

天然层状超材料的面内双曲声子极化激元研究进展

刘璐¹, 王宇鹏¹, 马云秀^{2*}, 李国岗¹, 戴志高^{1**}

¹中国地质大学材料与化学学院, 湖北 武汉 430074;

²湖北第二师范学院物理与机电工程学院, 湖北 武汉 430205

摘要 在纳米尺度上实现电磁场传播的精确调控,对光学器件的集成化、小型化以及光子芯片的开发均至关重要,也是纳米光子学关注的核心问题。声子极化激元是一种光子与晶格振动耦合产生的具有半光半物质性质的电磁波模式。近期,在天然层状超材料面内发现的双曲声子极化激元,表现出类似射线的传播形式、较大的波矢和高的局域场强,因而在光场调控方面受到极大关注。因此,详细阐述了双曲声子极化激元的物理机制,包括极化激元介电方程、双曲色散关系以及方位角和开口角作用关系,并进一步阐述了双曲声子极化激元的传播特点、聚焦机制、可调性和光学拓扑转变方法,最后总结展望了基于天然层状超材料的面内双曲声子极化激元的特点及发展趋势,为声子极化激元发展及其纳米光子学应用提供帮助。

关键词 材料;天然超材料;二维超材料;声子极化激元;双曲材料

中图分类号 O43 文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL221174

1 引言

在纳米尺度操控光子,从而开发集成化和小型化的片上光电器件、高速低耗的光子芯片,一直是纳米光子学的强烈追求。纳米光子学依赖于光与物质的相互作用,高度局域化的光场能够极大地增强光与物质相互作用的强度与效率,进而产生新的物理效应和技术革新^[1-3]。近年来,光子与极性晶体中光学声子(晶格振动)耦合产生的声子极化激元,可以将自由空间光场强烈限制在小于入射波长尺度的空间范围内。此外,声子极化激元具有高限域因子、低光学损耗特点,因此,在传感、热管理和超分辨率成像领域,尤其是在中红外和太赫兹光谱范围,声子极化激元受到了极大的关注^[4]。目前,声子极化激元已经证明在 SiC、SiO₂、GaAs、InP、CaF₂、CaCO₃ 等一系列极性体材料中存在^[5]。相对体材料,天然范德瓦耳斯层状材料利用其层间与层内或层内不同晶轴的相互作用,可在几纳米甚至原子层级别的厚度中存在声子极化激元。因此,天然范德瓦耳斯层状结构材料被认为是在研究纳米尺寸下控制光与物质相互作用方面极具前景的声子极化激元材料^[6]。

基于双曲材料实现的声子极化激元具有定向传播、传播方向可调控、突破衍射极限等特点,受到广泛关注。双曲材料是一种主轴介电分量具有相反符号的

材料,最大特点在于电磁波在其中传播的等频面是双曲面型。这种显著的各向异性特性,使得电磁波能够被高度局限在材料内部和表面。最初主要由人工微纳超材料实现双曲等频面^[7-8]。通过改变组成双曲超材料结构单元的尺寸和排布规律,能实现对双曲超材料内部极化激元激发强度和方向的调控,从而使双曲超材料呈现独特的色散特性^[9-13]。

双曲超材料可以通过设计人工晶胞来实现介电常数的正负性要求,但是微纳加工带来的额外光学损耗及其大尺寸光学“晶胞”体积,限制了人工双曲超材料的微纳化发展。实际上,利用本身晶体结构的特性,一些晶体结构不仅天然存在各向异性,而且能够支持声子极化激元,还能实现具有面内双曲声子极化激元的天然超材料。例如,在天然材料六方氮化硼(hBN)中就观察到了声子极化激元的存在^[14]。由于hBN层间相互作用与层内的相互作用不一致,出现了面内与面外异号的介电常数,使得hBN晶体内部能够产生面外双曲声子极化激元。而 α -三氧化钼(α -MoO₃)和 α -五氧化二钒(α -V₂O₅)因为平面内晶体传播方向不同导致面内不同晶体晶向介电常数异号,也被证实可以支持面内双曲声子极化激元传播^[15-16]。具有面内双曲色散特性的天然范德瓦耳斯层状材料在集成光学器件、生物监测、热能收集等方面具有重要的应用前景^[17-18]。

本文总结了天然面内双曲声子极化激元近场响应

收稿日期: 2022-08-24; 修回日期: 2022-11-04; 录用日期: 2022-11-15; 网络首发日期: 2022-11-21

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52172162)、广东省自然科学基金(2022A1515012145)、中央高校基本科研业务费专项资金(162301202610)

通信作者: *yunxiu_ma@hue.edu.cn; **daizhigao@cug.edu.cn

方面的最新研究进展。从声子极化激元的物理机制出发,聚焦天然层状超材料的面内双曲声子极化激元传播特性,分析了其反射、折射、衍射电磁波的行为,以及其聚焦机制、调控机制和实现光学拓扑转变方法,概括了天然超材料的面内双曲声子极化激元的电磁波传播特点和调控机制,总结展望了双曲声子极化激元的发展趋势。希望通过分析总结基于天然层状超材料的双曲声子极化激元在纳米光子学领域内的发展,为纳米光子学的研究提供理论和方法指导。

2 双曲声子极化激元

声子极化激元是光子与晶格振动耦合产生的,其理论即晶格振动理论最初由我国著名物理学家黄昆先生在研究立方双原子极性晶体时提出(黄昆方程),用于描述极性晶体中长波光学声子和宏观电磁场的相互作用。具体地,对于极性晶体,原胞中所含两个原子荷电情况不同,分别为正负离子,正负离子在光学振动时会伴随电极化场,由此产生的宏观电场反过来又影响晶格光学振动模的频率,造成了纵光学振动(振动方向与波传播方向平行)与横光学振动(振动方向垂直于波传播方向)频率的不同^[19]。黄昆方程开创性地将电磁波(光子)和晶格振动(声子)的耦合予以量子化,成为一种新的准粒子。1957年,Hopfield将这种准粒子命名为极化激元(polariton)。极化激元的独特性能可由其介电常数反映。极化激元介电方程表达式如下^[20]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty \left(1 + \frac{\omega_{\text{LO}}^2 - \omega_{\text{TO}}^2}{\omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \right), \quad (1)$$

式中: ϵ_∞ 是高频(频率远高于声子频率)的介电常数; ω_{TO} 为横向光学声子频率; ω_{LO} 为纵向光学声子频率; γ

为阻尼系数; ω 为角频率。

由式(1)可知,在 $\omega_{\text{TO}} \sim \omega_{\text{LO}}$ 之间,晶体的介电常数实部 $\text{Re}(\epsilon)$ 为负数,当入射光的频率和晶格的振荡频率一致时,光和晶格共同的作用就会衍生出另外一种波(粒子),这种由光子和声子耦合形成的新的准粒子就是声子极化激元。作为一种光声耦合的准粒子,声子极化激元的振动波长往往可以远远小于激发光的波长(小于 $\lambda/2$, λ 为激发光波长),从而在亚波长的尺寸实现对电磁波的调制。

声子极化激元在介质内传播的性质由其等频面在动量空间中的分布描述:

$$\frac{k_x^2 + k_y^2}{\epsilon_z^2} + \frac{k_z^2}{\epsilon_x^2} = \frac{\omega^2}{c^2}, \quad (2)$$

式中: k_x, k_y, k_z 为沿 x, y, z 方向的波矢分量; ϵ_z 为 z 方向的介电常数; ϵ_x 为 x 方向的介电常数; c 为光速。

式(2)表示了声子极化激元在介质中的色散与有效介电常数之间的关系。在式(2)中,由等频面与色散面交点可得到等频线,直观地表述声子极化激元的传播特性,如图1(a)所示。当介电常数 $\epsilon_x = \epsilon_y > 0$ 时,声子极化激元各个传播方向相同,等频线是闭合的,形成一个球形,此时无法调控其传播方向。当 $\epsilon_x > 0, \epsilon_y > 0, \epsilon_x \neq \epsilon_y$ 时,如图1(b)所示,等频线是椭圆形,但仍然是闭合的。然而,当介电常数两分量符号相反($\epsilon_x \cdot \epsilon_y < 0$ 或 $\epsilon_x \cdot \epsilon_y < 0$)时,等频线变成一个支持高波矢的双曲线型,如图1(c)和图1(d)所示,其传播呈现射线传输,这是声子极化激元非常吸引人的本征特性,尤其是在平面内实现的双曲声子极化激元,这意味着可在平面内实现对传播方向的纳米级调控和操作。因此,双曲声子极化激元在纳米光器件和高质量纳米光源方面具有非常好的应用前景^[6,21-22]。

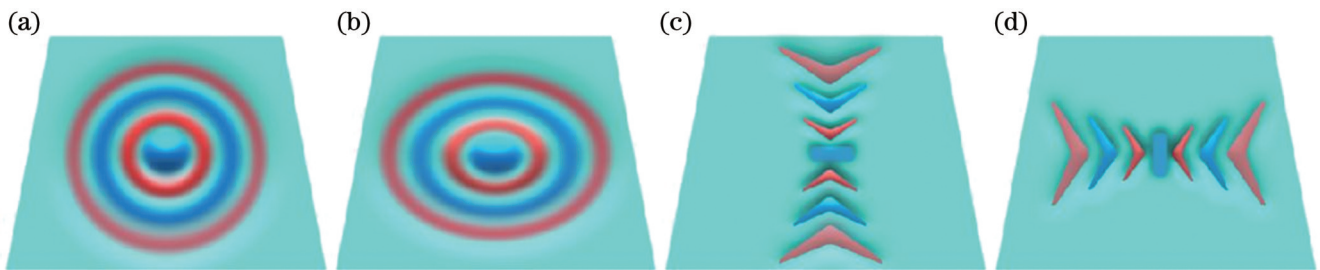


图1 不同介质 z 方向的场分布。(a)面内各向同性介质($\epsilon_x = \epsilon_y > 0$);(b)平面内椭圆介质($\epsilon_x > 0, \epsilon_y > 0, \epsilon_x \neq \epsilon_y$);(c)平面内双曲介质($\epsilon_x < 0, \epsilon_y > 0$);(d)平面内双曲介质($\epsilon_x > 0, \epsilon_y < 0$)

Fig. 1 Field distribution in z direction for different dielectrics. (a) In-plane isotropic dielectric ($\epsilon_x = \epsilon_y > 0$); (b) in-plane elliptic dielectric ($\epsilon_x > 0, \epsilon_y > 0, \epsilon_x \neq \epsilon_y$); (c) in-plane hyperbolic dielectric ($\epsilon_x < 0, \epsilon_y > 0$); (d) in-plane hyperbolic dielectric ($\epsilon_x > 0, \epsilon_y < 0$)

声子极化激元的双曲型色散与传统圆型色散相比,具有波矢方向受限而大小不受限的优点,理论上可达到无穷大的波矢和无限高的光场局域能力。同时,靠近双曲线渐近线处存在很多波矢,可以拥有强的光学态密度。这些独特的优势极大地拓展了其应用潜力,包括光学成像、生物传感、光学探测、光子集成等,也开辟了双曲纳米光子学的研究方向。

双曲声子极化激元除了与介电常数密切相关外,其产生还受到双曲张角(开口角)和方向角(介质边缘的晶体取向)的影响。当方向角大于双曲张角时,由于波矢和极化激元色散没有交集,双曲声子极化激元传播被禁止;当方向角小于双曲张角时,才可以实现双曲声子极化激元传播。因此,在高度面内各向异性介质中,双曲极化激元表现出强烈依赖于介质边缘的晶体

取向。双曲张角由材料的晶体结构决定,而任意方位角可通过下式计算:

$$\cos \theta = k_x / k_e, \quad (3)$$

式中: k_e 是反射波波矢大小; k_x 是方位角对应的波矢大小。相应的色散可通过下式计算获得^[23]:

$$k_e = \frac{\Psi}{d} \left[\arctan \left(\frac{\epsilon_1}{\epsilon_z} \Psi \right) + \arctan \left(\frac{\epsilon_3}{\epsilon_z} \Psi \right) + l\pi \right], \quad (4)$$

式中: Ψ 和 l 表示极化模式的阶数; ϵ_1 和 ϵ_3 分别表示基板和介电环境的介电常数。

由上述公式可知,面内动量强烈依赖于取向角,边缘的方向可以控制平行于边缘的极化激元出现和消失。因此,通过方向角和开口角的设计,可将声子极化激元限制在特定的区域,从而实现对电磁场的限域压缩,使得声子极化激元在纳米光源相关的应用方面展现出非凡的潜力。

3 面内双曲声子极化激元传播

双曲声子极化激元的面内双曲色散表现出类似射线的传播形式,具有较大的波矢,且沿表面特定方向呈现增强光学状态,因此,这种双曲声子极化激元受到广泛的关注。如前所述,在这种各向异性的传播中,极化激元的群速率和波长与传播方向密切相关。充分利用这个性质,可以期望实现传播方向可控的极化激元。

寻找损耗更低、可以多元化调制的极化激元材料,多年来一直是微纳光子学领域的重点研究方向之一。人工超构材料被认为是实现功能性光调制的最佳媒介之一。然而因为微纳加工的复杂性、高系统损耗和难以微型化等限制因素,制约了人工超构材料的进一步应用。

2014年双曲声子极化激元在一种天然的双曲超材料 hBN 中被发现,该天然双曲材料通过层间与层内介电常数不同作用 ($\epsilon_x = \epsilon_y \neq \epsilon_z$),在晶体内部支持传播双曲声子极化激元^[14]。然而,hBN是面内各向同性材料,即其双曲行为只存在于面外方向。为了观察面内各向异性,通过构建 hBN 超表面纳米结构,即在 hBN 上构建光栅,获得了基于 hBN 的平面内双曲极化激元传输,如图 2(a)~图 2(c)^[24]所示。图 2(c)近场图像实验表明,hBN 光栅具有平面内双曲传播特性^[12]。

随后, α -MoO₃作为一种支持面内各向异性双曲声子极化激元传播的天然层状超材料被报道,其具有损耗低、寿命长等优点^[5,15]。如图 2(d)所示, α -MoO₃具有正交晶体结构,其三个晶格常数都不同,因此,其晶体结构能产生丰富的声子模式,这些模式沿着不同的晶体方向具有红外特性^[15]。此外,图 2(e)近场振幅图揭示了基于 α -MoO₃ 的声子极化激元有强烈的方向依赖性。在高剩余射线带中,声子极化激元沿 [001] 方向传播并呈椭圆型,而在低剩余射线带中它转变为沿 [100]

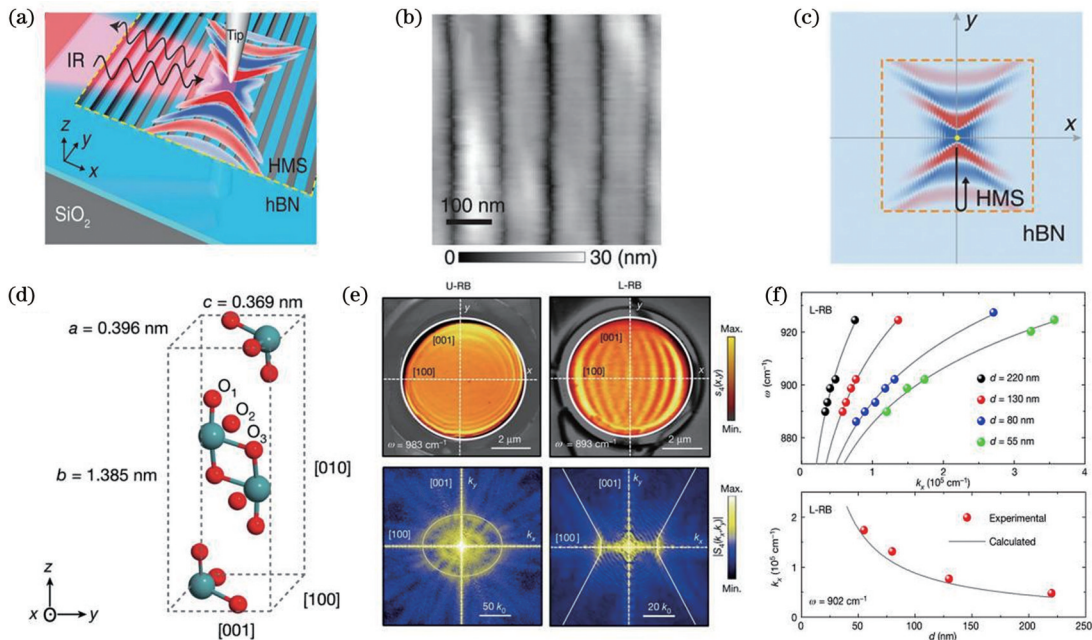


图 2 天然双曲型超材料。(a)hBN 纳米结构的红外双曲超表面^[24]; (b)hBN 红外双曲超表面的扫描电镜 (SEM) 形貌图 (光栅结构参数为 $w \approx 75$ nm, $g \approx 25$ nm); (c)尖端在双曲超表面上发射声子极化激元(由模拟近场显示); (d) α -MoO₃ 晶胞示意图,晶格常数为 $a = 0.396$ nm, $b = 1.385$ nm 和 $c = 0.369$ nm; (e)在 α -MoO₃ 上的面内椭圆和双曲声子极化激元; (f) α -MoO₃ 面内双曲和椭圆型声子极化激元的厚度可调性^[15]

Fig. 2 Natural hyperbolic metamaterials. (a) Infrared hyperbolic hypersurface of hBN nanostructure^[24]; (b) scanning electron microscope (SEM) image of hBN infrared hyperbolic hypersurface (nominal grating parameters are $w \approx 75$ nm and $g \approx 25$ nm); (c) tip launching phonon polaritons on hyperbolic hypersurface (indicated by simulated near fields); (d) schematic of unit cell of α -MoO₃ with lattice constants $a = 0.396$ nm, $b = 1.385$ nm and $c = 0.369$ nm; (e) in-plane elliptical and hyperbolic phonon polaritons in α -MoO₃ disk; (f) thickness tunability of in-plane hyperbolic and elliptic phonon polaritons in α -MoO₃^[15]

方向的杏仁形状。在图 2(e)中,相应的傅里叶变换关系给出了高剩余射线带中的椭圆型和低剩余射线带中的双曲型等频轮廓,这表明了 α -MoO₃的双曲声子极化激元呈现出椭圆型和双曲型色散。此外, α -MoO₃的双曲声子极化激元还具有厚度可调性,如图 2(f)所示,当 α -MoO₃的厚度从 220 nm 减小到 55 nm 时,波矢大小 k_x 和极化激元的约束能力均增大^[15]。

3.1 双曲声子极化激元的反射和衍射

基于天然层状超材料获得的双曲声子极化激元可以将红外和太赫兹波段的光限制在亚波长尺度内,然而,其实际应用面临的挑战是如何确定空间局部电磁场的分布。研究表明,通过设计天然层状超材料的微

纳结构^[23]或者图案化^[25],可以调控局部电磁场,进一步增强波约束和光-物质相互作用,从而获得双曲声子极化激元的可控反射传播。通过剪切天然层状超材料 α -MoO₃纳米腔的形状、方向和顶角,可实现面内各向异性并且方向性和导向性可控的双曲声子极化激元,这是由于方位角改变了双曲声子极化激元的光学响应,如式(3)和式(4)所示。实空间成像证实了角度依赖的边缘调制声子极化激元的传播,随着角度 θ 的增大,局部光场被进一步局域化,平行于边缘的声子极化激元波长随之减小,如图 3(a)和图 3(b)所示^[23]。在此基础上,研究发现旋转腔体可调控双曲声子极化激元传播,在不同旋转角度下,正方形和不同长宽比的矩

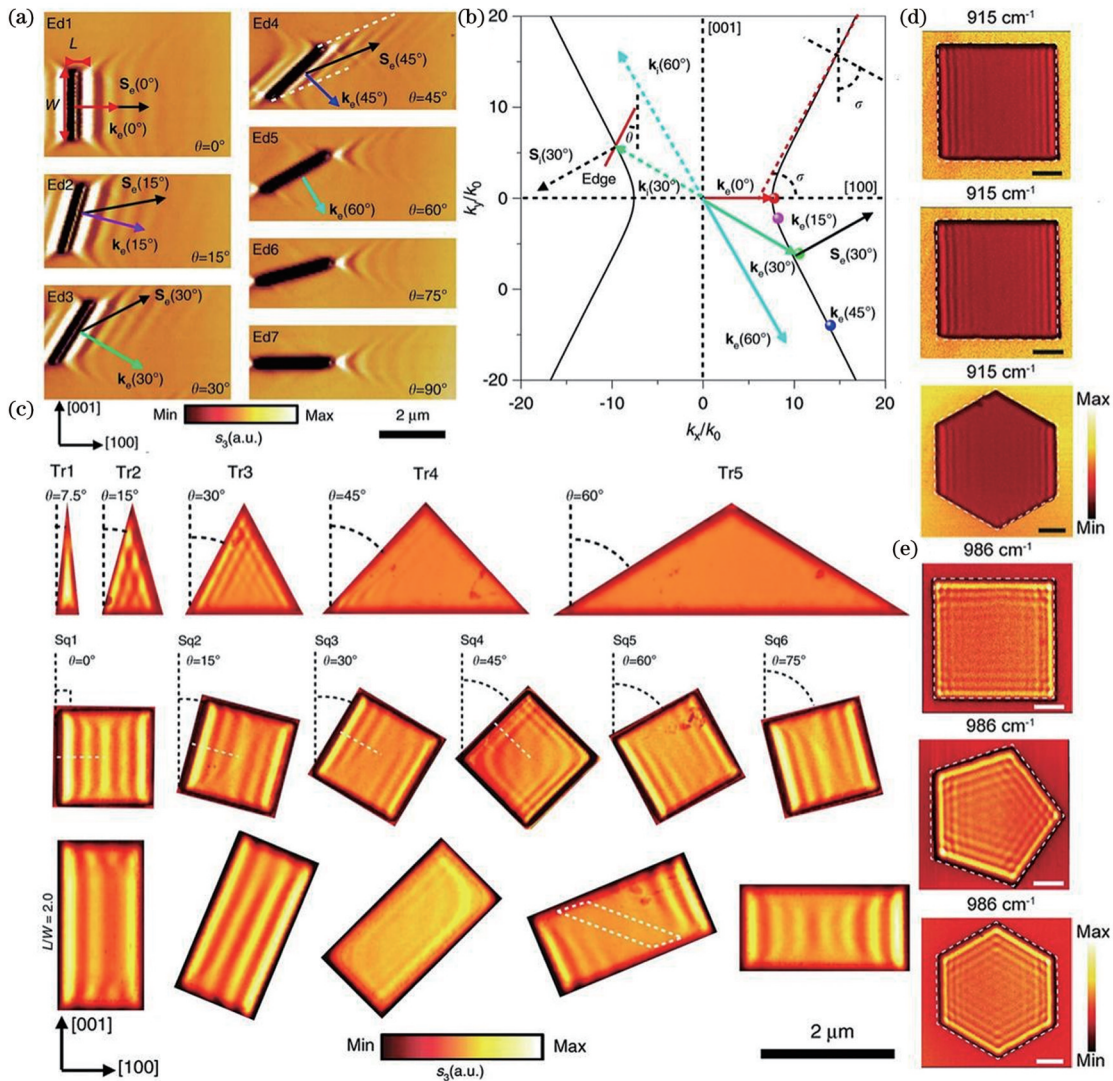


图 3 双曲声子极化激元的可控激发和聚焦。(a)角度依赖的边缘调制 α -MoO₃声子极化激元的实空间成像;(b)激发光频率 $\omega=889.8\text{ cm}^{-1}$ 时, α -MoO₃中声子极化激元的角度相关 k_x 的等频轮廓示意图;(c)不同邻角的等腰三角形以及不同旋转角度的正方形、矩形 α -MoO₃纳米腔中边缘调制的声子极化激元实空间图像^[23];(d),(e)在频率为 915 cm^{-1} 和 986 cm^{-1} 时 α -MoO₃正方形、正五边形和正六边形结构的声子极化激元的实验近场振幅图像^[25]

Fig. 3 Controllable launching and focusing of hyperbolic phonon polariton. (a) Real-space imaging of edge-tailoring phonon polaritons at angle-dependent α -MoO₃; (b) angle-dependent k_x isofrequency contour of phonon polaritons in α -MoO₃ at $\omega=889.8\text{ cm}^{-1}$; (c) edge modulated phonon polariton real-space image of isosceles triangles with different adjacent angles, squares and rectangles α -MoO₃ nano-cavity with different rotation angles^[23]; (d), (e) experimental near-field amplitude images in α -MoO₃ microstructures of varied shapes of square, regular pentagon and regular hexagon microstructures at frequencies of 915 cm^{-1} and 986 cm^{-1} ^[25]

形 $\alpha\text{-MoO}_3$ 腔体的边缘调制声子极化激元场分布如图 3(c) 所示, 与传统的各向同性极化激元不同, $\alpha\text{-MoO}_3$ 纳米腔存在丰富多样的极化激元模式。此外, 通过 $\alpha\text{-MoO}_3$ 图案化, 也可以支持双曲极化激元反射传播, 如图 3(d) 和图 3(e) 所示, 修改 $\alpha\text{-MoO}_3$ 微纳结构的形状(即边界数量和类型)可以实现声子极化激元干涉场调控, 通过理论计算和实空间纳米成像的结合, 证实了通过 $\alpha\text{-MoO}_3$ 微纳结构的形状和尺寸来调控电磁场的可行性, 实现双曲极化激元的反射传播^[25]。除了结构参数, 激发频率也可以影响双曲极化激元的反射传播, 这是由于双曲极化激元的色散呈现双曲开角形, 而双曲线的开角随着工作频率的变化而变化, 导致极化激元对边缘的反射产生不同干涉场。因此, $\alpha\text{-MoO}_3$ 内部的极化激元干涉效应可以通过微结构的激发频率、形状(边界的数量和类型)和尺寸(极化激元传播长度)来控制。

值得注意的是, 衍射光学在分光和波前操控等领域具有重要的科学意义和应用前景, 因此极化激元的

面内衍射光学是当前研究的热点和重点。通过光栅结构控制极化激元, 即对高对称正交晶体 $\alpha\text{-MoO}_3$ 刻蚀一维线型光栅, 构建出不对称以及单向的声子极化激元的激发与传播, 打破镜像对称性和旋转对称性。理论与实验证明了周期光栅和面内各向异性之间的相互作用可以打破极化激元光栅衍射中动量匹配的对称性, 从而实现声子极化激元的不对称衍射, 甚至只在光栅一侧传播, 获得单向衍射^[26]。基于此工作可以预见极化激元光栅衍射技术必将进一步推动极化激元界面纳米光学领域的快速发展。

3.2 双曲声子极化激元的聚焦和光场增强

除了上述天然和人工微纳结构对面内双曲声子极化激元的调控以外, 通过金属天线构建不同的结构, 也可以实现对双曲声子极化激元的调控。研究表明将金属圆盘置于各向异性的天然双曲超材料下, 可以获得双曲极化激元发射, 例如将银纳米天线沉积在天然双曲超材料 $\alpha\text{-MoO}_3$ 薄片上, 直接可视化观察到了 $\alpha\text{-MoO}_3$ 所支持的极化激元模式, 如图 4(a) 所示, 获得了面内

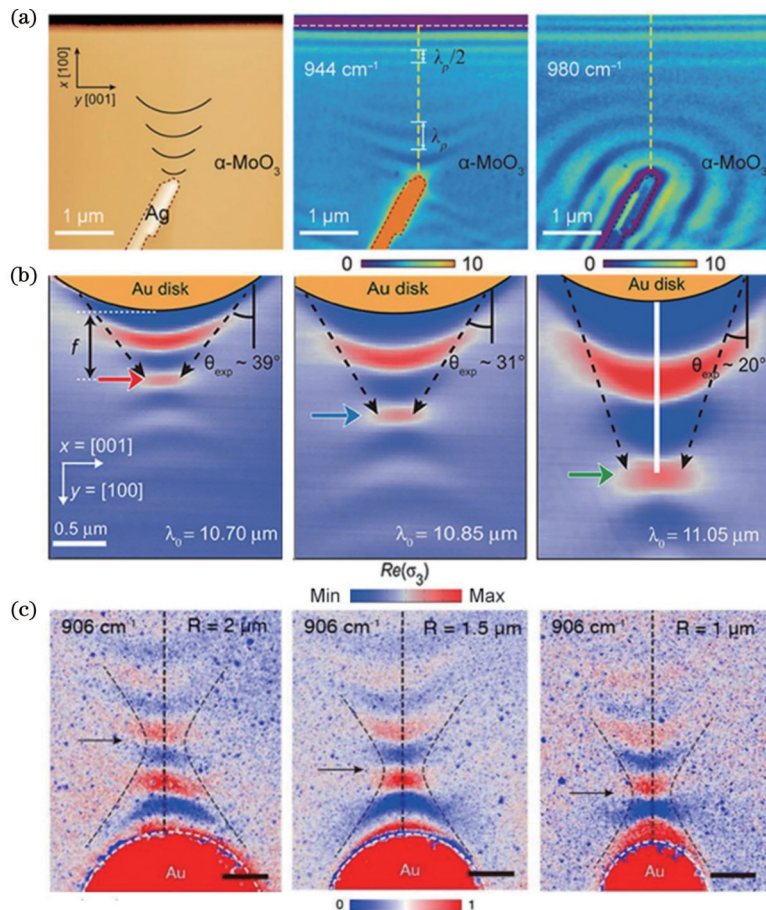


图 4 声子极化激元的高效激发和聚焦。(a) 在 220 nm 厚的 $\alpha\text{-MoO}_3$ 薄片表面沉积了银纳米天线用于激发 $\alpha\text{-MoO}_3$ 双曲声子极化激元^[27]; (b) 用金圆盘纳米天线实现 165 nm 厚度 $\alpha\text{-MoO}_3$ 晶体上平面内双曲声子极化激元的聚焦^[28]; (c) 曲率半径相关的双曲极化激元平面内聚焦^[29]。

Fig. 4 High efficiency launching and focusing of phonon polariton. (a) Real-space imaging of hyperbolic phonon polaritons on surface of natural 220-nm-thick $\alpha\text{-MoO}_3$ flake^[27]; (b) near-field images of hyperbolic phonon polaritons launched by an Au disk nanoantenna fabricated on top of a 165-nm-thick $\alpha\text{-MoO}_3$ crystal^[28]; (c) radius-of-curvature-dependent hyperbolic phonon polaritons in-plane focusing^[29]

双曲声子极化激元响应^[27]。与此同时,由于双曲极化激元在各向异性介质中具有高度的面内各向异性色散,可以获得奇异的光学特性,例如极化激元反射和折射。通过构建凸面几何构型的金属纳米天线结构,可以高效率地发射和聚焦声子极化激元,如图 4(b)所示。与传统的各向同性声子极化激元相比,该工作中的焦点展示了增强的近场限域作用和增强的吸收,焦点直径为极化激元波长的 1/4.5(即声子波长的 1/50)^[28]。研究表明,聚焦双曲极化激元的焦点和焦距具有波长依赖性,如图 4(c)所示,在 926 cm^{-1} 时获得的焦点直径小至 340 nm,仅为自由空间波长的 1/32^[29]。此外,利用双曲极化激元反常折射,可设计面内双曲聚焦透镜。通过精确调控界面角度,可以极大地增大折射后的极化激元波矢(比入射波矢大一个数量级),实现其亚衍射极限聚焦,焦点尺寸约为 200 nm。值得指出的是,该焦点尺寸不仅远小于入射光波长(约为 $11\text{ }\mu\text{m}$),也远小于极化激元波长(约为 $2\text{ }\mu\text{m}$)^[30]。

除了声子极化激元聚焦外,近场增强也是调控声子极化激元的重要参数。研究发现通过双曲极化激元的负反射设计双曲纳米光腔,实现了近场强度约 60% 的增加。理论计算表明,双曲纳米光腔可以极大地增加腔体内的光学态密度和光-物质相互作用,对分子探测和纳米光源的开发非常重要^[31]。

3.3 双曲声子极化激元的可调性

对中红外波段光子的调制在量子物理、光子学等领域有着重要的意义。减少或规避微纳加工引入的复杂步骤,精确调节双曲声子极化激元传播特性,是促进其在纳米光子器件和电路中实际应用的关键所在。利用悬浮在范德瓦耳斯 $\alpha\text{-MoO}_3$ 晶体中不同厚度的气隙,证明了调节 $\alpha\text{-MoO}_3$ 晶体中双曲声子极化激元传播的波长和阻尼率的可行性^[32]。研究发现,在低剩余射线带的平面内双曲声子极化激元波长调谐范围比高剩余射线带的平面外双曲声子极化激元宽,获得了高达 160% 的极化激元波长延伸率和高达 35% 的阻尼率降低,如图 5(a)~图 5(c)所示^[32]。

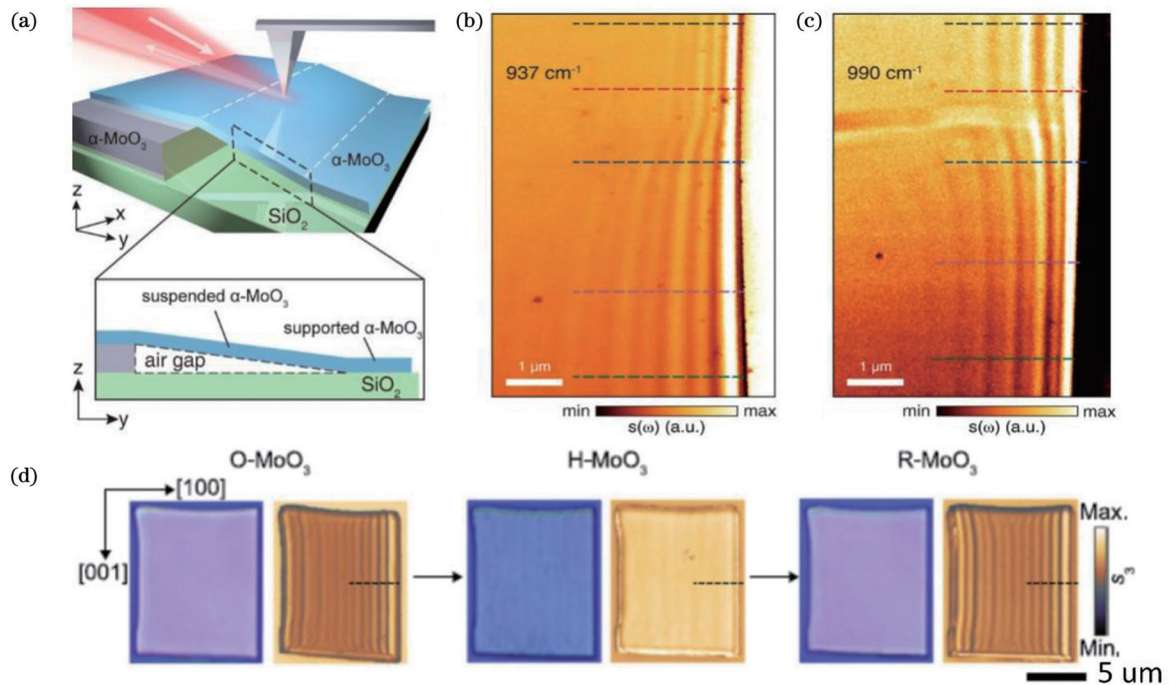


图 5 双曲声子极化激元的可调性。(a) 散射型扫描近场光学显微镜(s-SNOM)对悬浮 $\alpha\text{-MoO}_3$ 薄片的纳米成像示意图;(b),(c) 悬浮 $\alpha\text{-MoO}_3$ 薄片分别在频率 937 cm^{-1} 和 990 cm^{-1} 处的近场光学图^[32]。(d) $\alpha\text{-MoO}_3$ 薄片在 SiO_2/Si 衬底上氢化前、氢化后(10 s)和脱氢后的光学显微图和 s-SNOM 振幅图(890 cm^{-1})^[33]

Fig. 5 Tunability of hyperbolic phonon polaritons. (a) Schematic showing nano-imaging of suspended $\alpha\text{-MoO}_3$ flake using scattering-type scanning near-field optical microscope (s-SNOM); (b), (c) images taken at frequencies of 937 cm^{-1} and 990 cm^{-1} ^[32]. (d) Optical micrographs and s-SNOM amplitude images (890 cm^{-1}) of MoO_3 flake on SiO_2/Si substrate before hydrogenation, 10 s after hydrogenation, and after dehydrogenation^[33]

此外,通过离子插层的方法也可以调控声子极化激元的传播。通过对天然双曲超材料 $\alpha\text{-MoO}_3$ 进行氢离子嵌入(氢化处理),利用 $\alpha\text{-MoO}_3$ 的晶格重新排列形成 I 型氢钼化合物 H_xMoO_3 ($0.2 < x < 0.4$) 引起声子振荡扰动和声子极化激元传播的可控消减,精确调控晶体结构,实现了纳米级厚度 $\alpha\text{-MoO}_3$ 的声

子极化激元的开关^[33]。如图 5(d)所示,经过脱氢处理后晶体结构可以完全恢复到其原始状态,并且不会对晶体造成损害,从而实现低损耗声子极化激元的化学可逆开关。通过精确控制氢化时间,在中间状态下获得了能够反射和发射声子极化激元的面内纳米天线结构。此外,通过将氢化插层方法与光刻

技术相结合,实现了声子极化激元的面内空间分布控制。该研究结果为有效控制声子极化激元以大规模开发可重构的极化激元器件或拓扑光子结构提供了一种新的途径。值得一提的是,离子嵌入的方法同样适用于其他天然双曲超材料,比如天然双曲超材料 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$,通过将钠(Na)原子嵌入 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$,实现了剩余射线带的宽谱位移并且激发的声子极化激元显示出超低损耗^[16]。

3.4 双曲声子极化激元的光学拓扑转变

通过将光子晶体能带理论和拓扑学结合,人们实现了多种光学拓扑态,具有许多新奇特性(例如完全抑

制背散射等),在光通信、光学集成和光子计算机等领域有巨大的应用潜力。然而,在纳米光子学领域(致力于在纳米尺度上实现光子操控)拓扑学的研究中,由于光波长变小(例如红外或可见频段),需要在纳米及以下尺度进行精细的结构设计。受限于微纳加工的技术手段,在纳米光子学领域拓扑学的研究仍面临诸多挑战。

研究发现扭转双层天然双曲超材料薄片可以实现由扭转角控制的声子极化激元,同时实现等频线由闭合椭圆型到双曲线型的拓扑变换,如图 6(a)~图 6(l)所示^[34]。这类拓扑转变也被称为第一类光学拓扑转

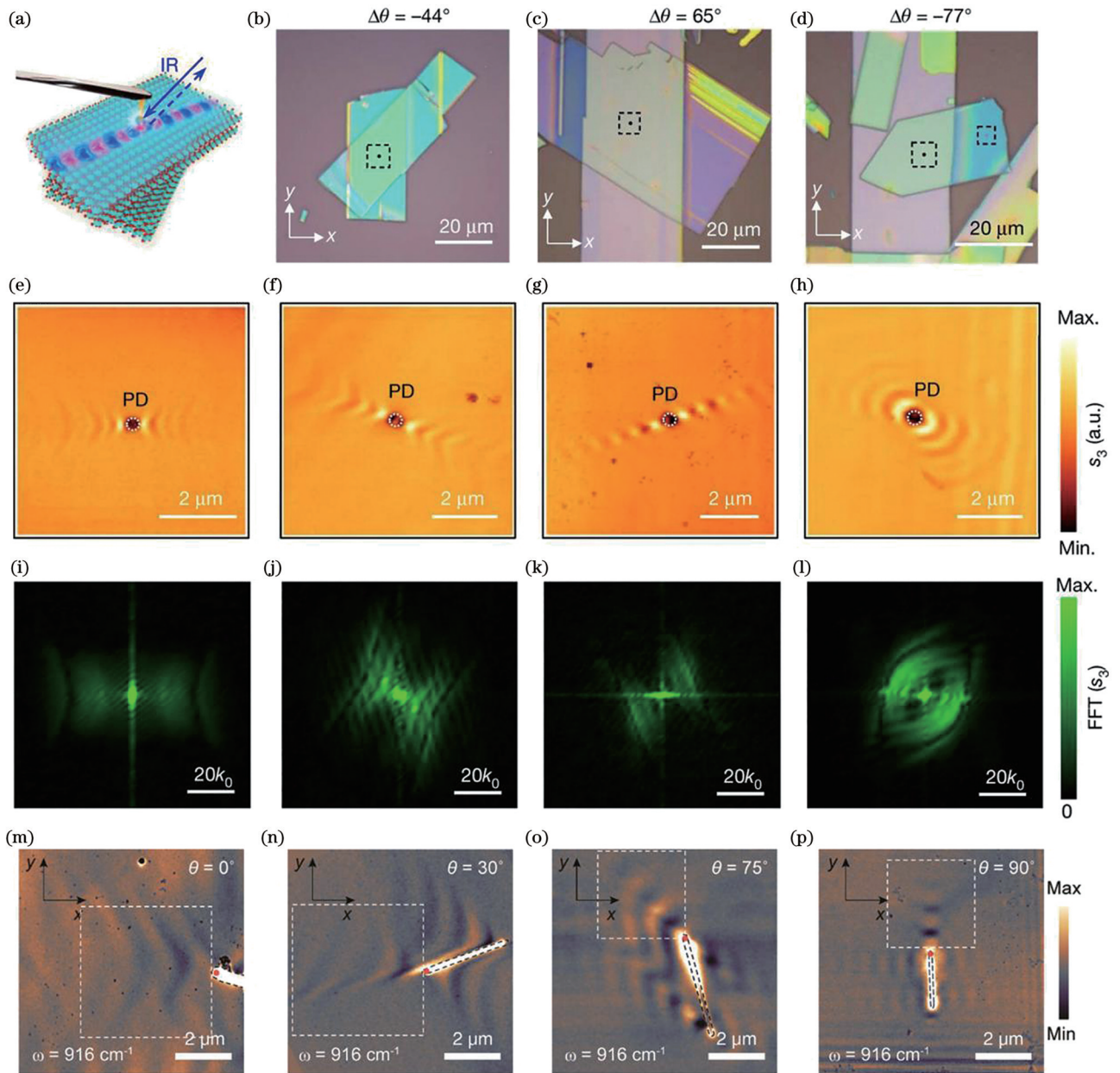


图 6 双曲声子极化激元的光学拓扑转变。(a)~(l)实验观察到的空气激发的面内双曲超材料光学拓扑转变,扭转角 $\Delta\theta$ 分别为 -44° 、 65° 和 -77° ^[34];(m)~(p)实验观察到的金属激发的面内双曲超材料光学拓扑转变,扭转角 $\Delta\theta$ 分别为 0° 、 30° 、 75° 和 90° ^[35]
 Fig. 6 Optical topological transformation of hyperbolic phonon polaritons. (a)–(l) Experimental observation of topological polaritons launched by air, twisted angles are $\Delta\theta = -44^\circ$, $\Delta\theta = 65^\circ$, and $\Delta\theta = -77^\circ$, respectively^[34]; (m)–(p) experimental observation of topological polaritons launched by air, twisted angles are $\Delta\theta = 0^\circ$, $\Delta\theta = 30^\circ$, $\Delta\theta = 75^\circ$, and $\Delta\theta = 90^\circ$, respectively^[35]

变^[34-36]。研究人员通过理论预测并在实验上证实了天然双曲超材料 $\alpha\text{-MoO}_3$ 可以实现由转角控制的声子极化激元从双曲到椭圆能带间的拓扑变换^[34]。在这个变换角附近,光学能带变成平带,从而实现极化激元的直线无衍射传播。研究发现,随着转角角度的增加,极化激元的光学能带从双曲向椭圆变化。在接近魔角(发生拓扑变换的临界角)时,能带逐渐扁平化,直至平带。这种开口或闭合的能带面由上下两层双曲能带间的交点数(NACP)决定,当NACP为4时,类似椭圆,能带闭合;当NACP为2时,类似双曲,能带开口^[34]。因此,由简单的几何关系可以得到,拓扑转变由单层的双曲开角(β)决定,发生在光学魔角($180^\circ - 2|\beta|$)附近。从图6(e)~图6(l)的实验结果可以看到,通过改变双层 $\alpha\text{-MoO}_3$ 之间的转角,实现了等频线从开口双曲线型到闭合椭圆型的光学拓扑转变^[34]。

不同于通过空气激发获得光学拓扑转变,研究发现通过金属天线激发也可以实现光学拓扑转变。有研究提出了一种通过控制两块范德瓦耳斯晶体形成的叠层结构间扭转角的方法,同样在纳米尺度下实现了对远红外光场($10\sim 18\ \mu\text{m}$)的光学拓扑转变^[35]。通过激发沉积于样品表面的金属天线,实现对声子极化激元的激发,并对其传播特性进行成像,表征其波前分布,如图6(m)~图6(p)所示。随后,对天线顶端附近的波前分布作傅里叶变换即可获得不同扭转角度下声子极化激元的等频面形状。实验结果与理论计算结果高度吻合^[35]。

研究发现通过改变天然双曲超材料周围的介电环境,双曲线型等频线可能经历闭合于一点然后重新打开并旋转的拓扑转变,这类拓扑转变也被称为第二类光学拓扑转变^[37-38]。理论研究表明,当把 $\alpha\text{-MoO}_3$ 从二氧化硅衬底转到碳化硅衬底时,声子极化激元等频线中心轴从沿 $[100]$ 方向变为沿 $[001]$ 方向,旋转了 90° ,这是因为在红外波段,碳化硅的介电常数是负值,存在表面声子极化激元,并与 $\alpha\text{-MoO}_3$ 中的声子极化激元耦合,从而引起了体系内等频线的变化,而二氧化硅的介电常数是正值,表现为常规衬底,不存在表面声子极化激元^[37]。为了进一步研究极化激元等频线旋转中涉及的拓扑转变,分析二氧化硅和碳化硅衬底上 $\alpha\text{-MoO}_3$ 的近场光学图像^[37],发现在二氧化硅衬底上的极化激元沿着 $[100]$ 方向传播,在碳化硅衬底上沿着 $[001]$ 方向传播,表明通过改变 $\alpha\text{-MoO}_3$ 的介电环境,不仅可以起到调控声子极化激元波长的作用,还可以控制其传播方向。该研究为设计极化响应和在宽光谱带中重新配置定向极化器件提供了一个新平台^[37]。

在各向同性材料石墨烯与天然层状超材料双轴晶体 $\alpha\text{-MoO}_3$ 的异质结构界面上实现了可调谐的杂化极化激元及其光学拓扑转变,这类拓扑转变称为动态调控的光学拓扑转变。通过简单地对石墨烯层进行费米能级调控,对声子极化激元在扭转异质结构中沿不同

面内方向的渠道化进行主动调谐,可以实现动态调控的光学拓扑转变。研究发现,当石墨烯的费米能级为 $0.1\ \text{eV}$ 时,声子极化激元在以 $[100]$ 方向为中心的双曲线扇区内传播;当费米能级增加到 $0.5\ \text{eV}$ 时,在原点附近会出现额外的椭圆波前;当费米能级增加到 $0.7\ \text{eV}$ 时,传播的双曲线扇区实际上转化为一条线,声子极化激元大多数仅沿一个特定方向传播(渠道化状态)^[39]。此外,随着石墨烯费米能级的增加,石墨烯表面等离激元的波矢逐渐减小,在低波矢处石墨烯表面等离激元对杂化激元的影响逐渐增大,使得杂化极化激元的色散曲线从双曲变成椭圆,波前从开放到闭合,实现动态调控的光学拓扑转变^[40]。在电荷中性条件下,石墨烯不存在等离极化激元,异质结等频线为双曲线。掺杂电子后,当石墨烯表面等离激元与 $\alpha\text{-MoO}_3$ 双曲声子极化激元耦合时,异质结等频线转变为闭合曲线,利用扫描近场光学显微镜(SNOM)对石墨烯/ $\alpha\text{-MoO}_3$ 中的杂化极化激元进行成像,演示了拓扑转变并表征了杂化模式^[41]。在石墨烯/ $\alpha\text{-MoO}_3$ 异质结构中,通过化学改变石墨烯的掺杂水平,等频线从开放形状转变为闭合形状。在此基础上,通过改变异质结构的衬底介电环境,在发生拓扑变换处,等频线将进一步变成更平坦的形状,如图7(a)~图7(l)所示,从而支持可调谐极化激元渠道化,并提供局部控制光学拓扑的方法^[42]。此外, $\alpha\text{-MoO}_3$ 的厚度对动态调控的光学拓扑转变也有影响,如图7(m)~图7(p)所示,随着 $\alpha\text{-MoO}_3$ 厚度的减小, $\alpha\text{-MoO}_3$ 激发的声子极化激元对杂化极化激元的影响越来越小,这让异质结构中杂化极化激元的各向异性程度也随之降低,色散曲线最终变为椭圆^[40]。

4 总结与展望

本文综述了基于天然层状超材料的面内双曲声子极化激元的传播特性,理论分析了面内双曲声子极化激元介电常数与色散的关系以及边缘取向和结晶方向之间角度的影响,总结了实现面内双曲声子极化激元的反射、衍射、聚焦、光场增强和光学拓扑转变的方法。该工作将促进声子极化激元在纳米光子学理论与技术中的应用。

基于天然层状超材料的面内双曲声子极化激元的研究仍然处于起步阶段。目前在面内双曲声子极化激元的传播调控方面获得了良好的研究成果,已经实现了聚焦透镜、棱镜等光学器件的功能,但是仍然是单一的光学器件功能,更复杂、多功能的光学系统仍有待研究。此外,目前报道的天然面内双曲材料主要是 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 和 $\alpha\text{-MoO}_3$, 其工作波段在红外波段,缺少其他波段的面内双曲声子极化激元。因此,有待发现更多天然层状超材料,以实现多波段的面内双曲声子极化激元及其在纳米光子学中的应用。

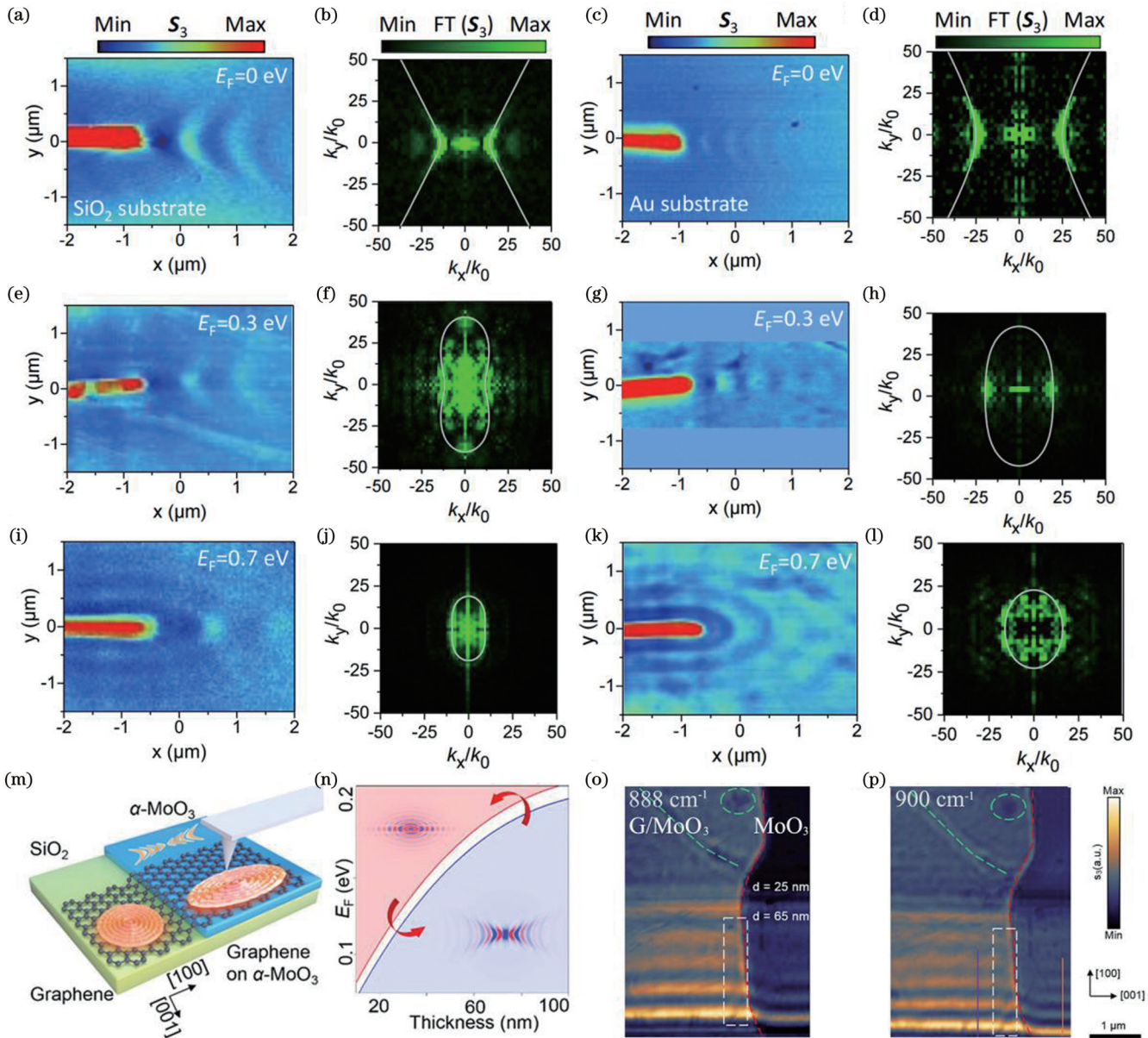


图 7 石墨烯/ α - MoO_3 异质结构中杂化极化激元的拓扑转变。(a)~(l)实验测量的石墨烯掺杂费米能级分别为 0、0.3、0.7 eV 时的极化激元近场分布^[42]；(m)~(p)石墨烯/ α - MoO_3 异质结构中中与厚度有关的杂化极化激元，在频率 888 cm^{-1} 和 900 cm^{-1} 处实验测得的场强分布^[40]

Fig. 7 Topological transition of hybrid polaritons in graphene/ α - MoO_3 heterostructure. (a)–(l) Experimentally measured polariton near-field distributions with graphene doping Fermi energy of 0, 0.3, 0.7 eV^[42]; (m)–(p) thickness dependent hybrid polaritons in graphene/ α - MoO_3 heterostructures with experimentally measured field distributions at 888 cm^{-1} and 900 cm^{-1} ^[40]

参 考 文 献

[1] 刘晓泽, 张馨元, 张顺平, 等. 二维半导体微纳光腔中光与物质的耦合[J]. 光学学报, 2021, 41(8): 0823003.
Liu X Z, Zhang X Y, Zhang S P, et al. Light-matter coupling of two-dimensional semiconductors in micro-nano optical cavities[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(8): 0823003.

[2] 王琪, 钟阳光, 赵丽云, 等. 基于二维层状材料的激光器[J]. 中国激光, 2020, 47(7): 0701008.
Wang Q, Zhong Y G, Zhao L Y, et al. Lasers based on two-dimensional layered materials[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(7): 0701008.

[3] 张浩驰, 何沛航, 牛凌云, 等. 人工表面等离激元超材料[J]. 光学学报, 2021, 41(1): 0124001.
Zhang H C, He P H, Niu L Y, et al. Spoof plasmonic metamaterials[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(1): 0124001.

[4] Zhang Q, Hu G W, Ma W L, et al. Interface nano-optics with van der Waals polaritons[J]. Nature, 2021, 597(7875): 187-195.

[5] Zheng Z B, Chen J N, Wang Y, et al. Highly confined and tunable hyperbolic phonon polaritons in van der Waals semiconducting transition metal oxides[J]. Advanced Materials, 2018, 30(13): e1705318.

[6] Ma W L, Shabbir B, Ou Q D, et al. Anisotropic polaritons in van der Waals materials[J]. InfoMat, 2020, 2(5): 777-790.

[7] 雷姚远, 陈琦凯, 刘逸天, 等. 中红外超表面的成像和检测原理及应用进展(特邀)[J]. 红外与激光工程, 2022, 51(3): 20220082.
Lei Y Y, Chen Q K, Liu Y T, et al. Principles and application progress of mid-infrared metasurfaces in imaging and detection (Invited) [J]. Infrared and Laser Engineering, 2022, 51(3): 20220082.

[8] 李昊, 胡德骄, 秦飞, 等. 原子层厚度超表面光场调控原理及应

- 用[J]. 中国光学, 2021, 14(4): 851-866.
- Li H, Hu D J, Qin F, et al. Principle and application of metasurface optical field modulation of atomic layer thickness[J]. Chinese Optics, 2021, 14(4): 851-866.
- [9] Hoffman A J, Alekseyev L, Howard S S, et al. Negative refraction in semiconductor metamaterials[J]. Nature Materials, 2007, 6(12): 946-950.
- [10] Lu D, Kan J J, Fullerton E E, et al. Enhancing spontaneous emission rates of molecules using nanopatterned multilayer hyperbolic metamaterials[J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(1): 48-53.
- [11] Yao J, Wang Y, Tsai K T, et al. Design, fabrication and characterization of indefinite metamaterials of nanowires[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2011, 369(1950): 3434-3446.
- [12] Yao J, Liu Z W, Liu Y M, et al. Optical negative refraction in bulk metamaterials of nanowires[J]. Science, 2008, 321(5891): 930.
- [13] Forati E, Hanson G W, Yakovlev A B, et al. Planar hyperlens based on a modulated graphene monolayer[J]. Physical Review B, 2014, 89(8): 081410.
- [14] Dai S Y, Fei Z, Ma Q, et al. Tunable phonon polaritons in atomically thin van der Waals crystals of boron nitride[J]. Science, 2014, 343(6175): 1125-1129.
- [15] Ma W L, Alonso-González P, Li S J, et al. In-plane anisotropic and ultra-low-loss polaritons in a natural van der Waals crystal[J]. Nature, 2018, 562(7728): 557-562.
- [16] Taboada-Gutiérrez J, Álvarez-Pérez G, Duan J H, et al. Broad spectral tuning of ultra-low-loss polaritons in a van der Waals crystal by intercalation[J]. Nature Materials, 2020, 19(9): 964-968.
- [17] Dai Z G, Hu G W, Ou Q D, et al. Artificial metaphotonics born naturally in two dimensions[J]. Chemical Reviews, 2020, 120(13): 6197-6246.
- [18] Folland T G, Caldwell J D. Precise control of infrared polarization using crystal vibrations[J]. Nature, 2018, 562(7728): 499-501.
- [19] Huang K. Lattice vibrations and optical waves in ionic crystals[J]. Nature, 1951, 167(4254): 779-780.
- [20] Hopfield J J. Theory of the contribution of excitons to the complex dielectric constant of crystals[J]. Physical Review, 1958, 112(5): 1555-1567.
- [21] Huo P C, Zhang S, Liang Y Z, et al. Hyperbolic metamaterials and metasurfaces: fundamentals and applications[J]. Advanced Optical Materials, 2019, 7(14): 1801616.
- [22] Caldwell J D, Lindsay L, Giannini V, et al. Low-loss, infrared and terahertz nanophotonics using surface phonon polaritons[J]. Nanophotonics, 2015, 4(1): 44-68.
- [23] Dai Z G, Hu G W, Si G Y, et al. Edge-oriented and steerable hyperbolic polaritons in anisotropic van der Waals nanocavities[J]. Nature Communications, 2020, 11: 6086.
- [24] Li P N, Dolado I, Alfaro-Mozaz F J, et al. Infrared hyperbolic metasurface based on nanostructured van der Waals materials[J]. Science, 2018, 359(6378): 892-896.
- [25] Huang W C, Sun F S, Zheng Z B, et al. Van der Waals phonon polariton microstructures for configurable infrared electromagnetic field localizations[J]. Advanced Science, 2021, 8(13): 2004872.
- [26] Zhang Q, Ou Q D, Si G Y, et al. Unidirectionally excited phonon polaritons in high-symmetry orthorhombic crystals[J]. Science Advances, 2022, 8(30): eabn9774.
- [27] Zheng Z B, Xu N S, Oscurato S L, et al. A mid-infrared biaxial hyperbolic van der Waals crystal[J]. Science Advances, 2019, 5(5): eaav8690.
- [28] Martín-Sánchez J, Duan J H, Taboada-Gutiérrez J, et al. Focusing of in-plane hyperbolic polaritons in van der Waals crystals with tailored infrared nanoantennas[J]. Science Advances, 2021, 7(41): eabj0127.
- [29] Zheng Z B, Jiang J Y, Xu N S, et al. Controlling and focusing of in-plane hyperbolic phonon polaritons in α -MoO₃ with plasmonic antenna[J]. Advanced Materials, 2021, 34(6): 2104164.
- [30] Duan J, Álvarez-Pérez G, Tresguerres-Mata A I F, et al. Planar refraction and lensing of highly confined polaritons in anisotropic media[J]. Nature Communications, 2021, 12: 4325.
- [31] Álvarez-Pérez G, Duan J H, Taboada-Gutiérrez J, et al. Negative reflection of nanoscale-confined polaritons in a low-loss natural medium[J]. Science Advances, 2022, 8(29): eabp8486.
- [32] Zheng Z B, Sun F S, Xu N S, et al. Tunable hyperbolic phonon polaritons in a suspended van der Waals α -MoO₃ with gradient gaps [J]. Advanced Optical Materials, 2022, 10(5): 2102057.
- [33] Wu Y J, Ou Q D, Yin Y F, et al. Chemical switching of low-loss phonon polaritons in α -MoO₃ by hydrogen intercalation[J]. Nature Communications, 2020, 11: 2646.
- [34] Hu G W, Ou Q D, Si G Y, et al. Topological polaritons and photonic magic angles in twisted α -MoO₃ bilayers[J]. Nature, 2020, 582(7811): 209-213.
- [35] Zheng Z B, Sun F S, Huang W C, et al. Phonon polaritons in twisted double-layers of hyperbolic van der Waals crystals[J]. Nano Letters, 2020, 20(7): 5301-5308.
- [36] Duan J H, Capote-Robayna N, Taboada-Gutierrez J, et al. Twisted nano-optics: manipulating light at the nanoscale with twisted phonon polaritonic slabs[J]. Nano Letters, 2020, 20(7): 5323-5329.
- [37] Duan J H, Álvarez-Pérez G, Voronin K V, et al. Enabling propagation of anisotropic polaritons along forbidden directions via a topological transition[J]. Science Advances, 2021, 7(14): eabf2690.
- [38] Zhang Q, Ou Q D, Hu G W, et al. Hybridized hyperbolic surface phonon polaritons at α -MoO₃ and polar dielectric interfaces[J]. Nano Letters, 2021, 21(7): 3112-3119.
- [39] Álvarez-Pérez G, González-Morán A, Capote-Robayna N, et al. Active tuning of highly anisotropic phonon polaritons in van der Waals crystal slabs by gated graphene[J]. ACS Photonics, 2022, 9(2): 383-390.
- [40] Zeng Y L, Ou Q D, Liu L, et al. Tailoring topological transitions of anisotropic polaritons by interface engineering in biaxial crystals [J]. Nano Letters, 2022, 22(10): 4260-4268.
- [41] Ruta F L, Kim B S Y, Sun Z Y, et al. Surface plasmons induce topological transition in graphene/ α -MoO₃ heterostructures[J]. Nature Communications, 2022, 13: 3719.
- [42] Hu H, Chen N, Teng H C, et al. Doping-driven topological polaritons in graphene/ α -MoO₃ heterostructures[J]. Nature Nanotechnology, 2022, 17(9): 940-946.

Advances in In-Plane Hyperbolic Phonon Polaritons in Natural Layered Metamaterials

Liu Lu¹, Wang Yupeng¹, Ma Yunxiu^{2*}, Li Guogang¹, Dai Zhigao^{1**}

¹*Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China;*

²*School of Physics and Mechanical and Electrical Engineering, Hubei University of Education, Wuhan 430205, Hubei, China*

Abstract

Significance Phonon polaritons (PhPs) can strongly confine the free-space light field deeply below the incidence wavelength. In comparison with the well-documented metallic plasmon polaritons, PhPs can achieve improved light confinements, significantly reduced optical losses, and much higher quality factors. These characteristics enable a wealth of potential applications, such as sensing, thermal management, and ultramicroscopy. Recently, hyperbolic PhPs in thin slabs of the van der Waals materials have been intensively investigated as they exhibit extreme field confinement and exotic ray-like propagation, with potential for hyperlensing and focusing of mid-infrared light at the nanoscale. However, hyperbolic PhPs exhibiting out-of-plane hyperbolic propagation limits the development of hyperbolic nano-optics compatible with on-chip optical devices. In this regard, hyperbolic PhPs with in-plane propagation have recently been demonstrated in artificial metasurfaces and in the natural van der Waals crystals α -V₂O₅ and α -MoO₃. Compared with the complex photolithography technology from artificial metasurfaces, the natural metamaterials have great prospects in planar configuration nanophotonic devices. Hence, this work reviewed the research progress of in-plane hyperbolic PhPs based on natural layered metamaterials in recent years.

Progress In this paper, firstly, the theory for hyperbolic PhPs is described. In the equation of dispersion and dielectric constant, it can be concluded that the hyperbolic propagation originates from the different dielectric constant. In addition, the angle between the edge orientation and the crystallographic direction significantly affects the optical response, and serves as a key tuning parameter in tailoring the polaritonic patterns. Secondly, the hyperbolic PhPs propagation characteristics including the focusing, tunability, and optical topological transformation, are discussed. These exotic properties pave the way for the nanophotonic device. Thirdly, we conclude and outlook the development of in-plane hyperbolic PhPs. With the ability of locally controlling light at the nanoscale, it can be expected that the in-plane hyperbolic PhPs have a broad prospect in nanophotonics.

Conclusions and Prospects In this work, we summarize the propagation characteristics of in-plane hyperbolic PhPs based on natural metamaterials. We demonstrate that the relationship between the dielectric constant and dispersion of in-plane hyperbolic PhPs and the angle between the edge orientation and the crystallographic direction are key parameters for achieving in-plane hyperbolic PhPs. The methods to realize reflection, diffraction, focusing, optical field enhancement, and optical topological transformation of in-plane hyperbolic PhPs are summarized. This work can promote the theory and technology development of PhPs in nanophotonics.

The research of in-plane hyperbolic PhPs based on natural metamaterials is still in its infancy. At present, the tunable propagation of in-plane hyperbolic PhPs has made some progress. Some optical devices such as focusing lenses, prisms, and gratings have been realized. However, it is still at the beginning stage of a single optical device function. More complex and multi-functional optical systems are required. In addition, the currently reported natural in-plane hyperbolic metamaterials are mainly α -V₂O₅ and α -MoO₃, in which the PhPs spectra are in the infrared band. The in-plane hyperbolic PhPs in other bands are needed. Therefore, more natural metamaterials need to be discovered to realize the application of multi-band in-plane hyperbolic PhPs and nanophotonics.

Key words materials; natural metamaterial; two-dimensional metamaterial; phonon polariton; hyperbolic material