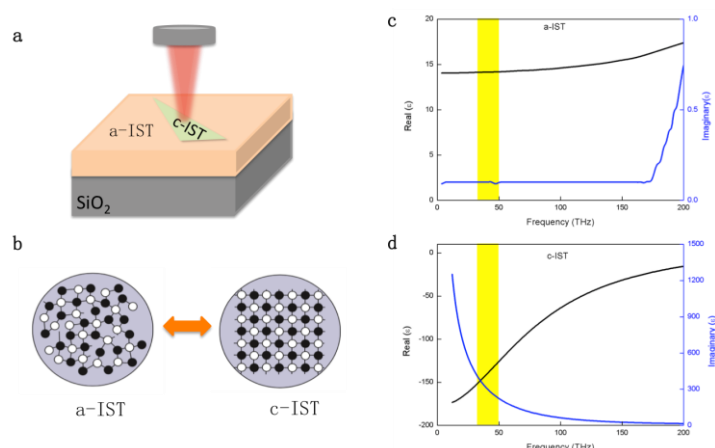
4.2.2 相变材料 In_3SbTe_2 光学性质及其对声子极化激元的影响

图 4.2 In_3SbTe_2 的光学性质。(a) 数值模拟模型结构示意图；(b) 不同相域 IST 之间的转换示意图；(c) a-IST 介电常数；(d) c-IST 介电常数。

Fig. 4.2. Optical properties of In_3SbTe_2 . (a) Schematic of the simulated model; (b) schematic of switching between two phases of IST; (c) permittivity of a-IST; (d) permittivity of c-IST.

本工作中选择的相变材料是 In_3SbTe_2 (IST)。图 4.2a 为整体思路图，在二氧化硅衬底上放置相变材料 IST，然后再将氮化硼覆盖在 IST 上，通过对 IST 不同相域之间的转变，实现氮化硼声子极化激元波前的调控。IST 在常温下拥有两个相，非晶相 (a-IST) 和晶相 (c-IST)，如图 4.2b 所示，并且可以通过光或电脉冲快速的相互转换。图 4.2c、d 分别为 IST 的非晶相和晶相在不同入射光频率下的介电常数，其中黄色区域代表数值模拟中选取的频率范围，40-50 THz ($1334\text{--}1668\text{ cm}^{-1}$)，对应于氮化硼的上剩余射线谱带，可以看到此范围下 a-IST 的介电常数实部为正，而 c-IST 的介电常数实部为负，并且有更高的数值。这代表两个相域拥有完全不同的光学性质，在选取的频率范围内 a-IST 表现为介电性，c-IST 则表现为金属性，可以为氮化硼提供完全不同的介电环境。

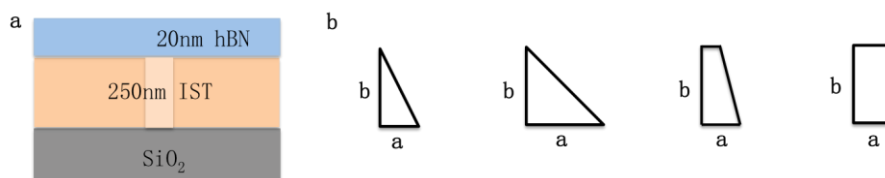


图 4.3 不同形状 c-IST。(a) 计算模型横截面示意图；(b) 不同形状 c-IST 示意图。

Fig. 4.3. C-IST with different shapes. (a) Schematic of cross section of simulated model; (b) schematic of c-IST with different shapes.

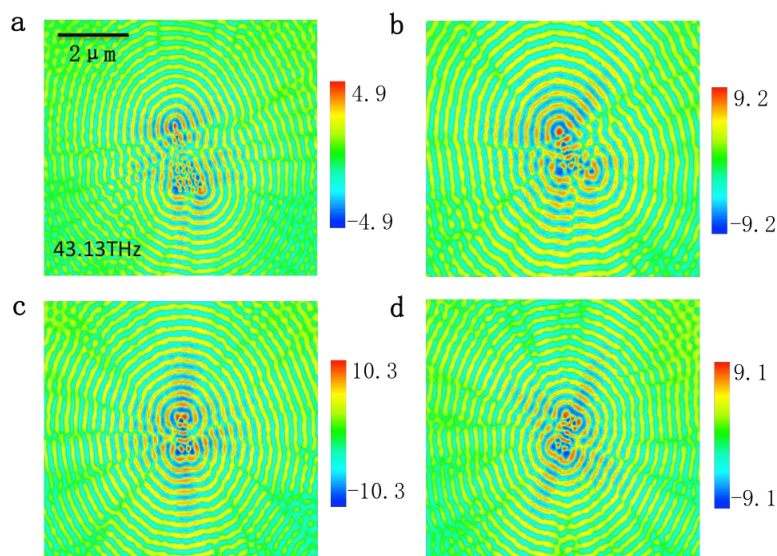


图 4.4 不同形状 c-IST 边界激发氮化硼声子极化激元电场分布实部图。(a) 直角三角形；(b) 等腰直角三角形；(c) 直角梯形；(d) 矩形。

Fig. 4.4. The real part of electric field distribution of phonon polaritons in hBN launched by c-IST boundaries with different shapes. (a) Right-angled triangle; (b) isosceles right-angled triangle; (c) right-angled trapezoid; (d) rectangle.

我们应用电磁仿真软件 CST 进行的数值模拟，边界条件为周期性边界。图 4.3a 为计算模型的横截面示意图，氮化硼厚度 20 nm，IST 厚度 250 nm，入射光从氮化硼上方垂直入射。首先，我们设计了四种不同形状的 c-IST，如图 4.3b 所示，分别为直角三角形、等腰直角三角形、直角梯形和矩形。图 4.4a-d 展示了入射光频率 43.13 THz 下，c-IST 分别为四种不同形状时的声子极化激元电场分布实部图。四种形状的 a 和 b 边的长度都分别为 1 μm 和 2 μm 。从图中可以明显看到四种形状的边界都激发了声子极化激元，类似于天线激发，说明可通过制备不同形状的 c-IST 天线实现极化激元的激发，但是本工作中，为了看到声子极化激元通过 IST 不同相域边界时波前的改变，我们希望避免 c-IST 边界激发。同时，我们还改变了不同形状的尺寸，均看到了边界激发声子极化激元的现象。为了直观的比较形状和尺寸对声子极化激元激发的影响，我们将不同 c-IST 形状的尺寸参数和对应的激发强度进行了总结，如表 4.1。对于四种形状，当 a、b 都为最小值时，对应的激发强度最大（序号 2），在相似的 a、b 值下，直角三角形和矩形的激发强度类似。整体来看，等腰直角三角形相比于其它形状具有较高的激发强度。

表 4.1 不同形状和尺寸 c-IST 边界激发氮化硼声子极化激元强度

Table 4.1. Intensity of phonon polaritons in hBN excited by c-IST boundaries with different shapes and sizes

形状	a μm	b μm	强度 V/m	序号
直角三角形	1	2	4.9	1
	1	0.5	10.1	2
	0.5	2	3.2	3
	1.5	3	7.0	4
等腰直角三角形	2	2	10.1	1
	1	1	9.2	2
	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	9.7	3
	3	3	5.9	4
直角梯形	1	2	4.4	1
	0.5	1	10.3	2
	1	1	10.1	3
	1.5	3	5.9	4
矩形	1	2	6.4	1
	0.5	1	9.1	2
	0.5	2	4.4	3
	1.5	3	6.7	4

4.3 非共振金天线激发声子极化激元的调控

4.3.1 声子极化激元折射的调控

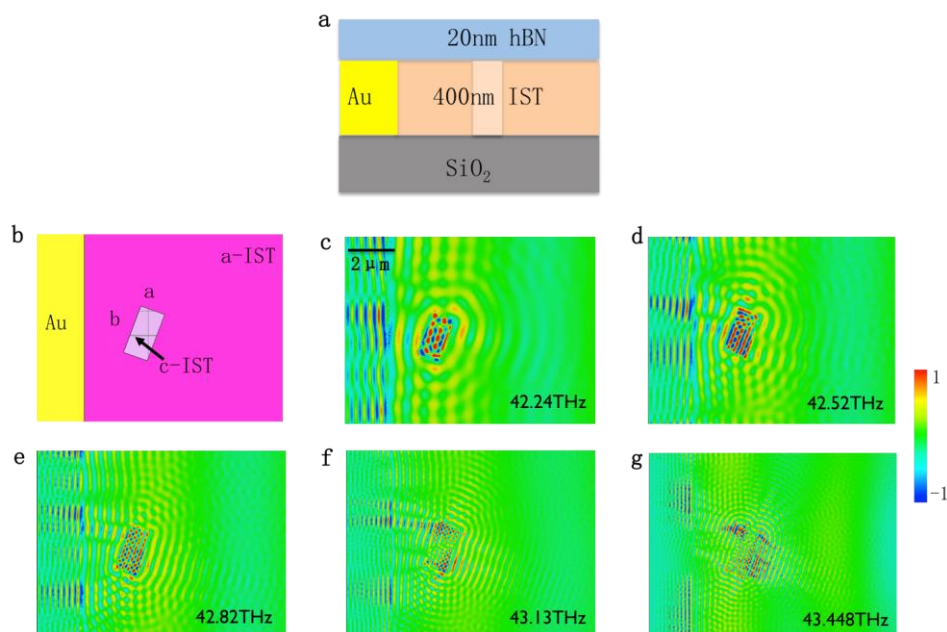


图 4.5 非共振金天线激发通过矩形 c-IST 的氮化硼声子极化激元传播。(a) 数值模拟结构横截面示意图；(b) 模型平面示意图；(c) - (g) 不同激发频率下氮化硼声子极化激元电场分布实部图。

Fig. 4.5. Propagation of phonon polaritons in hBN through rectangular c-IST launched by a non-resonant gold antenna. (a) Schematic of cross section of simulated model; (b) plane schematic of simulated model; (c)-(g) the real part images of electric field distribution of phonon polaritons in hBN at different excitation frequencies.

首先，我们应用非共振金天线激发氮化硼的声子极化激元。图 4.5a 为计算模型横截面示意图，在二氧化硅衬底上将厚度为 400 nm IST 和非共振金天线置于厚度为 20 nm 的氮化硼之下，非共振金天线长 10 μm ，宽 2 μm ，高 400 nm。入射光从氮化硼上方垂直入射，频率范围为 42.24-43.448 THz (1409-1449 cm^{-1})。图 4.5b 为模型平面示意图，在 IST 中，我们设计了一个旋转角度 20° 的矩形区域使其为金属域的 c-IST，长 2 μm ，宽 1 μm ，其余区域为介电域的 a-IST。图 4.5c-g 展示了不同入射光频率下，氮化硼声子极化激元的电场分布实部图。非共振金天线边界激发声子极化激元并向外传播，随着激发频率的增大，条纹间距减小，代表声子极化激元波长变短。与此同时，平行于金属域边界的方向也产生了条纹，代表金属域边界同时激发了声子极化激元，并且，矩形金属域内的声子极化激元

波长相比于矩形外的介电域内明显减小，这是因为 c-IST 相比于 a-IST 有更高的介电常数。但是，在所有激发频率下，当声子极化激元传播至矩形金属域边界时，均没有观测到折射现象，我们认为这是由于 c-IST 边界激发强度与非共振金天线激发强度相当，掩盖了声子极化激元传播方向改变的现象，说明使用非共振金天线激发无法有效观测到折射现象。

4.3.2 声子极化激元聚焦的调控

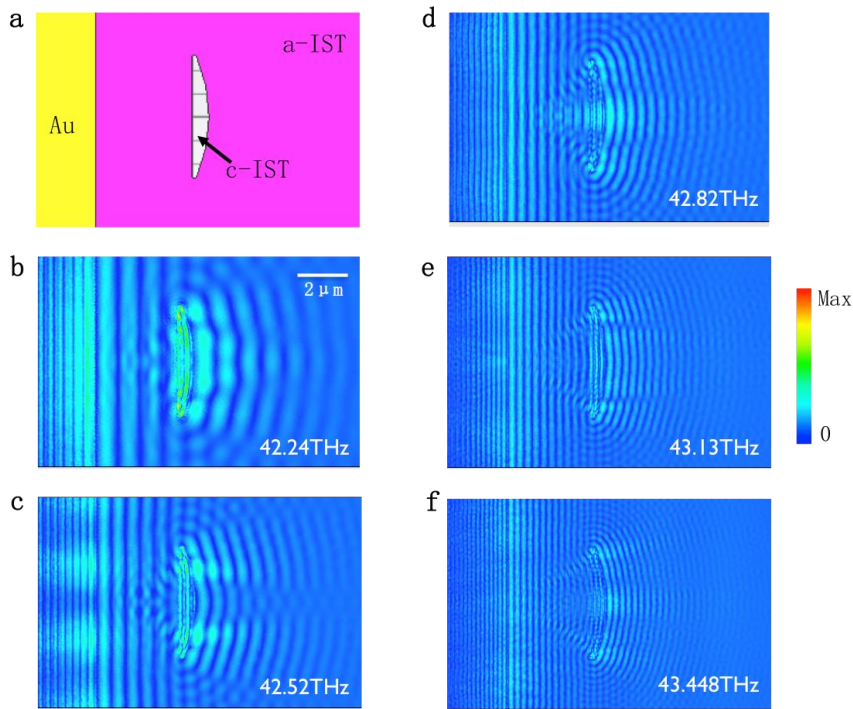


图 4.6 非共振金天线激发通过平凸透镜的氮化硼声子极化激元传播。(a) 模型平面示意图；(b) - (f) 不同激发频率下氮化硼声子极化激元电场强度图。

Fig. 4.6. Propagation of phonon polaritons in hBN through a plano-convex lens launched by a non-resonant gold antenna. (a) Plane schematic of simulated model; (b)-(f) electric field intensity images of phonon polaritons in hBN at different excitation frequencies.

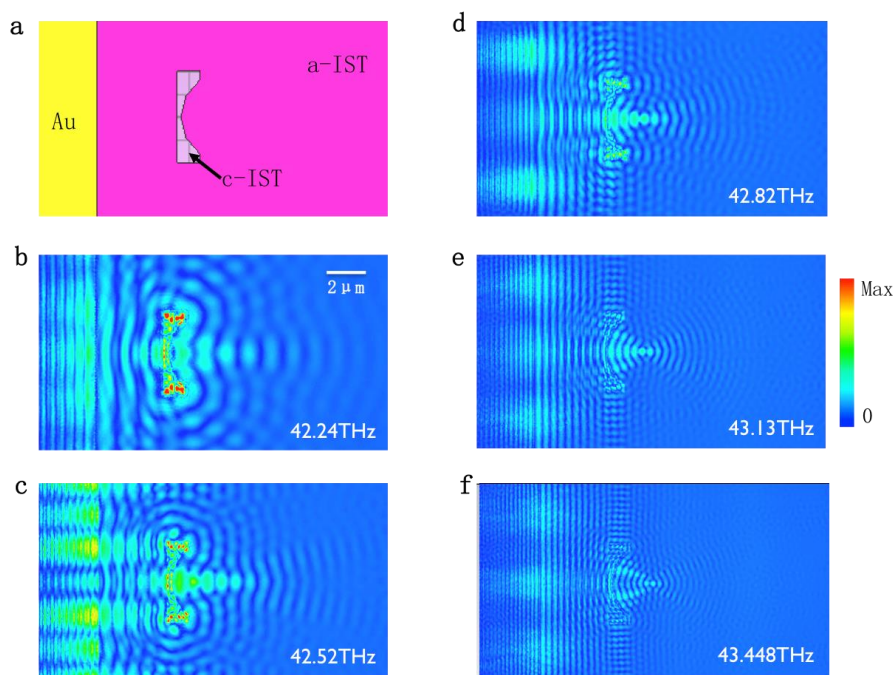


图 4.7 非共振金天线激发通过平凹透镜的氮化硼声子极化激元传播。(a) 模型平面示意图；(b) - (f) 不同激发频率下氮化硼声子极化激元电场强度图。

Fig. 4.7. Propagation of phonon polaritons in hBN through a plano-concave lens launched by a non-resonant gold antenna. (a) Plane schematic of simulated model; (b)-(f) electric field intensity images of phonon polaritons in hBN at different excitation frequencies.

接着，我们在 IST 中设计了平凸透镜金属域 c-IST，曲率半径为 $5 \mu\text{m}$ ，透境外为 a-IST，如图 4.6a，希望通过透镜内外的介电常数差异实现氮化硼声子极化激元聚焦。图 4.6b-f 为不同激发频率下非共振金天线激发氮化硼声子极化激元的电场强度图。声子极化激元波通过平凸透镜后并没有发生聚焦，而是透镜的边缘再次激发了声子极化激元使其向外发散传播。同时，我们在 IST 中还设计了平凹透镜金属域 c-IST，如图 4.7a，平凹透镜曲率半径为 $2 \mu\text{m}$ 。图 4.7b-f 是相同激发频率范围下，氮化硼声子极化激元的电场强度图，可以明显看到经过平凹透镜后，极化激元波发生了聚焦，但这不是由于平凹透镜内外介电常数差造成，而是平凹透镜边界激发了极化激元波，再因其本身的几何结构产生聚焦。所以，我们发现使用非共振金天线激发声子极化激元，无论设计何种形状的金属域 c-IST，都会因为金属域的边界激发干扰而观察不到因为两相域介电常数差异造成的声子极化激元传播现象的改变。

4.4 共振金天线激发声子极化激元的调控

共振金天线可以产生极大的场增强，并且已有文献报道过利用共振金天线成功激发石墨烯等离激元^[47]，所以我们决定将非共振金天线换成共振金天线激发声子极化激元。在激发频率为 43.13THz 下，通过改变金天线的长、宽、厚度参数，最终得到令激发强度最大的共振金天线尺寸（长：1.7 μm ，宽：250 nm，厚度：60 nm）。如图 4.8 所示，为金天线激发氮化硼声子极化激元电场分布实部图，可以看到激发强度相比不同形状 c-IST 边界激发显著增强。

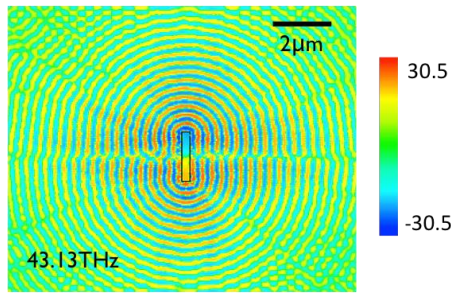


图 4.8 共振金天线激发氮化硼声子极化激元电场分布实部图

Fig. 4.8. The real part images of electric distribution of phonon polaritons in hBN launched by a resonant gold antenna

4.4.1 声子极化激元折射的调控

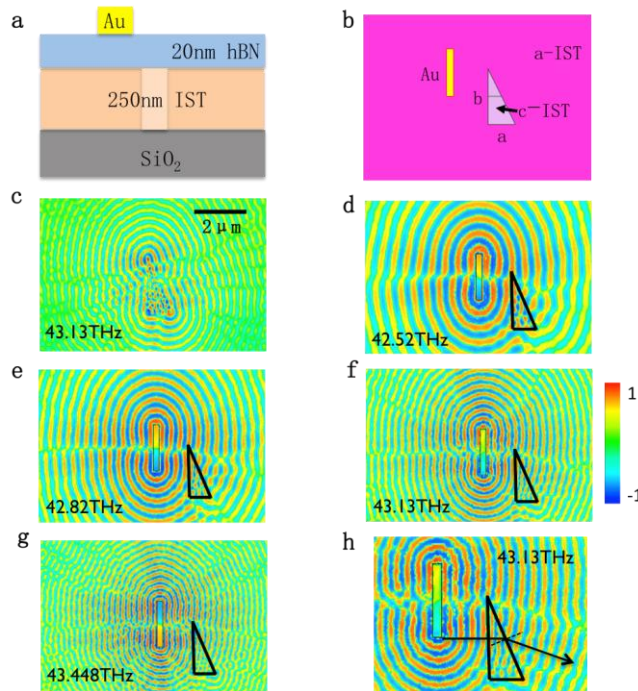


图 4.9 共振金天线激发下，氮化硼声子极化激元通过直角三角形 c-IST 的折射。（a）模型结构示意图；（b）模型平面示意图；（c）直角三角形 c-IST 边界激发氮化硼声子极化激

元电场分布实部图；(d) - (g) 不同激发频率下，氮化硼声子极化激元的折射；(h) 激发频率 43.13 THz 下的放大图。

Fig. 4.9. Refraction of phonon polaritons in hBN through a right-angled triangle c-IST launched by a resonant gold antenna. (a) Schematic of the simulated model; (b) plane schematic of the simulated model; (c) the real part image of phonon polaritons in hBN launched by right-angled triangle c-IST boundaries; (d)-(g) refraction of phonon polaritons in hBN at different excitation frequencies; (h) zoom in image of (f).

图 4.9a 为模型横截面示意图，在二氧化硅衬底上将厚度为 250 nm IST 置于厚度为 20 nm 的氮化硼之下，共振金天线置于氮化硼上方，入射光从金天线上方垂直入射。图 4.9b 为模型平面示意图，我们选取了表 4.1 中的 1 号直角三角形为金属域 c-IST ($a=1 \mu\text{m}$, $b=2 \mu\text{m}$)，厚度为 250 nm，三角形外是介电域 a-IST。图 4.9c 为没有金天线时，金属域 c-IST 激发的声子极化激元电场分布实部图，可以看到金属域的边界激发了声子极化激元。图 4.9d-g 为不同激发频率下，共振金天线激发的声子极化激元电场分布实部图。由于共振金天线激发产生的场增强远高于金属域边界的激发强度，致使后者的激发现象被掩盖，因此当被金天线激发的声子极化激元波传至三角形金属域斜边，也即 a-IST 和 c-IST 的边界时，极化激元波传播方向改变，即发生了折射。声子极化激元在两相域边界的传播类似于光在两种不同介质界面的传播，因此电场在两相域边界的连续性遵循菲涅尔折射定律^[154]：

$$\frac{\sin\theta_c}{\sin\theta_a} = \frac{n_{\text{eff},a}}{n_{\text{eff},c}} \quad (4.6)$$

其中 θ_c 和 θ_a 分别为在金属域和介电域中声子极化激元传播角， $n_{\text{eff},c}$ 和 $n_{\text{eff},a}$ 则分别为对应相域的有效折射率，而 $n_{\text{eff}} = \lambda_0/\lambda_{ph}$ ， λ_0 为入射光波长， λ_{ph} 为声子极化激元波长，故上式可表到为：

$$\frac{\sin\theta_c}{\sin\theta_a} = \frac{n_{\text{eff},a}}{n_{\text{eff},c}} = \frac{\lambda_{ph,c}}{\lambda_{ph,a}} \quad (4.7)$$

其中 $\lambda_{ph,c}$ 和 $\lambda_{ph,a}$ 分别为金属域和介电域中声子极化激元波长。我们测量了激发频率为 43.13 THz 下的声子极化激元在不同相域内的传播角和波长(图 4.9h)，由于是金天线激发，没有干涉发生，所以声子极化激元波长就等于相邻条纹间距，故：

$$\frac{\sin\theta_c}{\sin\theta_a} = \frac{\sin 24^\circ}{\sin 43^\circ} = 0.59 \quad (4.8)$$

$$\frac{\lambda_{\text{ph,c}}}{\lambda_{\text{ph,a}}} = \frac{314}{564} = 0.56 \quad (4.9)$$

进一步证明了我们观察到了声子极化激元折射现象。

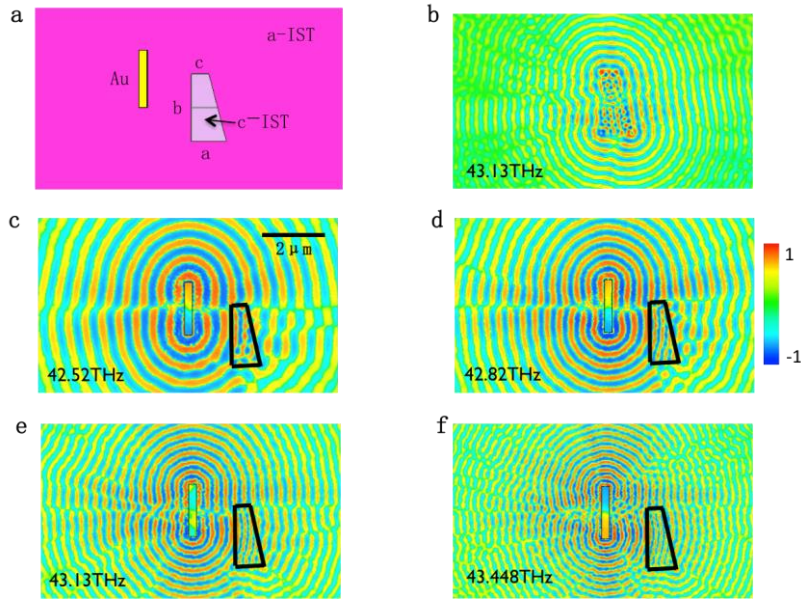


图 4.10 共振金天线激发下，氮化硼声子极化激元通过梯形 c-IST 的折射。(a) 模型结构平面示意图；(b) 梯形 c-IST 边界激发氮化硼声子极化激元电场分布实部图；(c) - (f) 不同激发频率下，氮化硼声子极化激元通过梯形 c-IST 后的折射。

Fig. 4.10. Refraction of phonon polaritons in hBN through a right-angled trapezoid c-IST launched by a resonant gold antenna. (a) Plane schematic of the simulated model; (b) the real part image of phonon polaritons in hBN launched by right-angled trapezoid c-IST boundaries; (c)-(f) refraction of phonon polaritons in hBN at different excitation frequencies.

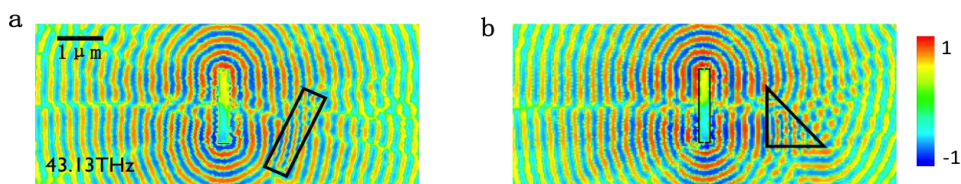


图 4.11 氮化硼声子极化激元通过不同形状 c-IST 的电场分布实部图。(a) 矩形；(b) 等腰直角三角形。

Fig. 4.11. The real part images of electric distribution of phonon polaritons through c-IST with different shapes. (a) Rectangle; (b) isosceles right-angled triangle.

在同样的激发频率范围下，我们还选取来了表 4.1 中的 1 号直角梯形作为金属域 c-IST。图 4.10a 为模型平面示意图，直角梯形的三条边长度分别为 $a=1 \mu\text{m}$ ， $b=2 \mu\text{m}$ ， $c=0.5 \mu\text{m}$ 。图 4.10b 为没有共振金天线时直角梯形金属域激发的声子

极化激元电场分布实部图，金属域的四条边界都激发了声子极化激元。图 4.10c-f 为不同激发频率下有共振金天线时声子极化激元电场分布实部图。当被共振金天线激发的极化激元波传至梯形斜边，也即两相域边界时，同样发生了折射。此外，我们还对另外两种形状(矩形和等腰直角三角形)的金属域进行了数值模拟，如图 4.11a、b，在矩形金属域边界处声子极化激元发生了折射，但是在等腰直角三角形金属域斜边处没有看到明显的折射现象，而是出现了干涉节点，我们认为这是因为三角形斜边激发的声子极化激元与在斜边发生折射的声子极化激元产生了干涉，并且表 4.1 中等腰直角三角形也拥有相对较强的激发强度。

4.4.2 声子极化激元聚焦的调控

4.4.2.1 不同透镜形状

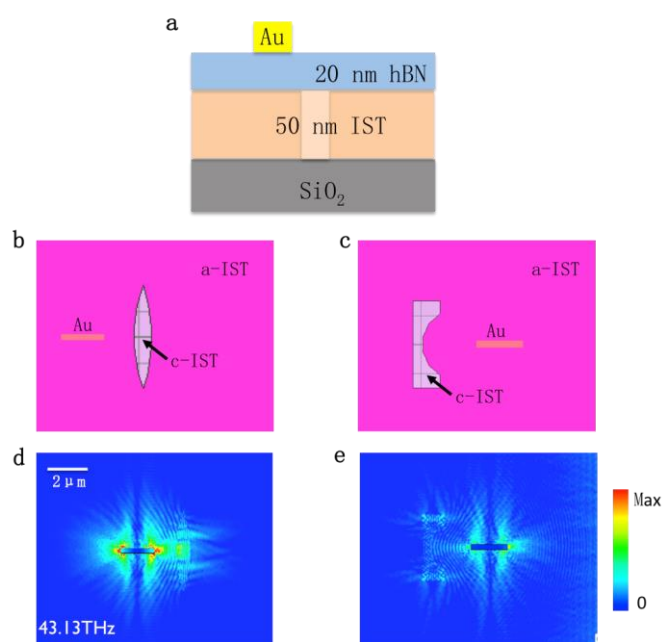


图 4.12 氮化硼声子极化激元通过不同透镜形状 c-IST 的亚波长聚焦。(a) 模型横截面示意图；(b) - (c) 金属域分别为凸透镜和平凹透镜的模型平面示意图；(d) - (e) 金属域分别为凸透镜和平凹透镜时声子极化激元电场强度图。

Fig. 4.12. Sub-wavelength focusing of phonon polaritons in hBN through c-IST with different lens shapes. (a) Schematic of cross section of simulated model; (b)-(c) plane schematic of simulated model when the metallic domains are the convex and plano-concave lens respectively; (d)-(e) electric field intensity images when the metallic domains are the convex and plano-concave lens respectively.

我们选取了凸透镜和平凹透镜作为金属域 c-IST，同样应用共振金天线激发声子极化激元。图 4.12a 为模型横截面示意图，厚度为 20 nm 的氮化硼置于厚度为 50 nm IST 上方，二氧化硅为衬底，共振金天线置于氮化硼上方，入射光从金天线上方垂直入射，频率为 43.13 THz。图 4.12b-c 分别为金属域是凸透镜和平凹透镜时的平面示意图。凸透镜和平凹透镜的曲率半径分别为 6.5 μm 和 2 μm 。图 4.12d-e 为对应的声子极化激元电场强度图。共振金天线激发的声子极化激元通过凸透镜后出现了会聚现象（图 4.12d），这是由于 a-IST 和 c-IST 提供的不同介电环境造成，同时说明共振金天线激发强度掩盖住了透镜边界的激发。对于平凹透镜，共振金天线被置于透镜凹面激发，因为若置于透镜平面激发，声子极化激元通过平凹透镜后将会发散。图 4.12e 中显示了声子极化激元聚焦现象。共振金天线激发声子极化激元传播至平凹透镜，将会被凹面反射从而产生聚焦，但由于凹面本身也可激发极化激元并产生聚焦，所以看到的聚焦现象是由两者共同造成。

4.4.2.2 单透镜系统

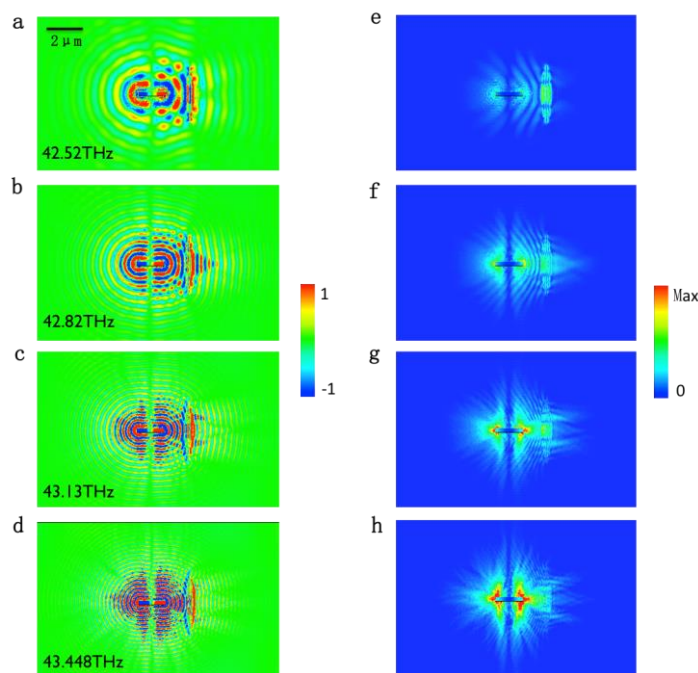


图 4.13 单个凸透镜对氮化硼声子极化激元的亚波长聚焦。(a) - (d) 不同激发频率下，氮化硼声子极化激元电场分布实部图；(e) - (h) 对应的氮化硼声子极化激元电场强度图。

Fig. 4.13. Sub-wavelength focusing of phonon polaritons in hBN by a convex lens. (a)-(d) The real part images of electric field distribution of phonon polaritons in hBN at different excitation frequencies; (e)-(h) electric field intensity images of phonon polaritons in hBN at different excitation frequencies.

表 4.2 不同激发频率下，a-IST 和 c-IST 中声子极化激元波长

Table 4.2. The phonon polariton wavelength in a-IST and c-IST at different excitation frequencies

频率 (THz)	$\lambda_0(\mu m)$	$\lambda_{ph,a}(nm)$	$\lambda_{ph,c}(nm)$	$n_{eff,a}$	$n_{eff,c}$	$\frac{n_{eff,c}}{n_{eff,a}}$
42.52	7.05	929	310	7.6	22.7	3
42.82	7	526	248	13.3	28.2	2.1
43.13	6.95	330	197	21.1	35.3	1.7
43.448	6.9	250	160	27.6	43.1	1.6

为了更好的研究声子极化激元的聚焦现象，我们选取了凸透镜作为金属域 c-IST 进行了更进一步的数值模拟研究，凸透镜曲率半径为 $6.5 \mu m$ ，长轴和短轴分别为 $4 \mu m$ 和 $0.75 \mu m$ 。如图 4.13a-d 为不同激发频率下，声子极化激元电场分布实部图。图 4.13e-h 为相对应的声子极化激元电场强度图。两相域内的有效折射率随着激发频率的增加而增加，代表对自由空间光的局域性越强（表 4.2）。当激发频率为 42.82、43.13 和 43.448 THz 时，可以从实部与强度图中同时看到声子极化激元通过透镜后，出现了聚焦现象。对于激发频率为 42.82 THz 时，可以明显看到声子极化激元波聚焦在纳米级的焦点上，焦点横向尺寸为 110 nm，相比于入射光波长 ($7\mu m$) 缩小了近 64 倍，但激发频率为 42.52 THz 时，没有看到聚焦现象，我们认为是在这个激发频率下，声子极化激元波长在两相域内的差值较大，从而动量差较大，会更容易在透镜边界处被反射。

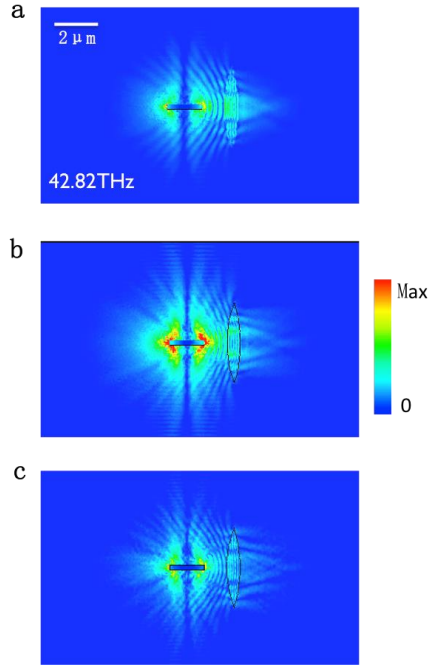


图 4.14 氮化硼声子极化激元的调控。(a) - (c) c-IST 厚度分别为 50 nm、100 nm 和 200 nm 时，氮化硼声子极化激元电场强度图。

Fig. 4.14. Manipulation of phonon polaritons in hBN. (a)-(c) Electric field intensity of phonon polaritons in hBN when the convex lens thickness is 50 nm、100 nm and 200 nm respectively.

表 4.3 不同凸透镜厚度下，a-IST 和 c-IST 中声子极化激元波长

Table. 4.3. The phonon polariton wavelength in a-IST and c-IST at different convex lens thickness

Lens thickness (nm)	λ_0	$\lambda_{ph,a}(nm)$	$\lambda_{ph,c}(nm)$	$n_{eff,a}$	$n_{eff,c}$	$\frac{n_{eff,c}}{n_{eff,a}}$
50	7	526	248	13.3	28.2	2.12
100	7	407	230	17.2	30.4	1.77
200	7	365	226	31	19.2	1.61

接着，我们数值模拟研究了相变材料 IST 的厚度，本文中也称为凸透镜的厚度，对声子极化激元聚焦现象的影响。如图 4.14a-c 显示了，氮化硼厚度 20 nm，激发频率 42.82 THz 下，凸透镜厚度分别为 50、100 和 200 nm 时，声子极化激元的电场强度图。随着厚度的增加，两相域内的声子极化激元波长都随之减小(表

4.3)，代表局域能力增大，且在三种厚度下都能看到聚焦现象，结果表明相变材料 IST 的厚度可以对极化激元性质进行调控。

4.4.2.3 双透镜系统

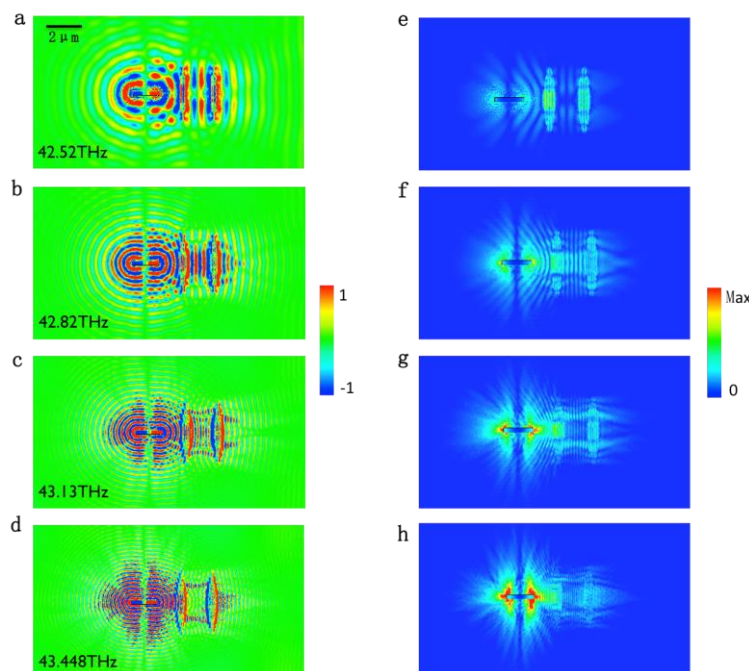


图 4.15 双凸透镜对氮化硼声子极化激元的亚波长聚焦。(a) - (d) 不同激发频率下，氮化硼声子极化激元电场分布实部图；(e) - (h) 对应的氮化硼声子极化激元电场强度图。

Fig. 4.15. Sub-wavelength focusing of phonon polaritons in hBN by double convex lens. (a)-(d) The real part images of electric field distribution of phonon polaritons in hBN; (e)-(h) the corresponding electric intensity images of phonon polaritons in hBN.

我们在单个凸透镜后又增加了一个相同的凸透镜组成了双凸透镜系统并进行了数值模拟。两个凸透镜厚度均为 50 nm，长轴和短轴长度均分别为 4 μm 和 0.75 μm ，氮化硼厚度为 20 nm，两个凸透镜间距为 2 μm ，入射光频率范围为 42.52-43.448 THz。图 4.15a-d 为不同激发频率下，声子极化激元电场分布实部图，图 4.15e-h 为相对应的声子极化激元电场强度图。在激发频率为 42.82、43.13 和 43.448 THz 下，被金天线激发的极化激元波通过双凸透镜系统后，发生了聚焦现象。在激发频率为 42.52 THz 时未看到聚焦现象同样是因为这个频率下，声子极化激元在两相域内的动量差较大，导致极化激元波传播至凸透镜大部分被反射。

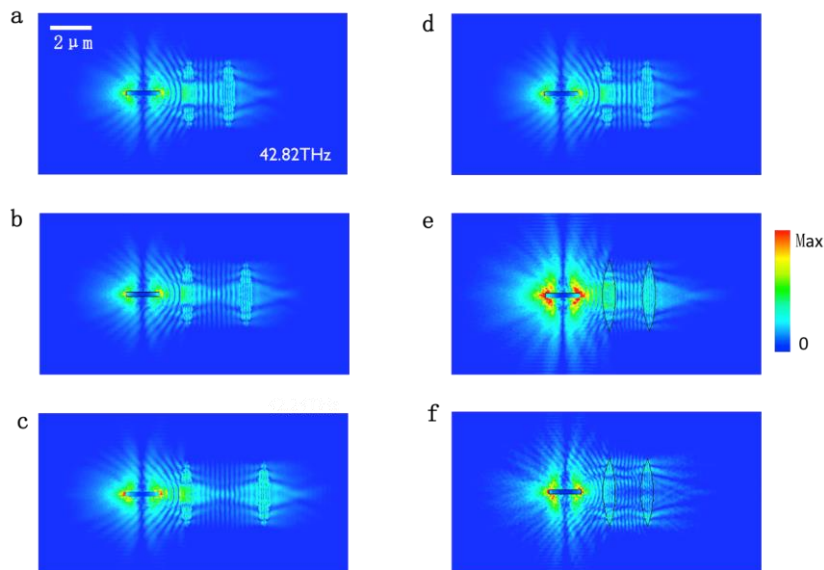


图 4.16 氮化硼声子极化激元传播的调控。(a) - (c) 不同透镜间距下，氮化硼声子极化激元电场强度图；(d) - (f) 不同凸透镜厚度下，氮化硼声子极化激元电场强度分布图。

Fig. 4.16. Manipulation of phonon polariton propagation in hBN. (a)-(c) Electric field intensity images of phonon polaritons in hBN at different lens spacing; (d)-(f) electric field intensity images of phonon polaritons in hBN at different lens thickness.

接着我们研究了两个凸透镜间距和凸透镜厚度分别对双透镜系统下声子极化激元聚焦现象的影响。如图 4.16a-c 为激发频率 42.82 THz 下，双凸透镜间距分别为 2、3、4 μm 时，声子极化激元电场强度图，氮化硼厚度 20 nm，两个凸透镜厚度 50 nm。当两个凸透镜间距为 2 μm 时，极化激元波通过第一个凸透镜后沿直线平行传播，在通过第二个凸透镜后发生聚焦。但随着凸透镜间距增大，极化激元波通过第一个凸透镜后出现了先会聚再发散的现象，通过第二个凸透镜后再次聚焦，这是因为两个凸透镜间距接近两个单透镜焦距之和。并且，随着凸透镜间距增大，双凸透镜系统的焦距也随之变大。图 4.16d-f 是保持凸透镜间距为 2 μm ，凸透镜厚度分别为 50、100 和 200 nm 时，声子极化激元的电场强度图，与单透镜系统的现象类似，随着透镜厚度增加，声子极化激元波长减小。

4.5 本章小结

本章通过数值模拟研究了利用相变材料 In_3SbTe_2 提供不同的介电环境实现氮化硼声子极化激元的折射与聚焦。首先，对比了非共振金天线和共振金天线两种激发方式，发现共振金天线能提供更强的场增强从而掩盖光学元件的边界激发。

其次，证实了不同形状的光学元件（如：棱镜、透镜）对声子极化激元波前的调控与亚波长聚焦。最后，我们还通过改变双凸透镜系统中透镜间距以及透镜厚度对声子极化激元的传播进行了调控。

本工作的主要意义是为极化激元波前的调控提供了一种新思路。通常情况下实现极化激元的光学功能，例如光波导、折射、聚焦等，大多通过对极化激元材料本身进行微纳加工，不仅过程繁琐还经常损坏材料，而本工作表明使用相变材料作为衬底，利用其常温下可以共存的两种相域以及不同相域之间可以通过光或电脉冲自由切换，从而实现对极化激元传播的无损调控。并且这一思路还可推广至其它极化激元材料和相变材料，有助于实现从可见光到红外波段的亚波长极化激元器件。

第 5 章 总结与展望

本论文自主搭建了超高空间分辨率近场红外光谱系统并主要研究了低维体系中低损耗极化激元的近场光学性质与调控。首先，在现有的散射型扫描近场光学显微镜基础上，通过引入红外光谱技术，使对材料的表征同时具有了空间和光谱分辨率。其次，基于高分辨近场成像技术，首次对砷化铟纳米线表面等离子激元进行了实空间成像，并通过纳米线直径和衬底对其物理性质进行了调控。最后，通过数值模拟，研究了相变材料两种相域提供的不同介电环境对氮化硼声子极化激元传播的调控，实现了亚波长尺度下对声子极化激元的波前调控和纳米聚焦。本论文的主要结论及意义总结如下：

一、自主搭建了超高空间分辨率的红外光谱系统，与商业化仪器具备相同的技术参数，且成本更低。对仅具有空间分辨率的散射型扫描近场光学显微镜进行拓展，将其与远场红外光谱相结合，实现了对材料的表征同时具有空间($\sim 10\text{ nm}$)和光谱($\sim 6.25\text{ cm}^{-1}$)分辨率。本工作的意义在于为研究低维体系中极化激元基本性质，提供了强有力的技术支撑。

二、发现了一种新的极化激元材料。首次在实空间观测到了砷化铟纳米线表面等离子激元，并从中直接获取了相关特性参数，包括波长、色散、局域因子和传播损耗。结果表明，砷化铟纳米线表面等离子激元可同时具有高的局域因子($\lambda_0/\lambda_p \approx 34$)和低的传播损耗($\gamma_p^{-1} \approx 25$)。通过不同的纳米线直径和衬底改变了表面等离子激元的物理性质，发现表面等离子激元波长与纳米线直径呈线性递增关系，且可通过不同衬底实现表面等离子激元性质的调控。本工作的意义在于为极化激元材料提供了一个新选择，并且砷化铟纳米线展现的优异特性以及制备简易与价格低廉的优势使其有望成为下一代亚波长器件的集成通路。

三、实现了声子极化激元的传播调控。研究表明，相变材料因其不同相域的介电常数差以及能在室温下共存的特性，可以为氮化硼声子极化激元在同一平面内提供不同的介电环境，从而实现声子极化激元在亚波长尺度下折射与聚焦。通过改变相变材料相域形状、间距和厚度对声子极化激元的基本性质和传播现象进行了调控，包括波长、折射角、焦距等。本工作的主要意义是为极化激元的调控提供了一种新思路，对于无法被电学调控的极化激元材料尤为重要。

根据以上的工作总结，提出以下工作展望：

一、目前近场成像技术仅具有纳米级的空间分辨率，因此进一步发展近场光学成像技术，使其与更多的表征技术相结合，例如拉曼光谱技术、质谱技术、非线性光谱技术、超快光谱技术等，可以获得更高的化学分辨率和时间分辨率，从而更深入的研究极化激元的特性，包括光谱信息、动力学特性等。同时尝试在极端条件（高真空、超低温、强磁场）下运用该技术研究极化激元的基础物理性质，揭示出更多新奇的物理现象。

二、搭建近场超快光谱技术，并用此技术研究砷化铟纳米线表面等离激元动力学过程，并对纳米线施加背栅电压调控其载流子浓度，继而探究载流子弛豫过程。同时结合纳米傅里叶红外光谱技术研究孪晶结构对纳米线表面等离激元性质的影响。尝试搭建纳米线光学通路。

三、在实验上实现相变材料 In_3SbTe_2 对氮化硼声子极化激元传播的调控，并将该方法运用于其它更多的极化激元材料中。

参考文献

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* **306**, 666-669 (2004).
- [2] D. Basov, M. Fogler, F. G. De Abajo, Polaritons in van der Waals materials. *Science* **354**, aag1992 (2016).
- [3] T. Low, A. Chaves, J. D. Caldwell, A. Kumar, N. X. Fang, P. Avouris, T. F. Heinz, F. Guinea, L. Martin-Moreno, F. Koppens, Polaritons in layered two-dimensional materials. *Nature Materials* **16**, 182-194 (2016).
- [4] 李正中, *固体理论*. (高等教育出版社, 2002).
- [5] J. S dym, *Fundamentals of the Physics of Solids*. (Springer 2009).
- [6] K. Tolpygo, Physical properties of a rock salt lattice made up of deformable ions. *Ukrainian Journal Physics* **53**, 93-102 (2008).
- [7] C. Henry, J. Hopfield, Raman scattering by polaritons. *Physical Review Letters* **15**, 964 (1965).
- [8] H. Ditlbacher, A. Hohenau, D. Wagner, U. Kreibig, M. Rogers, F. Hofer, F. R. Aussenegg, J. R. Krenn, Silver nanowires as surface plasmon resonators. *Physical Review Letters* **95**, 257403 (2005).
- [9] S. A. Maier, *Plasmonics: fundamentals and applications*. (Springer Science & Business Media, 2007).
- [10] W. L. Barnes, A. Dereux, T. W. Ebbesen, Surface plasmon subwavelength optics. *Nature* **424**, 824-830 (2003).
- [11] H. Raether, *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*. (Springer, 1988).
- [12] C. F. Bohren, D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*. (John Wiley & Sons, 2008).
- [13] T. Folland, L. Nordin, D. Wasserman, J. Caldwell, Probing polaritons in the mid-to far-infrared. *Journal of Applied Physics* **125**, 191102 (2019).
- [14] B. Lamprecht, J. R. Krenn, G. Schider, H. Ditlbacher, M. Salerno, N. F djdj, A. Leitner, F. R. Aussenegg, J. Weeber, Surface plasmon propagation in microscale metal stripes. *Applied Physics Letters* **79**, 51-53 (2001).

- [15] M. Schnell, A. Garcia-Etxarri, A. J. Huber, K. B. Crozier, A. Borisov, J. Aizpurua, R. Hillenbrand, Amplitude- and phase-resolved near-field mapping of infrared antenna modes by transmission-mode scattering-type near-field microscopy. *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 7341-7345 (2010).
- [16] M. Schnell, A. Garcia-Etxarri, A. Huber, K. Crozier, J. Aizpurua, R. Hillenbrand, Controlling the near-field oscillations of loaded plasmonic nanoantennas. *Nature Photonics* **3**, 287-291 (2009).
- [17] S. Kim, J. Jin, Y.-J. Kim, I.-Y. Park, Y. Kim, S.-W. Kim, High-harmonic generation by resonant plasmon field enhancement. *Nature* **453**, 757-760 (2008).
- [18] S. I. Bozhevolnyi, V. S. Volkov, E. Devaux, J.-Y. Laluet, T. W. Ebbesen, Channel plasmon subwavelength waveguide components including interferometers and ring resonators. *Nature* **440**, 508-511 (2006).
- [19] M. Schnell, P. Alonso-Gonzalez, L. Arzubia, F. Casanova, L. E. Hueso, A. Chuvilin, R. Hillenbrand, Nanofocusing of mid-infrared energy with tapered transmission lines. *Nature Photonics* **5**, 283-287 (2011).
- [20] Q. Guo, C. Li, B. Deng, S. Yuan, F. Guinea, F. Xia, Infrared nanophotonics based on graphene plasmonics. *ACS Photonics* **4**, 2989-2999 (2017).
- [21] A. C. Neto, F. Guinea, N. M. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics* **81**, 109 (2009).
- [22] L. Ju, B. Geng, J. Horng, C. Girit, M. Martin, Z. Hao, H. A. Bechtel, X. Liang, A. Zettl, Y. R. Shen, Graphene plasmonics for tunable terahertz metamaterials. *Nature Nanotechnology* **6**, 630-634 (2011).
- [23] H. Yan, T. Low, W. Zhu, Y. Wu, M. Freitag, X. Li, F. Guinea, P. Avouris, F. Xia, Damping pathways of mid-infrared plasmons in graphene nanostructures. *Nature Photonics* **7**, 394-399 (2013).
- [24] G. Ni, L. Wang, M. Goldflam, M. Wagner, Z. Fei, A. McLeod, M. Liu, F. Keilmann, B. Özyilmaz, A. C. Neto, Ultrafast optical switching of infrared plasmon polaritons in high-mobility graphene. *Nature Photonics* **10**, 244-247 (2016).
- [25] D. K. Efetov, P. Kim, Controlling electron-phonon interactions in graphene at ultrahigh carrier densities. *Physical Review Letters* **105**, 256805 (2010).
- [26] L. Wang, I. Meric, P. Huang, Q. Gao, Y. Gao, H. Tran, T. Taniguchi, K. Watanabe, L. Campos, D. Muller, One-dimensional electrical contact to a two-dimensional material. *Science* **342**, 614-617 (2013).

-
- [27] B. Wunsch, T. Stauber, F. Sols, F. Guinea, Dynamical polarization of graphene at finite doping. *New Journal of Physics* **8**, 318 (2006).
- [28] E. Hwang, S. D. Sarma, Dielectric function, screening, and plasmons in two-dimensional graphene. *Physical Review B* **75**, 205418 (2007).
- [29] Z. Li, E. A. Henriksen, Z. Jiang, Z. Hao, M. C. Martin, P. Kim, H. Stormer, D. N. Basov, Dirac charge dynamics in graphene by infrared spectroscopy. *Nature Physics* **4**, 532-535 (2008).
- [30] F. Wang, Y. Zhang, C. Tian, C. Girit, A. Zettl, M. Crommie, Y. R. Shen, Gate-variable optical transitions in graphene. *Science* **320**, 206-209 (2008).
- [31] J. Horng, C.-F. Chen, B. Geng, C. Girit, Y. Zhang, Z. Hao, H. A. Bechtel, M. Martin, A. Zettl, M. F. Crommie, Drude conductivity of Dirac fermions in graphene. *Physical Review B* **83**, 165113 (2011).
- [32] Z. Miao, Q. Wu, X. Li, Q. He, K. Ding, Z. An, Y. Zhang, L. Zhou, Widely tunable terahertz phase modulation with gate-controlled graphene metasurfaces. *Physical Review X* **5**, 041027 (2015).
- [33] J. Li, Y. Zhou, B. Quan, X. Pan, X. Xu, Z. Ren, F. Hu, H. Fan, M. Qi, J. Bai, Graphene–metamaterial hybridization for enhanced terahertz response. *Carbon* **78**, 102-112 (2014).
- [34] G. W. Hanson, Dyadic Green’s functions and guided surface waves for a surface conductivity model of graphene. *Journal of Applied Physics* **103**, 064302 (2008).
- [35] S. A. Mikhailov, K. Ziegler, New electromagnetic mode in graphene. *Physical Review Letters* **99**, 016803 (2007).
- [36] M. Jablan, H. Buljan, M. Soljačić, Plasmonics in graphene at infrared frequencies. *Physical Review B* **80**, 245435 (2009).
- [37] Y. Liu, R. F. Willis, K. Emtsev, T. Seyller, Plasmon dispersion and damping in electrically isolated two-dimensional charge sheets. *Physical Review B* **78**, 201403 (2008).
- [38] K. V. Sreekanth, S. Zeng, J. Shang, K.-T. Yong, T. Yu, Excitation of surface electromagnetic waves in a graphene-based Bragg grating. *Scientific Reports* **2**, 737 (2012).
- [39] Z. Fei, A. S. Rodin, G. O. Andreev, W. Bao, A. S. McLeod, M. Wagner, L. M. Zhang, Z. Zhao, M. Thiemens, G. Dominguez, M. M. Fogler, A. H. C. Neto, C. N. Lau, F. Keilmann, D. N. Basov, Gate-tuning of graphene plasmons revealed by infrared nano-imaging. *Nature* **487**, 82-85 (2012).

- [40] J. Chen, M. Badioli, P. Alonso-González, S. Thongrattanasiri, F. Huth, J. Osmond, M. Spasenović, A. Centeno, A. Pesquera, P. Godignon, A. Zurutuza Elorza, N. Camara, F. J. G. de Abajo, R. Hillenbrand, F. H. L. Koppens, Optical nano-imaging of gate-tunable graphene plasmons. *Nature* **487**, 77-81 (2012).
- [41] H. Yan, X. Li, B. Chandra, G. Tulevski, Y. Wu, M. Freitag, W. Zhu, P. Avouris, F. Xia, Tunable infrared plasmonic devices using graphene/insulator stacks. *Nature Nanotechnology* **7**, 330-334 (2012).
- [42] V. W. Brar, M. S. Jang, M. Sherrott, J. J. Lopez, H. A. Atwater, Highly confined tunable mid-infrared plasmonics in graphene nanoresonators. *Nano Letters* **13**, 2541-2547 (2013).
- [43] Z. Fang, S. Thongrattanasiri, A. Schlather, Z. Liu, L. Ma, Y. Wang, P. M. Ajayan, P. Nordlander, N. J. Halas, F. J. García de Abajo, Gated tunability and hybridization of localized plasmons in nanostructured graphene. *ACS Nano* **7**, 2388-2395 (2013).
- [44] W. Gao, J. Shu, C. Qiu, Q. Xu, Excitation of plasmonic waves in graphene by guided-mode resonances. *ACS Nano* **6**, 7806-7813 (2012).
- [45] Z. Fei, G. O. Andreev, W. Bao, L. M. Zhang, S. M. A. 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).
- [46] J. A. Gerber, S. Berweger, B. T. O'Callahan, M. B. Raschke, Phase-resolved surface plasmon interferometry of graphene. *Physical Review Letters* **113**, 055502 (2014).
- [47] P. Alonso-González, A. Y. Nikitin, F. Golmar, A. Centeno, A. Pesquera, S. Vázquez, J. Chen, G. Navickaite, F. Koppens, A. Zurutuza, Controlling graphene plasmons with resonant metal antennas and spatial conductivity patterns. *Science* **344**, 1369-1373 (2014).
- [48] J.-H. Chen, C. Jang, S. Adam, M. Fuhrer, E. D. Williams, M. Ishigami, Charged-impurity scattering in graphene. *Nature Physics* **4**, 377 (2008).
- [49] R. Koch, T. Seyller, J. Schaefer, Strong phonon-plasmon coupled modes in the graphene/silicon carbide heterosystem. *Physical Review B* **82**, 201413 (2010).
- [50] Z. Fei, G. O. Andreev, W. Bao, L. M. Zhang, A. S. McLeod, C. Wang, M. K. Stewart, Z. Zhao, G. Dominguez, M. Thiemens, Infrared nanoscopy of Dirac plasmons at the graphene-SiO₂ interface. *Nano Letters* **11**, 4701-4705 (2011).

-
- [51] A. Woessner, M. B. Lundberg, Y. Gao, A. Principi, P. Alonso-Gonzalez, M. Carrega, K. Watanabe, T. Taniguchi, G. Vignale, M. Polini, J. Hone, R. Hillenbrand, F. H. Koppens, Highly confined low-loss plasmons in graphene-boron nitride heterostructures. *Nature Materials* **14**, 421-425 (2015).
- [52] G. Ni, A. McLeod, Z. Sun, L. Wang, L. Xiong, K. Post, S. Sunku, B.-Y. Jiang, J. Hone, C. R. Dean, Fundamental limits to graphene plasmonics. *Nature* **557**, 530-533 (2018).
- [53] X. Yang, F. Zhai, H. Hu, D. Hu, R. Liu, S. Zhang, M. Sun, Z. Sun, J. Chen, Q. Dai, Far-Field Spectroscopy and Near-Field Optical Imaging of Coupled Plasmon-Phonon Polaritons in 2D van der Waals Heterostructures. *Advanced Materials* **28**, 2931-2938 (2016).
- [54] A. Nikitin, P. Alonso-González, S. Vázquez, S. Mastel, A. Centeno, A. Pesquera, A. Zurutuza, F. Casanova, L. Hueso, F. Koppens, Real-space mapping of tailored sheet and edge plasmons in graphene nanoresonators. *Nature Photonics* **10**, 239-243 (2016).
- [55] Z. Fei, M. Goldflam, J.-S. Wu, S. Dai, M. Wagner, A. McLeod, M. Liu, K. Post, S. Zhu, G. Janssen, Edge and surface plasmons in graphene nanoribbons. *Nano Letters* **15**, 8271-8276 (2015).
- [56] Z. Fei, J. Foley IV, W. Gannett, M. Liu, S. Dai, G. Ni, A. Zettl, M. Fogler, G. Wiederrecht, S. Gray, Ultraconfined plasmonic hotspots inside graphene nanobubbles. *Nano Letters* **16**, 7842-7848 (2016).
- [57] F. Hu, Y. Luan, Z. Fei, I. Palubski, M. Goldflam, S. Dai, J.-S. Wu, K. Post, G. Janssen, M. Fogler, Imaging the localized plasmon resonance modes in graphene nanoribbons. *Nano Letters* **17**, 5423-5428 (2017).
- [58] A. Woessner, Y. Gao, I. Torre, M. B. Lundberg, C. Tan, K. Watanabe, T. Taniguchi, R. Hillenbrand, J. Hone, M. Polini, Electrical 2π phase control of infrared light in a 350-nm footprint using graphene plasmons. *Nature Photonics* **11**, 421-424 (2017).
- [59] S. Dai, Q. Ma, M. Liu, T. Andersen, Z. Fei, M. Goldflam, M. Wagner, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. Thiemens, Graphene on hexagonal boron nitride as a tunable hyperbolic metamaterial. *Nature Nanotechnology* **10**, 682-686 (2015).
- [60] R. Geick, C. Perry, G. Rupprecht, Normal modes in hexagonal boron nitride. *Physical Review* **146**, 543 (1966).

- [61] J. D. Caldwell, A. V. Kretinin, Y. Chen, V. Giannini, M. M. Fogler, Y. Francescato, C. T. Ellis, J. G. Tischler, C. R. Woods, A. J. Giles, Sub-diffractive volume-confined polaritons in the natural hyperbolic material hexagonal boron nitride. *Nature Communications* **5**, 5221 (2014).
- [62] S. Dai, Z. Fei, Q. Ma, A. Rodin, M. Wagner, A. McLeod, M. 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).
- [63] R. Hillenbrand, T. Taubner, F. Keilmann, Phonon-enhanced light-matter interaction at the nanometre scale. *Nature* **418**, 159-162 (2002).
- [64] J. D. Caldwell, O. J. Glembocki, Y. Francescato, N. Sharac, V. Giannini, F. J. Bezares, J. P. Long, J. C. Owrutsky, I. Vurgaftman, J. G. Tischler, Low-loss, extreme subdiffraction photon confinement via silicon carbide localized surface phonon polariton resonators. *Nano Letters* **13**, 3690-3697 (2013).
- [65] W. Moore, R. Holm, Infrared dielectric constant of gallium arsenide. *Journal of Applied Physics* **80**, 6939-6942 (1996).
- [66] M. Haraguchi, M. Fukui, S. Muto, Experimental observation of attenuated-total-reflection spectra of GaAs/AlAs superlattice. *Physical Review B* **41**, 1254 (1990).
- [67] P. Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties*. (Springer, 2010).
- [68] M. Silveirinha, N. Engheta, Tunneling of electromagnetic energy through subwavelength channels and bends using ϵ -near-zero materials. *Physical Review Letters* **97**, 157403 (2006).
- [69] Z. Jacob, Nanophotonics: hyperbolic phonon-polaritons. *Nature Materials* **13**, 1081-1083 (2014).
- [70] 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. *Nature Communications* **6**, 7507 (2015).
- [71] S. Dai, Q. Ma, T. Andersen, A. McLeod, Z. Fei, M. Liu, M. Wagner, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. Thiemens, Subdiffractional focusing and guiding of polaritonic rays in a natural hyperbolic material. *Nature Communications* **6**, 6963 (2015).

-
- [72] F. Alfaro-Mozaz, P. Alonso-González, S. Velez, I. Dolado, M. Autore, S. Mastel, F. Casanova, L. Hueso, P. Li, A. Y. Nikitin, Nanoimaging of resonating hyperbolic polaritons in linear boron nitride antennas. *Nature Communications* **8**, 15624 (2017).
- [73] P. Li, I. Dolado, F. J. Alfaro-Mozaz, 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).
- [74] S. Dai, M. Tymchenko, Y. Yang, Q. Ma, M. Pita-Vidal, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Jarillo-Herrero, M. M. Fogler, A. Alù, Manipulation and steering of hyperbolic surface polaritons in hexagonal boron nitride. *Advanced Materials* **30**, 1706358 (2018).
- [75] P. Li, I. Dolado, F. J. Alfaro-Mozaz, 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).
- [76] T. Wieting, J. Verble, Infrared and Raman Studies of Long-Wavelength Optical Phonons in Hexagonal MoS₂. *Physical Review B* **3**, 4286 (1971).
- [77] J.-S. Wu, D. Basov, M. Fogler, Topological insulators are tunable waveguides for hyperbolic polaritons. *Physical Review B* **92**, 205430 (2015).
- [78] M. Esslinger, R. Vogelgesang, N. Talebi, W. Khunsin, P. Gehring, S. De Zuani, B. Gompf, K. Kern, Tetradymites as natural hyperbolic materials for the near-infrared to visible. *ACS Photonics* **1**, 1285-1289 (2014).
- [79] W. Ma, P. Alonso-González, S. Li, A. Y. Nikitin, J. Yuan, J. Martín-Sánchez, J. Taboada-Gutiérrez, I. Amenabar, P. Li, S. Velez, In-plane anisotropic and ultra-low-loss polaritons in a natural van der Waals crystal. *Nature* **562**, 557-562 (2018).
- [80] Z. Fei, M. Scott, D. Gosztola, J. Foley IV, J. Yan, D. Mandrus, H. Wen, P. Zhou, D. Zhang, Y. Sun, Nano-optical imaging of WS₂ waveguide modes revealing light-exciton interactions. *Physical Review B* **94**, 081402 (2016).
- [81] F. Hu, Y. Luan, M. Scott, J. Yan, D. Mandrus, X. Xu, Z. Fei, Imaging exciton-polariton transport in MoSe₂ waveguides. *Nature Photonics* **11**, 356-360 (2017).
- [82] D. E. Perea, E. R. Hemesath, E. J. Schwalbach, J. L. Lensch-Falk, P. W. Voorhees, L. J. Lauhon, Direct measurement of dopant distribution in an

- individual vapour–liquid–solid nanowire. *Nature Nanotechnology* **4**, 315-319 (2009).
- [83] E. Meyer, H. J. Hug, R. Bennewitz, *Scanning probe microscopy: the lab on a tip*. (Springer Science & Business Media, 2013).
- [84] M. Nonnenmacher, M. o’Boyle, H. K. Wickramasinghe, Kelvin probe force microscopy. *Applied Physics Letters* **58**, 2921-2923 (1991).
- [85] P. Eyben, W. Vandervorst, D. Alvarez, M. Xu, M. Fouchier, *Scanning probe microscopy*. (Springer, 2007).
- [86] J. Matey, J. Blanc, Scanning capacitance microscopy. *Journal of Applied Physics* **57**, 1437-1444 (1985).
- [87] E. 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).
- [88] E. Ash, G. Nicholls, Super-resolution aperture scanning microscope. *Nature* **237**, 510-512 (1972).
- [89] D. W. Pohl, W. Denk, M. Lanz, Optical stethoscopy: Image recording with resolution $\lambda/20$. *Applied Physics Letters* **44**, 651-653 (1984).
- [90] A. Lewis, M. Isaacson, A. Harootunian, A. Muray, Development of a 500 Å spatial resolution light microscope: I. light is efficiently transmitted through $\lambda/16$ diameter apertures. *Ultramicroscopy* **13**, 227-231 (1984).
- [91] N. Ocelic, Technische Universität München, (2007).
- [92] J. Wessel, Surface-enhanced optical microscopy. *JOSA B* **2**, 1538-1541 (1985).
- [93] F. Zenhausern, M. O’boyle, H. Wickramasinghe, Apertureless near-field optical microscope. *Applied Physics Letters* **65**, 1623-1625 (1994).
- [94] Y. Inouye, S. Kawata, Near-field scanning optical microscope with a metallic probe tip. *Optics Letters* **19**, 159-161 (1994).
- [95] 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).
- [96] N. Ocelic, A. Huber, R. Hillenbrand, Pseudoheterodyne detection for background-free near-field spectroscopy. *Applied Physics Letters* **89**, 101124 (2006).

-
- [97] M. Wagner, Z. Fei, A. S. McLeod, A. S. Rodin, W. Bao, E. G. Iwinski, Z. Zhao, M. Goldflam, M. Liu, G. Dominguez, Ultrafast and nanoscale plasmonic phenomena in exfoliated graphene revealed by infrared pump-probe nanoscopy. *Nano Letters* **14**, 894-900 (2014).
- [98] 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).
- [99] E. Yoxall, M. Schnell, A. Y. Nikitin, O. Txoperena, A. Woessner, M. B. Lundeberg, F. Casanova, L. E. Hueso, F. H. Koppens, R. Hillenbrand, Direct observation of ultraslow hyperbolic polariton propagation with negative phase velocity. *Nature Photonics* **9**, 674-678 (2015).
- [100] F. Huth, 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).
- [101] P. R. Griffiths, J. A. De Haseth, *Fourier transform infrared spectrometry*. (John Wiley & Sons, 2007).
- [102] F. Keilmann, R. Hillenbrand, Near-field microscopy by elastic light scattering from a tip. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **362**, 787-805 (2004).
- [103] L. Novotny, B. Hecht, *Principles of nano-optics*. (Cambridge university press, 2012).
- [104] A. A. Michelson, *Light waves and their uses*. (University of Chicago Press, 1903).
- [105] F. Huth, M. Schnell, J. Wittborn, N. Ocelic, R. Hillenbrand, Infrared-spectroscopic nanoimaging with a thermal source. *Nature Materials* **10**, 352-356 (2011).
- [106] 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. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **4**, 1526-1531 (2013).
- [107] T. Taubner, R. Hillenbrand, F. Keilmann, Nanoscale polymer recognition by spectral signature in scattering infrared near-field microscopy. *Applied Physics Letters* **85**, 5064-5066 (2004).

- [108] M. Paulite, Z. Fakhraai, I. T. 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).
- [109] J. M. Stiegler, Y. Abate, A. Cvitkovic, Y. E. Romanyuk, A. J. Huber, S. R. Leone, R. Hillenbrand, Nanoscale infrared absorption spectroscopy of individual nanoparticles enabled by scattering-type near-field microscopy. *ACS Nano* **5**, 6494-6499 (2011).
- [110] D. K. Gramotnev, S. I. Bozhevolnyi, Plasmonics beyond the diffraction limit. *Nature Photonics* **4**, 83-91 (2010).
- [111] J. A. Schuller, E. S. Barnard, W. Cai, Y. C. Jun, J. S. White, M. L. Brongersma, Plasmonics for extreme light concentration and manipulation. *Nature Materials* **9**, 193-204 (2010).
- [112] S. Lal, S. Link, N. J. Halas, Nano-optics from sensing to waveguiding. *Nature Photonics* **1**, 641-648 (2007).
- [113] A. Boltasseva, H. A. Atwater, Materials science. Low-loss plasmonic metamaterials. *Science* **331**, 290-291 (2011).
- [114] Z. Shi, X. Hong, H. A. Bechtel, B. Zeng, M. C. Martin, K. Watanabe, T. Taniguchi, Y.-R. Shen, F. Wang, Observation of a Luttinger-liquid plasmon in metallic single-walled carbon nanotubes. *Nature Photonics* **9**, 515-519 (2015).
- [115] K. Tomioka, J. Motohisa, S. Hara, T. Fukui, Control of InAs nanowire growth directions on Si. *Nano Letters* **8**, 3475-3480 (2008).
- [116] S. A. Dayeh, D. P. Aplin, X. Zhou, P. K. Yu, E. T. Yu, D. Wang, High electron mobility InAs nanowire field-effect transistors. *Small* **3**, 326-332 (2007).
- [117] G. Bell, C. McConville, T. Jones, Plasmon excitations and accumulation layers in heavily doped InAs (001). *Physical Review B* **54**, 2654 (1996).
- [118] Q. Hang, F. Wang, P. D. Carpenter, D. Zemlyanov, D. Zakharov, E. A. Stach, W. E. Buhro, D. B. Janes, Role of molecular surface passivation in electrical transport properties of InAs nanowires. *Nano Letters* **8**, 49-55 (2008).
- [119] J. Gómez Rivas, M. Kuttge, H. Kurz, P. Haring Bolivar, J. A. Sánchez-Gil, Low-frequency active surface plasmon optics on semiconductors. *Applied Physics Letters* **88**, 082106 (2006).

-
- [120] A. J. Hoffman, L. Alekseyev, S. S. Howard, K. J. Franz, D. Wasserman, V. A. Podolskiy, E. E. Narimanov, D. L. Sivco, C. Gmachl, Negative refraction in semiconductor metamaterials. *Nature Materials* **6**, 946-950 (2007).
- [121] T. Taubner, D. Korobkin, Y. Urzhumov, G. Shvets, R. Hillenbrand, Near-field microscopy through a SiC superlens. *Science* **313**, 1595-1595 (2006).
- [122] C. Patel, R. E. Slusher, Light scattering by plasmons and Landau levels of electron gas in InAs. *Physical Review* **167**, 413 (1968).
- [123] G. R. Bell, T. S. Jones, C. F. McConville, Accumulation layer profiles at InAs polar surfaces. *Applied Physics Letters* **71**, 3688-3690 (1997).
- [124] M. Li, J. Wang, K. Li, Y. Xing, H. Xu, Growth of InAs nanowires with the morphology and crystal structure controlled by carrier gas flow rate. *Journal of Crystal Growth* **430**, 87-92 (2015).
- [125] G. V. Naik, V. M. Shalaev, A. Boltasseva, Alternative plasmonic materials: beyond gold and silver. *Advanced Materials* **25**, 3264-3294 (2013).
- [126] I. Soto Lamata, P. Alonso-González, R. Hillenbrand, A. Y. Nikitin, Plasmons in cylindrical 2D materials as a platform for nanophotonic circuits. *ACS Photonics* **2**, 280-286 (2015).
- [127] 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. *Nature Photonics* **8**, 841-845 (2014).
- [128] D. V. Seletskiy, M. P. Hasselbeck, J. G. Cederberg, A. Katzenmeyer, M. E. Toimil-Molares, F. Léonard, A. A. Talin, M. Sheik-Bahae, Efficient terahertz emission from InAs nanowires. *Physical Review B* **84**, 115421 (2011).
- [129] D. Hall, An introduction to optical waveguides. *IEEE Journal of Quantum Electronics* **18**, 1984-1984 (1982).
- [130] S. Sun, H. T. Chen, W. J. Zheng, G. Y. Guo, Dispersion relation, propagation length and mode conversion of surface plasmon polaritons in silver double-nanowire systems. *Optics Express* **21**, 14591-14605 (2013).
- [131] X. Li, A. Teng, M. M. Özer, J. Shen, H. H. Weitering, Z. Zhang, Plasmonic excitations in ultrathin metal films on dielectric substrates. *New Journal of Physics* **16**, 065014 (2014).
- [132] M. Born, E. Wolf, *Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*. (Elsevier, 2013).

- [133] M. Hasselbeck, D. Seletskiy, L. Dawson, M. Sheik-Bahae, Direct observation of Landau damping in a solid state plasma. *Physica Status Solidi (c)* **5**, 253-256 (2008).
- [134] G. Cho, T. Dekorsy, H. Bakker, R. Hövel, H. Kurz, Generation and relaxation of coherent majority plasmons. *Physical Review Letters* **77**, 4062 (1996).
- [135] F. G. De Abajo, Optical excitations in electron microscopy. *Reviews of Modern Physics* **82**, 209 (2010).
- [136] Y. Yin, M. W. Wu, Kinetic theory of surface plasmon polariton in semiconductor nanowires. *Physical Review B* **87**, 165412 (2013).
- [137] N. G. Hörmann, I. Zardo, S. Hertenberg, S. Funk, S. Bolte, M. Döblinger, G. Koblmüller, G. Abstreiter, Effects of stacking variations on the lattice dynamics of InAs nanowires. *Physical Review B* **84**, 155301 (2011).
- [138] S. Zhang, H. Xu, Optimizing Substrate-Mediated Plasmon Coupling toward High-Performance Plasmonic Nanowire Waveguides. *ACS Nano* **6**, 8128-8135 (2012).
- [139] H. Wei, S. Zhang, X. Tian, H. Xu, Highly tunable propagating surface plasmons on supported silver nanowires. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **110**, 4494-4499 (2013).
- [140] A. Y. Nikitin, E. Yoxall, M. Schnell, S. Vázquez, I. Dolado, P. Alonso-Gonzalez, F. Casanova, L. E. Hueso, R. Hillenbrand, Nanofocusing of Hyperbolic Phonon Polaritons in a Tapered Boron Nitride Slab. *ACS Photonics* **3**, 924-929 (2016).
- [141] 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. *Advanced Materials* **29**, 1702494 (2017).
- [142] K. Watanabe, T. Taniguchi, H. Kanda, Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. *Nature Materials* **3**, 404-409 (2004).
- [143] Z. Liu, H. Lee, Y. Xiong, C. Sun, X. Zhang, Far-field optical hyperlens magnifying sub-diffraction-limited objects. *Science* **315**, 1686-1686 (2007).
- [144] J. Yao, Z. Liu, Y. Liu, Y. Wang, C. Sun, G. Bartal, A. M. Stacy, X. Zhang, Optical negative refraction in bulk metamaterials of nanowires. *Science* **321**, 930-930 (2008).

-
- [145] S. Ishii, A. V. Kildishev, E. Narimanov, V. M. Shalaev, V. P. Drachev, Sub-wavelength interference pattern from volume plasmon polaritons in a hyperbolic medium. *Laser & Photonics Reviews* **7**, 265-271 (2013).
- [146] H. N. Krishnamoorthy, Z. Jacob, E. Narimanov, I. Kretzschmar, V. M. Menon, Topological transitions in metamaterials. *Science* **336**, 205-209 (2012).
- [147] X. Yang, J. Yao, J. Rho, X. Yin, X. Zhang, Experimental realization of three-dimensional indefinite cavities at the nanoscale with anomalous scaling laws. *Nature Photonics* **6**, 450-454 (2012).
- [148] A. Poddubny, I. Iorsh, P. Belov, Y. Kivshar, Hyperbolic metamaterials. *Nature Photonics* **7**, 948-957 (2013).
- [149] J. D. Caldwell, I. Aharonovich, G. Cassabois, J. H. Edgar, B. Gil, D. Basov, Photonics with hexagonal boron nitride. *Nature Reviews Materials* **4**, 552-567 (2019).
- [150] P. Li, X. Yang, T. W. Mass, J. Hanss, M. Lewin, A. K. Michel, M. Wuttig, T. Taubner, Reversible optical switching of highly confined phonon-polaritons with an ultrathin phase-change material. *Nature Materials* **15**, 870-875 (2016).
- [151] 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. *Nature Communications* **9**, 4371 (2018).
- [152] M. Wuttig, N. Yamada, Phase-change materials for rewriteable data storage. *Nature Materials* **6**, 824-832 (2007).
- [153] G. Bruns, P. Merkelbach, C. Schlockermann, M. Salinga, M. Wuttig, T. Happ, J. Philipp, M. Kund, Nanosecond switching in GeTe phase change memory cells. *Applied Physics Letters* **95**, 043108 (2009).
- [154] P. Yeh, A. Yariv. (Oxford University Press, New York, 2007).

作者简介及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果

作者简介

2010.09–2014.06 在中央民族大学理学院获得理学学士学位。

2014.09–2017.06 在中国科学院物理研究所获得工程硕士学位。

2017.09–2019.11 在中国科学院物理研究所攻读博士学位。

获奖情况

2017 学年度，中科院物理研究所所长奖学金表彰奖

2018 学年度，中科院物理研究所所长奖学金优秀奖

参加学术活动情况：

2015.10，第 11 届全国光学前沿问题讨论会，长沙

2016.04，第四届等离激元光子学前沿国际会议，合肥

2016.08，第三届全国超快光谱研讨会，合肥

2017.03，第七届欧洲石墨烯及二维材料学术会议，巴塞罗那，墙报报告

2018.04，第五届等离激元光子学前沿国际会议，南京

2019.04，德国物理学会春季学术会议，雷根斯堡，口头报告

发表文章目录：

[1] Yixi Zhou, Runkun Chen, Jingyun Wang*, Yisheng Huang, Ming Li, Yingjie Xing, Jiahua Duan, Jianjun Chen, James D. Farrell, Hongqi Xu*, Jianing Chen*. Tunable low loss 1D surface plasmons in InAs nanowires. *Advanced Materials* 2018, 1802551.

[2] Jiahua Duan, Yafeng Li, Yixi Zhou, Yuan Cheng & Jianing Chen*. Near-field optics on flatland: from noble metals to van der Waals materials. *Advances in Physics: X*, 4:1, 1-49.

致 谢

五年时光一晃而逝，回首即将结束的博士生涯，心中感慨万千，初入物理所时的场景依旧历历在目，对我而言，物理所已不再只是一个名称而是承载了满满鲜活的回忆，回忆之中是无尽的感激。

一直以来被幸运眷顾的我，本科毕业保送进了物理所，来到了恩师陈佳宁研究员课题组。还记到当时的自己对科研是一种懵懂的好奇，只觉神秘但并不了解，进入组里后，是陈老师带领着我慢慢窥探到了科研的奥秘。在科研上，陈老师给予了我充分的自由度去实践自己的想法，并且提供许多锻炼的机会，不仅培养了我的科研素养，还令我建立起了对自己的信心。无论是出国交流还是申请博后，陈老师总是非常支持我，还向我心仪的课题组极力推荐，令我心中充满了感激更觉自己的幸运能遇到一位好导师。虽然即将毕业，但我的心中会永远记着老师的恩情。值此毕业之际，我真心的感谢陈老师对我的指导和培养，并对老师致以我最诚挚的敬意！

另外，我要感谢亚琛工业大学的 Thomas Taubner 教授，在我去组里交流的期间给予了我生活的帮助和科研的指导，拓宽了我的科研思维，培养了我对待科研更加严谨的态度。感谢光物理 L04 组的汪力老师、王兵兵老师、吴令安老师高原老师、王纯老师对我工作和生活的关心与帮助。感谢软物质实验室李运良老师在实验光路搭建方面给予的诸多建议与指导，让我学习到许多光路搭建的知识和技能。感谢北京大学徐洪起老师和王晶云老师对砷化铟纳米线课题的支持，多次提供样品，每当对样品的性质有不理解时，两位老师总是给予及时的指导与帮助。

感谢同实验室的段嘉华师兄，在博士期间对我科研路上毫无保留的指引，师兄对于科研纯粹的热情和人生价值的追求都深深感染着我，无论遇到何种困难，总是给予我最大的支持。人生能遇志同道合者已是幸事，知己更是难寻，我很幸运拥有了两者！感谢杨翠师姐，无论是在组里时还是毕业了，都时刻关心着我，经常分享宝贵的人生经验，令我受益匪浅。感谢陈闰堃同学，对我的科研课题给了许多理论计算支持，每次和他的交流都让我学到许多计算的知识。感谢实验室

的薛孟飞、张骁晰、赵永潜、刘星辉师弟以及田晓玲、王露、廖莹和张涵师妹，在博士期间的彼此陪伴与关心，一起度过了愉快的博士时光。

感谢我的好闺蜜李佳珉，九年姐妹情谊，点滴在心，相互鼓励前行，一切尽在不言中。感谢同窗好友鲁金蕾、梁玥瑛、王晓晨，五年来的相互陪伴，欢声笑语是我们最美好的回忆。

感谢我的家人，从小培养了我积极乐观的人生态度，无论我做任何决定总是第一时间支持着我，鼓励着我大胆追求人生的理想，为我提供最温暖的港湾，无论身处何地，因为这份温暖，我便拥有无尽的力量，谢谢你们！

最后，我衷心祝愿即将毕业踏上人生新征程的同学们，都能实现心中所想，拥有美好的未来。

周怡汐

2019年11月于北京

中国科学院物理研究所