

α -MoO₃/石墨烯异质叠层结构中的声子极化激元-等离极化激元杂化波导模式

孙凤升^{1,3,4}, 郑泽波¹, 黄悟朝¹, 许宁生^{1,2}, 王锡描^{1,3,4}, 王天武³, 陈焕君^{1*}, 邓少芝^{1**}¹中山大学光电材料与技术国家重点实验室, 广东省显示材料与技术重点实验室, 中山大学电子与信息工程学院, 广东 广州 510275;²复旦大学芯片与系统研究院, 上海 200433;³广东大湾区空天信息研究院, 广东 广州 510700;⁴深圳京鲁计算科学应用研究院, 广东 深圳 518131

摘要 在中红外至太赫兹的电磁场长波谱段, 二维范德瓦耳斯晶体石墨烯和 α -MoO₃ 能够分别支持等离极化激元和双曲声子极化激元, 实现对长波电磁场的纳米尺度聚焦和调控。不同类型极化激元之间的杂化可以进一步丰富极化激元物理特性, 为纳米尺度下的电磁场调控带来更多维度。为此开展了 α -MoO₃ 薄片和单层石墨烯异质叠层结构声子极化激元-等离极化激元杂化研究。在理论上通过求解二维光波导麦克斯韦波动方程, 分析了 α -MoO₃/石墨烯异质叠层结构中声子极化激元-等离极化激元杂化激元波导模式的传播特性, 计算了波导模式的色散关系, 揭示了 α -MoO₃/石墨烯异质叠层结构特有的电磁场传输机制。在实验上通过干法转移制备了 α -MoO₃/单层石墨烯异质叠层结构, 并采用散射式扫描近场光学显微镜对该异质结构的杂化极化激元特性进行了三维空间纳米光学成像表征, 验证了理论结果。研究结果为计算范德瓦耳斯二维晶体叠层结构的杂化极化激元特性提供了定量模型, 为研究二维晶体中不同类型的极化激元之间的相互作用及其机制提供了理论和实验参考。

关键词 材料; 声子极化激元; 等离极化激元; 杂化极化激元; 二维范德瓦耳斯晶体; 异质叠层结构; 散射式扫描近场光学显微镜

中图分类号 O731

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL221259

1 引言

极化激元是电磁波与物质中极化电荷(如电子、声子、激子、磁子等)耦合产生的电磁模式, 是一种半电磁波半物质的准粒子^[1]。典型的极化激元包括等离极化激元、声子极化激元、激子极化激元等。由于强烈的耦合作用, 电磁波色散受到了大的调制, 能量能够被压缩到纳米尺度空间内。因此, 极化激元在光电器件、量子信息器件、化学反应、生物传感等领域具有广泛的应用潜力。以石墨烯为代表的范德瓦耳斯二维原子晶体种类多样、结构独特, 蕴含着丰富而新奇的物理化学性质, 是一类具有广阔应用前景的新材料^[2-5]。特别是一些范德瓦耳斯原子晶体, 如石墨烯、氮化硼、氧化钼等, 在中远红外至太赫兹波段具有丰富的极化激元模式^[2-5], 能够将长波电磁场有效局域至其表面纳米尺度范围, 增强材料的电磁场响应, 从而为发展太赫兹与中远红外谱段的高性能探测材料与器件提供新方向。

目前, 国内外研究工作主要集中在以下几类范德瓦耳斯晶体中的极化激元特性: 单层石墨烯^[6-11]、黑磷^[12-13]、层状拓扑绝缘体^[14-15]、过渡族金属碲化物(WTe₂、PtTe₂等)^[16-17]中的表面等离极化激元(SPP), 六方氮化硼(h-BN)^[18-26]、过渡族金属氧化物(α -MoO₃、 α -V₂O₅)^[27-36]中的声子极化激元(PhP), 过渡族金属硫化物(MoS₂、MoSe₂等)中的激子极化激元^[37-40], 铜酸盐高温超导体中的 Cooper 对极化激元^[41-42], 以及 Cr₂、Ge₂、Te₆等层状材料中的磁子极化激元^[3]。其中, α -MoO₃ 为双轴正交半导体晶体, 其沿互相垂直的三个光轴方向的介电函数各不相同。特别是, 在 230~400 cm⁻¹ 太赫兹波段和 545~1010 cm⁻¹ 远红外波段, α -MoO₃ 晶体存在着若干剩余射线带(由纵向光学声子带与横向光学声子带所包围)^[27,32]。在这些剩余射线带内, α -MoO₃ 晶体具有天然的双曲 PhP, 在面内(*x-y*平面)可分别呈现双曲线型和椭圆线型的极化激元等频线^[28-29,31], 使 PhP 面内传输行为具有高度的各向异性。尤其是面内

收稿日期: 2022-09-21; 修回日期: 2022-11-05; 录用日期: 2022-11-09; 网络首发日期: 2022-11-21

基金项目 国家重点研发计划(2019YFA0210200, 2019YFA0210203)、国家自然科学基金(91963205, 11904420)、广东省自然科学基金(2020A1515011329)、教育部长江学者奖励计划青年项目

通信作者: *chenhj8@mail.sysu.edu.cn; **stdsz@mail.sysu.edu.cn

等频线为双曲线型的 PhP, 其具有大的动量(或波矢), 使得 α -MoO₃ 在二维平面内具有远高于 h-BN 等单轴晶体的光场局域、光学态密度、以及 PhP 寿命^[27], 从而为实现超薄、高效的平面纳米光子和光电器件提供新材料。

另一方面, 利用范德瓦耳斯二维晶体的异质和同质叠层堆垛来实现对材料电子和晶格结构的调控, 从而获得新奇电子学和光子学效应的研究, 获得了系列突破性进展^[43], 并已形成了新的研究范式和方向, 即扭转电子学(Twistronics)^[44]和扭转光学(Twistoptics)^[45-50]。例如, 最近的研究结果表明, 将石墨烯与 h-BN 进行堆叠, 可诱导 SPP 和 PhP 之间的杂化, 降低衬底对 SPP 的损耗, 从而使极化激元的寿命由 100 fs 提升至 500 fs^[51-55]; 将两块 α -MoO₃ 晶体纳米薄片进行扭转堆叠, 利用 α -MoO₃ 面内各向异性 PhP 特性, 可通过控制叠层之间的扭转角, 精确调控两层晶体之间的电磁耦合, 对 PhP 等频面的拓扑结构进行调控, 从而在纳米尺度下实现对远红外光场传播的调控^[56-60]; 而将 α -MoO₃ 晶体与其他面内极化激元为各向同性响应的晶体, 如 SiC、石墨烯等进行堆叠, 可通过极化激元杂化效应, 将原本为各向同性的极化激元重构为具有各向异性的杂化极化激元^[61-63]。尽管有若干鼓舞人心的进展, 但在对实验结果的理论理解和解释上, 这些研究通常还是将二维晶体近似为无厚度的无限大导电(如石墨烯和 α -MoO₃)或介电平面(如 h-BN)。这种简化方式对于石墨烯和只有几层的二维晶体是适用的, 但对于超过 10 层或者厚达上百纳米的纳米薄片, 这种简化会使理论计算结果与实验分析结果存在较大差距, 难以揭示其中极化激元的近场传输行为。该近场行为恰恰是理解范德瓦耳斯叠层结构中不同极化激元杂化机制的关键, 同时也是指导进一步设计和优化叠层结构, 以获得更好的光场局域和调控效果的前提。然而, 据我们所知, 目前尚缺乏一个完备且相对普适的理论分析框架, 用以对二维极化激元叠层结构中的波导模式的电磁场局域分布以及传输演化特性进行计算, 从而揭示叠层结构中极化激元的杂化物理机制。

本文从理论和实验上研究由 α -MoO₃ 薄片和单层石墨烯(α -MoO₃/Gr)构成的范德瓦耳斯异质叠层结构的极化激元特性。首先, 我们建立了范德瓦耳斯异质叠层结构的极化激元波导理论解析模型。具体地, 考虑叠层结构的有限厚度, 通过求解二维叠层光波导麦克斯韦波动方程, 分析了 α -MoO₃/Gr 异质叠层结构中声子极化激元-等离极化激元杂化波导模式的传播特性, 计算了波导模式的局域电磁场空间分布、色散关系和三维色散轮廓, 发现由于声子极化激元和等离极化激元的杂化作用, 可以将极化激元的等频面重构, 使得原本在 α -MoO₃ 面内无法传播声子极化激元的方向可以实现杂化极化激元的传输。接着, 采用有限元方法(FEM)^[24, 26, 64]对 α -MoO₃/Gr 异质叠层结构中极化

激元的传输特性及其局域电磁场空间分布进行了数值仿真, 并采用传输矩阵计算了叠层结构的反射谱, 发现 FEM 模拟的结果和传输矩阵计算的反射谱分别与解析波导理论模型的相关结果吻合得很好。在实验上, 通过干法转移制备了 α -MoO₃/Gr 异质叠层结构, 采用散射式扫描近场光学显微镜(s-SNOM)^[65-66]对该异质叠层结构中的极化激元进行了三维空间的纳米光学成像表征, 验证了解析波导理论模型的正确性。本文的研究结果为计算二维范德瓦耳斯晶体叠层结构的杂化极化激元模式提供了一个定量理论模型, 并为进一步研究二维晶体中不同类型极化激元之间的相互作用及其机制提供了重要的理论和实验参考。

2 异质叠层结构杂化极化激元的理论研究

2.1 解析理论模型

范德瓦耳斯 α -MoO₃ 是双轴正交晶体, 它在中远红外至太赫兹谱段支持双曲线型声子极化激元(HPhP)。 α -MoO₃ 双轴响应特性源于其晶格振动的各向异性, 由其介电函数主导, 可由洛伦兹模型描述为^[27]

$$\epsilon_j = \epsilon_j^\infty \left[1 + \frac{(\omega_{LO}^j)^2 - (\omega_{TO}^j)^2}{(\omega_{TO}^j)^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_j} \right], j = x, y, z, \quad (1)$$

式中: ϵ_j^∞ 为 α -MoO₃ 的高频介电常数; ω_{LO} 和 ω_{TO} 分别为 α -MoO₃ 的纵向和横向光学声子频率; Γ 为展宽因子, 由声子寿命决定。

在下述讨论中, 我们在直角坐标系中进行分析, 并将 [100]、[001]、[010] 晶向分别定义为 x 、 y 、 z 轴。在剩余射线带内, α -MoO₃ 沿 x 、 y 、 z 轴的介电函数的实部, 至少存在一个负值。具体地, 在中远红外波段 α -MoO₃ 存在三个剩余射线带(支撑材料, 图 S1), 分别为 545~851 cm⁻¹ (Band 1, $\epsilon_x > 0$, $\epsilon_y < 0$, $\epsilon_z < 0$)、820~972 cm⁻¹ (Band 2, $\epsilon_x < 0$, $\epsilon_y > 0$, $\epsilon_z > 0$) 以及 958~1010 cm⁻¹ (Band 3, $\epsilon_x > 0$, $\epsilon_y > 0$, $\epsilon_z < 0$)。研究表明, 在 Band 1 ($\epsilon_y < 0$) 和 Band 2 ($\epsilon_x < 0$) 谱段, α -MoO₃ 的 PhP 的等频线表现为面内双曲线型, 而 Band 3 ($\epsilon_z < 0$) 的 PhP 则呈现面内椭圆型的等频线^[27-29]。

单层石墨烯是一种零带隙范德瓦耳斯晶体, 它在中远红外至太赫兹谱段内可以支持 SPP^[6-11]。在电磁响应上, 石墨烯的 SPP 由其面电导率 σ 描述, 而 σ 由其电子的带内跃迁(σ_{intra})和带间跃迁(σ_{inter})两者共同贡献。当激励电磁场的频率较低(中远红外至太赫兹谱段), 可以只考虑石墨烯带内电子跃迁的贡献, 此时 σ 可用简化 Drude 模型进行描述^[67]:

$$\sigma = \frac{ie^2 E_F}{\pi \hbar^2 (\omega + i\tau^{-1})}, \quad (2)$$

式中: E_F 为费米能量; e 为电子电荷; τ 为电子寿命。

在 α -MoO₃/Gr 范德瓦耳斯异质叠层结构中, 石墨烯的电子集体振荡和 α -MoO₃ 的晶格振动可以通过电

磁相互作用彼此进行耦合,从而形成声子极化激元-等离极化激元杂化模式(HP³)。可以预见,这种耦合新产生的 HP³将同时具有石墨烯中 SPP 和 α -MoO₃ 中 PhP 的本征属性,并且其耦合作用又将赋予杂化后极化激元模式新的传播特性。下面我们将首先建立描述这种 HP³的理论解析模型,对 α -MoO₃/Gr 异质叠层结构中 HP³波导模式的传输特性进行分析,并通过数值仿真方式对理论结果进行验证。

如图 1(a)所示,异质叠层结构置于 SiO₂衬底上,整个系统的结构模型为衬底(无限大厚度)、单层石墨烯和 α -MoO₃薄片,其中 α -MoO₃薄片厚度为 d_1 、单层石墨烯厚度为 d_2 。坐标系原点设置在 α -MoO₃的上表面。在 x - y 平面内,相对于 x 轴沿 θ 角传播的极化激元波导模式的电场分布可以表示为 $\mathbf{E}(\mathbf{q}, z, t) =$

$$\frac{\epsilon_c k_z^{[1]} \sum_{j=1}^2 \sin \varphi_1 \sin \varphi_2 k_z^{[j]} \epsilon_t^{[3-j]} - \epsilon_t^{[1]} \alpha_c \sum_{j=1}^2 \cos \varphi_1 \sin \varphi_2 k_z^{[j]} \epsilon_t^{[3-j]}}{\epsilon_c k_z^{[1]} \sum_{j=1}^2 \cos \varphi_3 \sin \varphi_4 k_z^{[j]} \epsilon_t^{[3-j]} + \epsilon_t^{[1]} \alpha_c \sum_{j=1}^2 \sin \varphi_3 \sin \varphi_4 k_z^{[j]} \epsilon_t^{[3-j]}} = \frac{\epsilon_s k_z^{[2]} \cos(k_z^{[2]} d) + \epsilon_t^{[2]} \alpha_s \sin(k_z^{[2]} d)}{\epsilon_s k_z^{[2]} \sin(k_z^{[2]} d) - \epsilon_t^{[2]} \alpha_s \cos(k_z^{[2]} d)}, \quad (4)$$

式中: ϵ_c 和 ϵ_s 分别为空气层和衬底层的介电函数; α_c 和 α_s 分别为倏逝波的强度在空气层和衬底层中的衰减率; $d = d_1 + d_2$; $\varphi_1 = k_z^{[1]} d_1 + (\pi/2)^{-1}$; $\varphi_2 = k_z^{[2]} d_1 + (\pi/2)^{-1}$; $\varphi_3 = k_z^{[2]} d_1 + (\pi/2)^{-2-j}$; $\varphi_4 = k_z^{[2]} d_1 + (\pi/2)^{-2-j}$ 。

根据式(4),代入材料介电函数和结构参数,可计算出 HP³波的色散关系,并由结果[代入至支撑材料, Note S2, 式(S8)~式(S10)]得到其局域电磁场分布,从而获得 HP³完整的传输特性。

为了方便与实验结果比较,将 α -MoO₃/Gr 异质叠层结构中的 α -MoO₃薄片厚度设置为 $d_1 = 115$ nm, 单层石墨烯厚度设置为 $d_2 = 0.5$ nm, 石墨烯费米能级设为 0.3 eV。利用上述理论模型对该叠层结构的 HP³传输特性进行分析和讨论。 α -MoO₃和石墨烯的面内有效介电函数分别为 $\epsilon_t^{[1]} = \epsilon_x^{[1]} \cos^2 \theta + \epsilon_y^{[1]} \sin^2 \theta$ 和 $\epsilon_t^{[2]} = 2.5 + i\sigma(\omega)/(\epsilon_0 \omega d_g)$, 石墨烯的面外介电函数使用石墨介电常数进行计算^[53]。通过波导模式的色散关系式(4)可计算不同响应频率下单层石墨烯 SPP(定义为本征 SPP)、 α -MoO₃薄片 PhP(定义为本征 PhP)以及异质叠层结构中 HP³的色散关系、面内色散等频线和局域电场分布等极化激元物理特性曲线。图 1(b)给出了置于 SiO₂衬底上单层石墨烯的 SPP 色散关系曲线(白色实线)。由于石墨烯厚度只有 0.5 nm, 它只能支持最低阶 TM 波导模式(即 TM₀模)。随着激发光频率 ω 增加, 石墨烯中 SPP 传播常数(波矢的实部) q 增大, 表明其光场局域能力越来越强(SPP 的波长越来越小)。同时, 由于 SiO₂衬底在频率 $\omega = 806$ cm⁻¹ 处存在声子共振峰, 可以与 SPP 通过库仑相互作用产生耦合, 使得色散曲线发生弯折, 从而形成反常色散区。通过考察 SPP 在石墨烯中传播时的电磁场分布可知(支

$\mathbf{e}E(z) \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$, 其中 \mathbf{e} 是电场的单位矢量, \mathbf{q} 是平面内极化激元波矢量, 其实部 q 定义为传播常数。由此可以得出各介质层中的磁场所满足的麦克斯韦方程:

$$\frac{\partial^2 H_{y'}}{\partial z^2} + \left(k_0^2 \epsilon_t^{[j]} - \frac{\epsilon_t^{[j]}}{\epsilon_z^{[j]}} q^2 \right) H_{y'} = 0, \quad j = 0, 1, 2, 3, \quad (3)$$

式中: $\epsilon_t^{[j]}$ 是材料的有效面内介电函数, 需要进行坐标变化得到(支撑材料, Note S1); $\epsilon_z^{[j]}$ 是材料的面外介电函数; 参数 $k_0 = 2\pi/\lambda_0$ 是电磁波在真空中的波数。

极化激元波导模式主要约束于两层范德瓦耳斯晶体中并以倏逝波的形式延伸至空气层和 SiO₂衬底层。式(3)横磁(TM)模式的求解过程见支撑材料, Note S2。TM 模式的色散关系为

支撑材料, 图 S2), 电磁场严格约束在石墨烯表面, 同时以沿面外方向呈现指数衰减分布的倏逝波形式延伸至空气覆盖层和衬底层中, 展示了单层石墨烯对电磁场强的空间局域能力。

图 1(e)~图 1(g)展示了在 700 cm⁻¹、920 cm⁻¹ 和 990 cm⁻¹ 激发频率下石墨烯 SPP 的面内等频线(白色实线), 它们为半径不等的圆形曲线, 表明石墨烯 SPP 具有面内各向同性的传播特点, 这起源于石墨烯面电导率 σ 是各向同性特性[式(2)]。与石墨烯相反, α -MoO₃具有各向异性介电函数[式(1)], 其本征 PhP 具有各向异性传播特性。图 1(c)给出了置于 SiO₂衬底上、厚度为 115 nm 的 α -MoO₃薄片 PhP 波导模式色散关系曲线(白色实线), 极化激元传播方向分别为沿 [100](x 轴)和 [001](y 轴)方向。从图中可以看出, PhP 存在 I 型[对应介电函数实部 $\text{Re}(\epsilon_x) \cdot \text{Re}(\epsilon_y) < 0$ 和 $\text{Re}(\epsilon_z) > 0$]和 II 型[对应介电函数实部 $\text{Re}(\epsilon_x, \epsilon_y) > 0$ 和 $\text{Re}(\epsilon_z) < 0$]两种双曲线型色散行为。其中, I 型波导模式所处的剩余射线带 Band 1 和 Band 2 为正常色散区, 其群速度(定义为 $v_g = d\omega/dq$) $v_g > 0$; II 型波导模式所处的 Band 3 为反常色散区, 其群速度 $v_g < 0$ 。在 Band 1 和 Band 2 中, PhP 具有面内双曲线型色散等频线[图 1(h)和图 1(i), 白色实线], 波导模式的面内波矢量被局限于由 $\pi - \theta_c < \theta < \theta_c$ (Band 1) 和 $-\theta_c < \theta < \theta_c$ (Band 2) 两条渐近线(黑虚线)所限定的区域之中, 其中 θ_c 为传输临界角, 定义为 $q_c = \arctan\left(\sqrt{-\text{Re}[\epsilon_x(\omega)]/\text{Re}[\epsilon_y(\omega)]}\right)$ ^[35]。这使得在 Band 1 和 Band 2 中, PhP 波分别被禁止朝 [100] 和 [001] 方向传播[图 1(c)]。而对于 Band 3 中的 PhP 波导模式, 由于其面内色散等频面为椭圆型[图 1(j)], 因

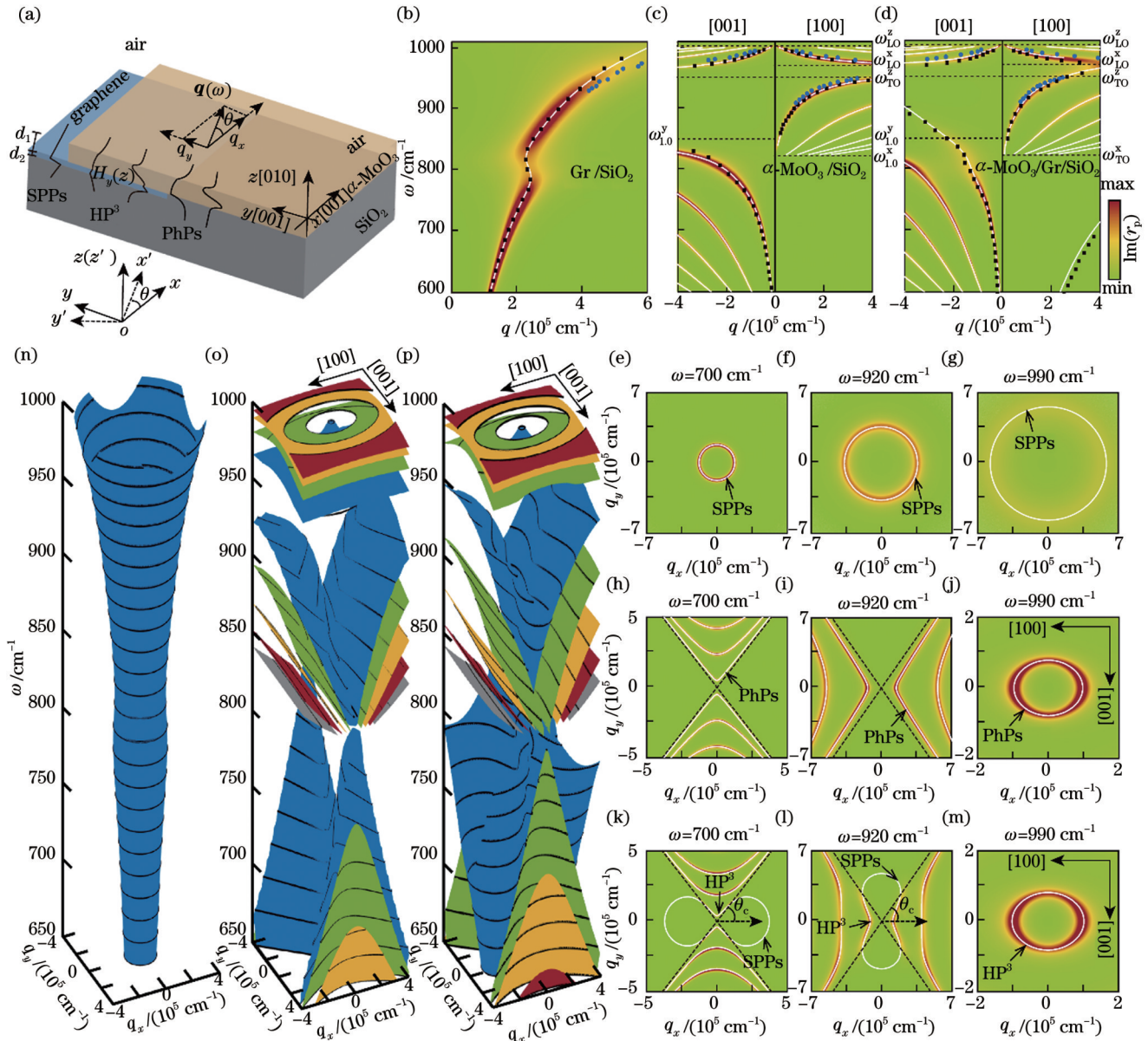


图1 二维波导中极化激元色散关系。(a) α - $\text{MoO}_3/\text{Gr}/\text{SiO}_2$ 波导结构示意图, 磁场分布 $H_y(z)$ 是理论模型解析结果, 左下角为坐标变换示意图。(b)~(d) 单层石墨烯结构、 α - MoO_3 薄片结构和 α - MoO_3/Gr 异质叠层结构中 SPP、PhP 和 HP^3 的色散关系, 蓝点对应近场光学显微实验数据, 黑色方块对应有有限元方法模拟计算数据。(e)~(m) 激发频率分别为 700 cm^{-1} 、 920 cm^{-1} 和 990 cm^{-1} 时, 单层石墨烯结构中 SPP 的面内等频线 [(e)~(g)], α - MoO_3 薄片中的 PhP 的面内等频线 [(h)~(j)] 和 α - MoO_3/Gr 异质叠层中 HP^3 的面内等频线 [(k)~(m)]。(n)~(p) 单层石墨烯、本征 α - MoO_3 和 α - MoO_3/Gr 异质叠层结构中极化激元的三维色散轮廓, 不同颜色代表不同阶数波导模式: TM_0 (蓝色)、 TM_1 (绿色)、 TM_2 (黄色)、 TM_3 (红色) 和 TM_4 (灰色)。(b)~(m) 中白线是由波导模型计算的结果。伪彩色图像表示多层结构的菲涅耳反射系数的虚部 $\text{Im}(r_p)$, 代表耦合效率。 α - MoO_3 薄片的厚度为 115 nm , 石墨烯的厚度为 0.5 nm , 石墨烯的费米能级 E_F 为 0.3 eV

Fig. 1 Dispersions of polaritons. (a) Schematic showing α - MoO_3/Gr waveguide model. Distributions of magnetic fields, $H_y(z)$, are analytical results from waveguide model. Rotation coordinate transform is given in left bottom. (b)~(d) Dispersion relations of SPPs (b), PhPs (c), and HP^3 (d) in monolayer graphene, pristine α - MoO_3 lamina, and α - MoO_3/Gr heterostructure, respectively. Blue dots indicate experimental data extracted from near-field optical measurements. Black squares are results obtained from finite element method numerical simulations. (e)~(m) In-plane dispersion contours of SPPs [(e)~(g)], PhPs [(h)~(j)], and HP^3 [(k)~(m)]. Excitation frequencies are 700 cm^{-1} [(e), (h), (k)], 920 cm^{-1} [(f), (i), (l)], and 990 cm^{-1} [(g), (j), (m)], respectively. Solid white lines shown in (b)~(m) are results calculated by waveguide model. Pseudo-colored images represent calculated imaginary part of complex reflectivity, $\text{Im}(r_p)$, of multilayered structures. Dashed lines shown in (h), (i), (k), and (l) are asymptotes of hyperbolic dispersion contours. (n)~(p) Frequency-dependent dispersion contours of polaritons in monolayer graphene (n), pristine α - MoO_3 lamina (o), and α - MoO_3/Gr heterostructure (p), respectively. Colors represent different order modes: TM_0 (blue), TM_1 (green), TM_2 (yellow), TM_3 (red), and TM_4 (gray). Thicknesses of α - MoO_3 lamina and monolayer graphene are 115 nm and 0.5 nm , respectively. Fermi energy of graphene is set as 0.3 eV

此两个方向均能传播 PhP 波[图 1(c)]。这些结果清楚地表明了 $\alpha\text{-MoO}_3$ 中 PhP 波导模式的高度面内各向异性传播行为^[29,31,68]。

另一方面,由于 $\alpha\text{-MoO}_3$ 薄片具有有限的厚度,可以在其色散关系曲线上观察到高阶的波导模式。与基阶模式相比,这些模式展现出更大的面内波矢量,从而可以允许更强的电磁场局域。与石墨烯 SPP 波导模式不同的是,PhP 波导模式的电磁场主要被限制在 $\alpha\text{-MoO}_3$ 薄片内部,并且以倏逝波形式呈指数衰减到空气覆盖层和 SiO_2 衬底层中(支撑材料,图 S3)。对于高阶 PhP 波导模式,电磁场在波导层中的零相位节点数也逐渐增加,表明其电磁场局域强度逐渐增强[支撑材料,图 S4(a)~图 S4(l)]。我们进一步通过沿频率 ω 轴堆叠极化激元的的面内等频线构建极化激元三维色散等能面 $\omega(q_x, q_y)$, 从而更直观地表达不同激发频率下极化激元色散行为。如图 1(n) 所示,石墨烯 SPP 波导色散等能面由一系列不同半径同心圆堆叠而成,而 $\alpha\text{-MoO}_3$ 薄片 PhP 波导色散等能面则由一系列高度非对称双曲线和椭圆线堆叠而成[图 1(o)]。

对比图 1(b) 和图 1(c) 的色散关系曲线可知,石墨烯中 SPP 和 $\alpha\text{-MoO}_3$ 中 PhP 工作在同一个频带内,且两者波矢在同等量级,因此,在空间上将 $\alpha\text{-MoO}_3$ 和单层石墨烯紧密堆叠形成异质叠层结构,可以诱导 SPP 和 PhP 之间的电磁耦合作用,形成杂化极化激元模式 HP^3 , 这种模式将表现出与本征 SPP 和 PhP 不同的物理特性。图 1(d) (白色实线) 展示了置于 SiO_2 衬底的 $\alpha\text{-MoO}_3/\text{Gr}$ 异质叠层结构中, HP^3 波导模式沿 $\alpha\text{-MoO}_3$ [100] 和 [001] 晶向传播的色散关系曲线。可以看出,在面内双曲线型响应频带 Band 1 和 Band 2 内,对于同一阶数模式,异质叠层结构中 HP^3 波矢 q 相较于 $\alpha\text{-MoO}_3$ 薄片结构中的 PhP 要小,而对于面内椭圆型响应频带 Band 3,异质叠层结构中 HP^3 的极化激元波矢 q 呈现增大的行为。值得注意的是,在 Band 1 和 Band 2 带内,原本征 PhP 不能传播的 [100] ([001]) 方向,在叠层结构中均可以允许 HP^3 模式的传播[图 1(d)]。为了更深入地讨论异质叠层结构中的杂化波导模式,需要对三个剩余射线带中极化激元波导模式的面内空间色散进行分析。图 1(k) 至图 1(m) 分别展示了激发光频率为 700 cm^{-1} (Band 1)、 920 cm^{-1} (Band 2) 和 990 cm^{-1} (Band 3) 时异质叠层结构中的面内等频线。从图中可见,PhP 和 SPP 的杂化主要发生在 PhP 允许的传播角度范围 ($\pi - \theta_c < \theta < \theta_c$, Band 1 和 $-\theta_c < \theta < \theta_c$, Band 2) [图 1(k) 和图 1(l)], 此时电磁场被约束在 $\alpha\text{-MoO}_3$ 和石墨烯两层材料中间,并同样以倏逝波形式延伸衰减至空气覆盖层和 SiO_2 衬底层中[图 1(a); 支撑材料,图 S4(m)、图 S4(n)、图 S4(p) 和图 S4(q)]; 在超出两条渐近线(黑虚线)所限定的区域时,叠层结构中的极化激元主要表现为石墨烯 SPP (因为在这些角度范围没有声子极化激元的传播)。此时,电磁场被约束在石

墨烯表面,同时以倏逝波形式延伸至 $\alpha\text{-MoO}_3$ 薄片、空气覆盖层和 SiO_2 衬底层中[支撑材料,图 S4(m)、图 S4(n)、图 S4(p) 和图 S4(q)]。该情形下,极化激元杂化机制主要表现为 $\alpha\text{-MoO}_3$ 薄片作为介电层对石墨烯 SPP 进行调制。

在面内色散为椭圆型的 Band 3 中[图 1(m)], PhP 和 SPP 可以在面内任意方向上传播,这使得它们之间的杂化在整个二维平面角度上均可以产生,此时石墨烯中的集体电子振荡和 $\alpha\text{-MoO}_3$ 薄片中的声子以及外界耦合进入的光子一同发生共振,彼此牵制,并以相同的波前在波导中传播。 HP^3 波导模式的电磁场被同时约束在 $\alpha\text{-MoO}_3$ 和石墨烯中,并以倏逝波形式衰减延伸至空气和 SiO_2 衬底中[支撑材料,图 S4(o) 和图 S4(r)]。上述三个频带内的极化激元杂化行为可以通过叠层结构的三维色散等能面更直观地呈现,如图 1(p) 所示,对比 $\alpha\text{-MoO}_3$ 本征 PhP 情形,叠层结构的波导色散等能面形状变得复杂,双曲色散线和椭圆色散线分别受到杂化作用调制并变形为一系列高度非对称且不规则的曲线。

2.2 数值模拟验证

为了验证上述解析模型结果的正确性,分别使用两种数值方法来对 $\alpha\text{-MoO}_3/\text{Gr}$ 异质叠层结构中的极化激元进行仿真。第一种方法是通过垂直于 $x\text{-}y$ 平面的电偶极子点源(沿 z 轴振荡)直接对置于 SiO_2 衬底上的单层石墨烯、 $\alpha\text{-MoO}_3$ 薄片以及叠层结构进行激发(支撑材料,图 S5),并对不同结构中电场 E_z 分量在二维平面上的空间分布进行提取,然后分析极化激元波的传输特性,并与相应的理论结果进行对比。具体计算中,将电偶极子与材料上表面的间距设为 50 nm 。对于单层石墨烯和 $\alpha\text{-MoO}_3$ 薄片, E_z 在位于材料上表面 5 nm 的二维平面进行提取,而对于异质叠层结构,由于底层石墨烯 SPP 衰减长度较小,无法穿透顶层 $\alpha\text{-MoO}_3$,为了更好地比较,我们在距离石墨烯上表面、深入 $\alpha\text{-MoO}_3$ 层 4 nm 处的二维平面上进行 E_z 提取。首先考察置于 SiO_2 衬底上的单层石墨烯和 $\alpha\text{-MoO}_3$ 薄片的极化激元特性(支撑材料,图 S6)。在不同激发光频率下 (700 cm^{-1} 、 920 cm^{-1} 和 990 cm^{-1}), 单层石墨烯中 SPP 的电场分布具有面内各向同性传输行为,其波前为同心圆形,并且随着频率 ω 的增加,表面等离极化激元的波长 λ_{SPP} (相邻波峰或波谷的间距)逐渐减小[(支撑材料,图 S6(a)~图 S6(c))。通过统计不同频率下的 $q = 2\pi/\lambda_{\text{SPP}}$ [图 1(b), 黑色方块], 可以发现数值模拟结果与解析结果相一致[图 1(b), 白色实线]。对于 $\alpha\text{-MoO}_3$ 薄片情形,在 Band 1 [700 cm^{-1} ; 支撑材料,图 S6(d)] 和 Band 2 [920 cm^{-1} ; 支撑材料,图 S6(e)] 内, PhP 的电场分布表现为双曲线型波前,在 Band 3 [990 cm^{-1} ; 支撑材料,图 S6(f)] 内则表现为椭圆形波前。通过统计不同激发光频率下分别沿 $\alpha\text{-MoO}_3$ [100] 和 [001] 晶向传播的 PhP 波长 λ_{PhP} 可以计算传播常数 q , 同样与解析结

果相一致[图 1(c), 黑色方块和白色实线]。

图 2(a)~图 2(c)给出了 $\alpha\text{-MoO}_3/\text{Gr}$ 异质叠层结构在不同激发频率下的面内电场分布图。对于 Band 1 和 Band 2 的面内双曲带, 在 $\alpha\text{-MoO}_3$ 薄片中的 PhP 是无法朝 x 轴和 y 轴方向传播的[支撑材料, 图 S6(d) 和图 S6(e)], 而在异质叠层结构中, 由于形成了杂化 HP³ 模式, 使得极化激元波可以沿着面内任意方向传播[图 2(a)和图 2(b)], 这源自于石墨烯 SPP 的面内各向同性特性。对于面内色散为椭圆型的 Band 3, 异质叠层结构中的极化激元波前与 $\alpha\text{-MoO}_3$ 薄片中的类似, 只是由于杂化作用, 使得波长变短[图 2(c)]。通过统计不同激发频率下异质叠层结构中 HP³ 波分别沿

[100]和[001]晶向的 λ_{HP^3} , 可以计算其传播常数 q , 并由此得到色散关系曲线, 同样与解析结果一致[图 1(d), 黑色方块和白色实线]。基于各种类型极化激元 E_z 的空间分布, 通过对其做二维傅里叶变换, 即可获得极化激元波导模式的面内等频面分布。结果表明, 单层石墨烯[支撑材料, 图 S7(a)~图 S7(c), 伪色图]、 $\alpha\text{-MoO}_3$ 薄片[支撑材料, 图 S7(d)~图 S7(f), 伪色图]以及 $\alpha\text{-MoO}_3/\text{Gr}$ 异质叠层等结构中的极化激元面内等频面轮廓[图 2(d)~图 2(f), 伪色图]均与解析计算的结果一致(图 2 中的白色实线; 支撑材料, 图 S7 中的白色实线), 表明了异质叠层结构杂化极化激元波导解析模型的正确性。

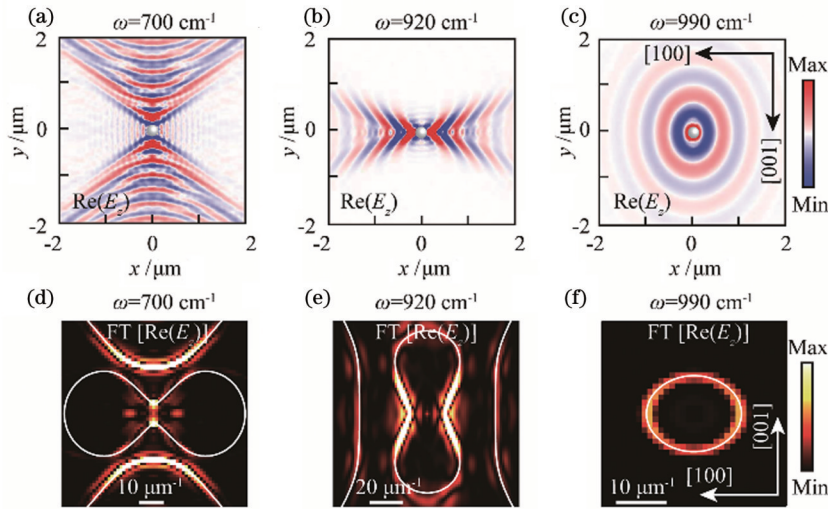


图 2 $\alpha\text{-MoO}_3/\text{Gr}$ 异质叠层结构中极化激元的有限元数值模拟结果。(a)~(c) 激发频率分别为 700 cm^{-1} (Band 1)、 920 cm^{-1} (Band 2) 和 990 cm^{-1} (Band 3) 时, 电偶极子激发出 HP³ 电场的 z 分量实部 $\text{Re}(E_z)$ 的分布。(d)~(f) 对应二维近场强度分布图(a)~(c) 的二维傅里叶变换。石墨烯的费米能级 E_F 为 0.3 eV

Fig. 2 Finite element method simulations of polaritons in $\alpha\text{-MoO}_3/\text{Gr}$ heterostructure. (a)–(c) Calculated real parts of z -component of electric field, $\text{Re}(E_z)$, excited by electric dipole, with excitation frequencies of 700 cm^{-1} (Band 1), 920 cm^{-1} (Band 2), and 990 cm^{-1} (Band 3), respectively. (d)–(f) Fourier transformations of (a)–(c). Fermi energy of graphene is set as 0.3 eV

进一步, 通过第二种数值方法对理论模型进行验证。具体地, 采用传输矩阵分别对单层石墨烯、 $\alpha\text{-MoO}_3$ 薄片以及 $\alpha\text{-MoO}_3/\text{Gr}$ 异质叠层结构的菲涅耳反射系数进行计算, 获得不同激发频率、不同入射角度下的反射谱(支撑材料, Note S2)。反射谱是复数, 其虚部代表电磁场耦合进入材料内部的效率, 也即激发极化激元的效率^[10, 20, 27]。固定入射角度, 改变激励电磁场的频率, 可以计算在某一面内传播方向上、不同频率 ω 激发下、具有不同面内传输常数 q 的菲涅耳反射谱虚部分布曲线 $\text{Im}[r_p(\omega, q)]$ 。该曲线通常由一系列峰位组成, 每个峰位代表了一种极化激元模式的激发。进一步再通过固定扫描入射角度(决定了面内传输方向)和激发频率 ω (决定了面内传输常数 q 的大小), 即可获得沿特定方向的极化激元色散关系曲线和面内等频线分布^[10, 20, 27], 具体的结果如图 1(b)~图 1(m) 中的伪色图所示。从图中可以清楚地看到, 对于三种结构, 极化激元色散关系曲线和二维等频线分布均与解析计

算结果一致。

3 异质叠层结构杂化极化激元的纳米光学成像实验观测

接下来通过纳米光学成像技术对 $\alpha\text{-MoO}_3/\text{Gr}$ 异质叠层结构中极化激元的传播特性进行实验观测, 并与上述解析理论计算和数值模拟结果进行比较。在进行光学实验之前, 需要先通过定位转移方法在 SiO_2 衬底上制备 $\alpha\text{-MoO}_3/\text{Gr}$ 异质叠层结构样品(支撑材料, Note S3 和图 S8), 其中单层石墨烯由化学气相沉积方法生长获得(南京先丰纳米材料科技有限公司), $\alpha\text{-MoO}_3$ 薄片采用物理气相沉积法生长获得^[69], 厚度为 115 nm 。纳米光学成像采用散射式扫描近场显微镜(s-SNOM, NeasNOM, 德国 Neaspec GmbH)进行测试(详细测试原理请见支撑材料, Note S4 和图 S9)。在具体实验中, 将某一特定频率的中红外激光聚焦到 s-SNOM 的金属针尖端对样品的极化激元波进行激

发,这些波会与样品边缘反射的极化激元波发生干涉,产生周期为极化激元波长一半($\lambda_p/2$)^[10,20,27]的明暗相间干涉条纹。通过测量相邻亮纹的间距即可获得极化激元的波长以及传输常数 $q=2\pi/\lambda_p$ 。通过扫描激励光的频率,可以测量得到沿某一方向传播的极化激元色散关系曲线。

具体地,分别采用不同频率的中红外光对置于 SiO_2 衬底上的样品进行测试。根据 $\alpha\text{-MoO}_3$ 覆盖石墨烯的区域的不同,所制备的样品上存在三个区域:本征石墨烯区域、本征 $\alpha\text{-MoO}_3$ 区域以及异质叠层结构区域。在每一次成像实验中,同时对这三个区域进行纳米光学成像测试,从而可以比较它们的极化激元波特性。单层石墨烯[支撑材料,图 S10(a)~图 S10(c)]和 $\alpha\text{-MoO}_3$ 薄片[图 3(a)~图 3(d)]样品的边界附近均测量得到平行于边界的明暗相间条纹,分别起源于 SPP

波和 PhP 波的干涉。由于存在损耗,这些条纹的振荡强度随着远离边界呈现出逐渐衰减的趋势[图 3(e)~图 3(h)中的实线;支撑材料,图 S10(d)]。值得注意的是,对于面内双曲线型的 Band 2(920 cm^{-1} 和 936 cm^{-1}),本征 $\alpha\text{-MoO}_3$ 样品只能在沿[100]晶向观察到干涉条纹,而沿[001]晶向则没有干涉条纹存在[图 3(a)和图 3(b)];而对于面内椭圆带 Band 3(990 cm^{-1} 和 995 cm^{-1}),沿两个方向均可观察到干涉条纹,但它们的相邻亮条纹之间间距是不同的[图 3(c)和图 3(d)]。这些行为与我们之前的报道一致^[27],明确呈现出 $\alpha\text{-MoO}_3$ 的 PhP 波的面内高度各向异性传播特点。通过对上述各种干涉条纹相邻亮纹间距的测量,可以得到单层石墨烯和 $\alpha\text{-MoO}_3$ 薄片的极化激元色散关系曲线[图 1(b)和图 1(c),蓝点],它们与解析波导模型计算结果是一致的[图 1(b)和图 1(c),白色实线]。

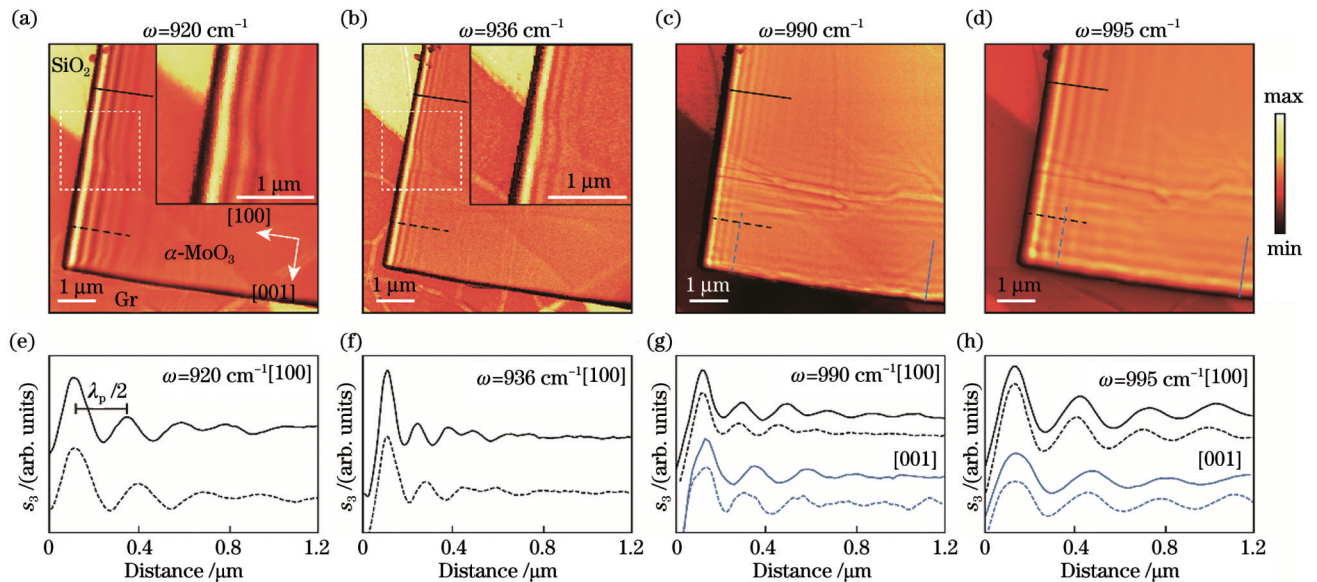


图 3 极化激元的纳米光学成像图。(a)~(d)激发频率分别为 920 cm^{-1} (Band 2)、 936 cm^{-1} (Band 2)、 990 cm^{-1} (Band 3)和 995 cm^{-1} (Band 3)时, $\alpha\text{-MoO}_3/\text{Gr}$ 异质叠层结构的近场光强分布图。(a)和(b)中的插图是对应白色虚线框部分的放大图像。(e)~(h) $\alpha\text{-MoO}_3/\text{Gr}$ 异质叠层结构(虚线)和 $\alpha\text{-MoO}_3$ (实线)近场光学干涉条纹线扫描曲线,其中扫描方向分别沿(a)~(d)中的[100](黑线)和[001](蓝线)晶向

Fig. 3 Nano-optical imaging of polaritons. (a)–(d) Near-field optical intensity distributions of $\alpha\text{-MoO}_3/\text{Gr}$ heterostructure, with excitation frequencies of 920 cm^{-1} (Band 2), 936 cm^{-1} (Band 2), 990 cm^{-1} (Band 3), and 995 cm^{-1} (Band 3), respectively. Insets in (a) and (b) are enlarged images of regions marked with white dashed lines. (e)–(h) Near-field optical interference fringes of $\alpha\text{-MoO}_3/\text{Gr}$ heterostructure (dashed lines) and pristine $\alpha\text{-MoO}_3$ (solid lines). Fringes are obtained along [100] (black line) and [001] (blue line) crystalline directions in (a)–(d)

在 $\alpha\text{-MoO}_3/\text{Gr}$ 异质叠层结构中,由于存在极化激元的杂化作用,导致干涉条纹分布较本征 $\alpha\text{-MoO}_3$ 情形发生变化。具体地,在 Band 2 频率范围,沿 $\alpha\text{-MoO}_3$ 的[100]晶向传播的 HP^3 波长大于本征 $\alpha\text{-MoO}_3$ 中的 PhP 波长[图 3(a)和图 3(b)中的插图,图 3(e)和图 3(f)],而在 Band 3 频率范围, HP^3 波长则小于本征 $\alpha\text{-MoO}_3$ 中的 PhP 波长[(图 3(c)、图 3(d)、图 3(g)和图 3(h))].该结果在定性和定量上均与解析计算一致[图 2(d),蓝点和白色实线],从实验上验证了叠层波导模型的正

确性。需要指出的是,根据前文的理论计算和数值模拟分析可知,在 Band 2 频率范围,异质叠层结构可以支持沿 $\alpha\text{-MoO}_3$ [001]晶向传播的 HP^3 波导模式,然而在实验中并没有观察到相应的干涉条纹。我们认为这主要是因为异质叠层结构中,SPP 电磁场被限制在底层的石墨烯表面,其与 PhP 杂化之后形成的倏逝波同样分布在石墨烯表面附近,导致穿透到 $\alpha\text{-MoO}_3$ 与空气界面处的场强很弱,从而无法被 s-SNOM 探针检测到。此外,原则上在 Band 1 频率范围也应该能够在

叠层结构中观察到与 HP^3 相关的干涉条纹,但由于该频率范围已经超出了实验使用的 s-SNOM 系统中激光器工作频率范围,因此未能在 Band 1 频段对样品进行实验测量。

下面我们讨论与范德瓦耳斯晶体 $\alpha\text{-MoO}_3/\text{Gr}$ 异质叠层结构物性密切相关的重要参数,即样品中 $\alpha\text{-MoO}_3$ 的厚度 d_1 和单层石墨烯的费米能级 E_F 对异质叠层结构中 HP^3 波导模式传输特性的影响。为此,首先通过式(4)分别计算了在激发频率为 936 cm^{-1} (Band 2)、单层石墨烯的费米能级 $E_F=0.3\text{ eV}$ 时,不同厚度 $\alpha\text{-MoO}_3$ 薄片及其 $\alpha\text{-MoO}_3/\text{Gr}$ 异质叠层结构的极化激元传播常数 q [图 4(a)和图 4(b)]。结果表明,对于沿 $[100]$ 晶向传播的极化激元波,本征 $\alpha\text{-MoO}_3$ 和异质叠层结构中的 q 随着 $\alpha\text{-MoO}_3$ 厚度的增加而减小。这表明 $\alpha\text{-MoO}_3$ 的厚度越小,极化激元的电磁场局域能力越强。当 $\alpha\text{-MoO}_3$ 厚度为 0 时, HP^3 退化成为单层

石墨烯的 SPP 波,而随着 $\alpha\text{-MoO}_3$ 厚度的增大,杂化效应开始起作用,极化激元逐步由 SPP 转变为 HP^3 。随着 $\alpha\text{-MoO}_3$ 厚度的继续增加,该杂化模式的传播特性不断接近本征 $\alpha\text{-MoO}_3$ 结构中 PhP 波的传播特性 [图 4(b)],这是因为 PhP 在杂化激元模式中的权重随 $\alpha\text{-MoO}_3$ 厚度的增加将逐渐占据主导地位。另外,通过式(4)还分别计算了在激发频率为 936 cm^{-1} (Band 2)下、 $\alpha\text{-MoO}_3$ 薄片厚度为 115 nm 时,不同单层石墨烯的费米能级 E_F 对应的 $\alpha\text{-MoO}_3/\text{Gr}$ 异质叠层结构的极化激元传播常数 q (支撑材料,图 S11)。结果表明,对于沿面内任意方向传播的极化激元波,异质叠层结构中的 q 随着石墨烯费米能级 E_F 的增加而减小。这表明石墨烯的费米能级 E_F 越小,极化激元的电磁场局域能力越强。另外,随着费米能级的增加,色散等能面逐步地从开口的面内双曲线转变为封闭的椭圆线,这与近期的实验结果是一致的^[63]。

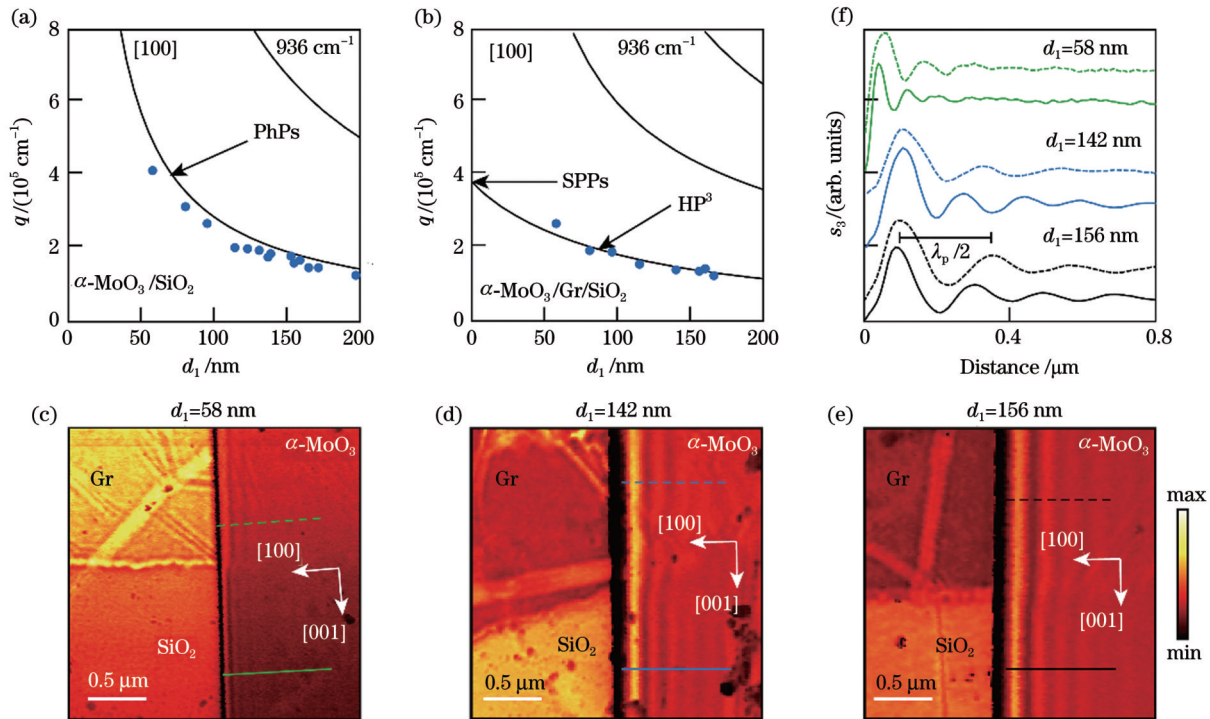


图 4 $\alpha\text{-MoO}_3$ 厚度对 $\alpha\text{-MoO}_3/\text{Gr}$ 异质叠层结构中极化激元的影响。(a), (b) 激发频率为 936 cm^{-1} (Band 2) 时,沿着 $\alpha\text{-MoO}_3$ $[100]$ 晶向传播的 PhP 和 HP^3 传播常数与 $\alpha\text{-MoO}_3$ 厚度的依赖关系,实线是由波导模型计算的结果,蓝点表示从 s-SNOM 提取的实验数据;(c)~(e) 激发频率为 936 cm^{-1} (Band 2) 时, $\alpha\text{-MoO}_3$ 厚度分别为 58 nm 、 142 nm 和 156 nm 的 $\alpha\text{-MoO}_3/\text{Gr}$ 异质叠层结构的近场光强分布图;(f) $\alpha\text{-MoO}_3/\text{Gr}$ 异质叠层结构(虚线)和 $\alpha\text{-MoO}_3$ (实线)近场光学干涉条纹线扫描曲线,其中扫描方向沿着(c)~(e)中 $\alpha\text{-MoO}_3$ 的 $[100]$ 晶向。理论计算中石墨烯的费米能级 E_F 为 0.3 eV

Fig. 4 Influence of $\alpha\text{-MoO}_3$ thickness on polaritons in $\alpha\text{-MoO}_3/\text{Gr}$ heterostructures. (a), (b) Dependence of propagation constants of PhPs and HP^3 on thickness of $\alpha\text{-MoO}_3$ lamina. Excitation frequency is 936 cm^{-1} (Band 2). Solid lines are calculated using analytical waveguide model, and blue dots indicate experimental data extracted from s-SNOM. (c)~(e) Near-field optical images of heterostructures composed of $\alpha\text{-MoO}_3$ lamina with different thicknesses of 58 nm , 142 nm , and 156 nm , respectively. Excitation frequency is 936 cm^{-1} (Band 2). (f) Interference fringes of polaritons in $\alpha\text{-MoO}_3/\text{Gr}$ heterostructure (dashed lines) and pristine $\alpha\text{-MoO}_3$ lamina (solid lines). Fringes are investigated along $[100]$ crystalline direction of $\alpha\text{-MoO}_3$ as indicated in (c)~(e). Fermi energy of graphene is set as 0.3 eV in theoretical calculations

上述极化激元传播常数 q 随 $\alpha\text{-MoO}_3$ 薄片厚度的变化规律可以进一步采用纳米光学成像进行实验

证。具体地,采用厚度分别为 58 nm 、 142 nm 和 156 nm 的 $\alpha\text{-MoO}_3$ 薄片制备了异质叠层结构,并通过 s-SNOM

对它们进行实空间的纳米光学成像。图 4(c)~图 4(e) 分别展示了不同的异质叠层结构样品在激发光频率为 936 cm^{-1} (Band 2) 时的近场光学图像, 从中可以根据极化激元波的干涉条纹[图 4(f)]提取对应的传播常数 q , 由此分析 q 随 $\alpha\text{-MoO}_3$ 薄片厚度 d_1 的演化规律。从图 4(a) 和图 4(b) 的蓝色点可以看出, 实验结果与解析模型的计算结果匹配。

4 结 论

本文主要研究了范德瓦耳斯 $\alpha\text{-MoO}_3/\text{Gr}$ 异质叠层结构中的声子极化激元-等离极化激元杂化激元波导模式的传播演化特性。通过建立叠层波导解析理论模型, 对极化激元杂化模式的色散和电磁场三维空间局域分布进行了定量计算, 获得了 $\alpha\text{-MoO}_3/\text{Gr}$ 异质叠层结构中极化激元的传输演化规律。理论结果与电磁场数值模拟结果一致。在此基础上, 通过纳米光学成像技术对 $\alpha\text{-MoO}_3/\text{Gr}$ 异质叠层结构中杂化激元波导模式的干涉场分布进行了实验表征, 验证了相应的理论结果。进一步, 我们研究了叠层结构中杂化激元模式随 $\alpha\text{-MoO}_3$ 薄片厚度的演化规律。结果表明: $\alpha\text{-MoO}_3$ 的厚度越大, 该杂化波导模式的传播特性越趋向于单片 $\alpha\text{-MoO}_3$ 中 PhP 传播特性; $\alpha\text{-MoO}_3$ 的厚度越小, 杂化波导模式越倾向于回归到单层石墨烯中的 SPP。本文的研究结果为计算范德瓦耳斯二维晶体叠层结构的杂化极化激元波导特性提供了一个定量模型, 为进一步研究二维晶体中不同类型极化激元之间的相互作用及其机制提供了重要的理论和实验参考。

备注: 本文针对较多内容有支撑材料。支撑材料请见期刊官网, 网址 https://www.opticsjournal.net/richHtml/zgig/2023/50/1/0113013/SupplementalData/0113013_1.pdf

参 考 文 献

- [1] Huang K. Lattice vibrations and optical waves in ionic crystals[J]. *Nature*, 1951, 167(4254): 779-780.
- [2] Xia F N, Wang H, Xiao D, et al. Two-dimensional material nanophotonics[J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(12): 899-907.
- [3] Basov D N, Fogler M M, Garcia de Abajo F J. Polaritons in van der Waals materials[J]. *Science*, 2016, 354(6309): aag1992.
- [4] Low T, Chaves A, Caldwell J D, et al. Polaritons in layered two-dimensional materials[J]. *Nature Materials*, 2017, 16(2): 182-194.
- [5] Menabde S G, Heiden J T, Cox J D, et al. Image polaritons in van der Waals crystals[J]. *Nanophotonics*, 2022, 11(11): 2433-2452.
- [6] Wunsch B, Stauber T, Sols F, et al. Dynamical polarization of graphene at finite doping[J]. *New Journal of Physics*, 2006, 8(12): 318.
- [7] Chen J N, Badioli M, Alonso-González P, et al. Optical nano-imaging of gate-tunable graphene plasmons[J]. *Nature*, 2012, 487(7405): 77-81.
- [8] Fei Z, Rodin A S, Andreev G O, et al. Gate-tuning of graphene

- plasmons revealed by infrared nano-imaging[J]. *Nature*, 2012, 487(7405): 82-85.
- [9] Gerber J A, Berweger S, O'Callahan B T, et al. Phase-resolved surface plasmon interferometry of graphene[J]. *Physical Review Letters*, 2014, 113(5): 055502.
- [10] Fei Z, Andreev G O, Bao W Z, et al. Infrared nanoscopy of Dirac plasmons at the graphene-SiO₂ interface[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(11): 4701-4705.
- [11] Zheng Z B, Li J T, Ma T, et al. Tailoring of electromagnetic field localizations by two-dimensional graphene nanostructures[J]. *Light: Science & Applications*, 2017, 6(10): e17057.
- [12] Low T, Roldán R, Wang H, et al. Plasmons and screening in monolayer and multilayer black phosphorus[J]. *Physical Review Letters*, 2014, 113(10): 106802.
- [13] van Veen E, Nemilentsau A, Kumar A, et al. Tuning two-dimensional hyperbolic plasmons in black phosphorus[J]. *Physical Review Applied*, 2019, 12: 014011.
- [14] Politano A, Silkin V M, Nechaev I A, et al. Interplay of surface and Dirac plasmons in topological insulators: the case of Bi₂Se₃[J]. *Physical Review Letters*, 2015, 115(21): 216802.
- [15] Kogar A, Vig S, Thaler A, et al. Surface collective modes in the topological insulators Bi₂Se₃ and Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_{3-x}Se_x[J]. *Physical Review Letters*, 2015, 115(25): 257402.
- [16] Wang C, Sun Y Y, Huang S Y, et al. Tunable plasmons in large-area WTe₂ thin films[J]. *Physical Review Applied*, 2021, 15(1): 014010.
- [17] Politano A, Chiarello G, Ghosh B, et al. 3D Dirac plasmons in the type-II Dirac semimetal PtTe₂[J]. *Physical Review Letters*, 2018, 121(8): 086804.
- [18] Caldwell J D, Kretinin A V, Chen Y G, et al. Sub-diffractive, volume-confined polaritons in the natural hyperbolic material: hexagonal boron nitride[J]. *Nature Communication*, 2014, 5: 5221.
- [19] Li P N, Lewin M, Kretinin A V, et al. Hyperbolic phonon-polaritons in boron nitride for near-field optical imaging and focusing[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7507.
- [20] Dai S, 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.
- [21] Li P, Dolado I, Alfaro-Mozaz F J, et al. Optical nanoimaging of hyperbolic surface polaritons at the edges of van der Waals materials[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(1): 228-235.
- [22] Duan J, Chen R, Li J, et al. Launching phonon polaritons by natural boron nitride wrinkles with modifiable dispersion by dielectric environments[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(38): 1702494.
- [23] Dubrovkin A M, Qiang B, Krishnamoorthy H N S, et al. Ultra-confined surface phonon polaritons in molecular layers of van der Waals dielectrics[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 1762.
- [24] Dai S Y, Quan J M, Hu G W, et al. Hyperbolic phonon polaritons in suspended hexagonal boron nitride[J]. *Nano Letters*, 2019, 19(2): 1009-1014.
- [25] Fali A, White S T, Folland T G, et al. Refractive index-based control of hyperbolic phonon-polariton propagation[J]. *Nano Letters*, 2019, 19(11): 7725-7734.
- [26] Giles A J, Dai S Y, Vurgafman I, et al. Ultralow-loss polaritons in isotopically pure boron nitride[J]. *Nature Materials*, 2018, 17(2): 134-139.
- [27] 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): 1705318.
- [28] 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.
- [29] 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.

- [30] Álvarez-Pérez G, Folland T G, Errea I, et al. Infrared permittivity of the biaxial van der Waals semiconductor α -MoO₃ from near- and far-field correlative studies[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(29): 1908176.
- [31] Sun F S, Huang W C, Zheng Z B, et al. Polariton waveguide modes in two-dimensional van der Waals crystals: an analytical model and correlative nano-imaging[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(9): 4845-4854.
- [32] de Oliveira T V A G, Nörenberg T, Álvarez-Pérez G, et al. Nanoscale-confined terahertz polaritons in a van der Waals crystal [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(2): 2005777.
- [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] 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.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] Fei Z, Scott M E, Gosztoła D J, et al. Nano-optical imaging of WSe₂ waveguide modes revealing light-exciton interactions[J]. *Physical Review B*, 2016, 94(8): 081402.
- [38] Chen Y J, Cain J D, Stanev T K, et al. Valley-polarized exciton-polaritons in a monolayer semiconductor[J]. *Nature Photonics*, 2017, 11(7): 431-435.
- [39] Hu F, Luan Y, Scott M E, et al. Imaging exciton-polariton transport in MoSe₂ waveguides[J]. *Nature Photonics*, 2017, 11(6): 356-360.
- [40] Hu D B, Yang X X, Li C, et al. Probing optical anisotropy of nanometer-thin van der Waals microcrystals by near-field imaging [J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 1471.
- [41] Dunmore F J, Liu D Z, Drew H D, et al. Observation of below-gap plasmon excitations in superconducting YBa₂Cu₃O₇ films[J]. *Physical Review B*, 1995, 52(2): R731-R734.
- [42] Stinson H T, Wu J S, Jiang B Y, et al. Infrared nanospectroscopy and imaging of collective superfluid excitations in anisotropic superconductors[J]. *Physical Review B*, 2014, 90(1): 014502.
- [43] Tran K, Moody G, Wu F C, et al. Evidence for moiré excitons in van der Waals heterostructures[J]. *Nature*, 2019, 567(7746): 71-75.
- [44] Carr S, Massatt D, Fang S A, et al. Twistronics: manipulating the electronic properties of two-dimensional layered structures through their twist angle[J]. *Physical Review B*, 2017, 95(7): 075420.
- [45] Alnasser K, Kamau S, Hurley N, et al. Resonance modes in moiré photonic patterns for twistoptics[J]. *OSA Continuum*, 2021, 4(4): 1339-1347.
- [46] Cao Y, Fatemi V, Demir A, et al. Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices[J]. *Nature*, 2018, 556(7699): 80-84.
- [47] Jiang L L, Shi Z W, Zeng B, et al. Soliton-dependent plasmon reflection at bilayer graphene domain walls[J]. *Nature Materials*, 2016, 15(8): 840-844.
- [48] Hu F, Das S R, Luan Y, et al. Real-space imaging of the tailored plasmons in twisted bilayer graphene[J]. *Physical Review Letters*, 2017, 119(24): 247402.
- [49] Sunku S S, Ni G X, Jiang B Y, et al. Photonic crystals for nano-light in moiré graphene superlattices[J]. *Science*, 2018, 362(6419): 1153-1156.
- [50] Zheng J L, Dai Z G, Hu G W, et al. Twisted van der Waals materials for photonics[J]. *Chinese Optics*, 2021, 14(4): 812-822.
- [51] Dai S, Ma Q, Liu M K, et al. Graphene on hexagonal boron nitride as a tunable hyperbolic metamaterial[J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(8): 682-686.
- [52] Woessner A, Lundeberg M B, Gao Y D, et al. Highly confined low-loss plasmons in graphene-boron nitride heterostructures[J]. *Nature Materials*, 2015, 14(4): 421-425.
- [53] Kumar A, Low T, Fung K H, et al. Tunable light-matter interaction and the role of hyperbolicity in graphene-hBN system [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(5): 3172-3180.
- [54] Yang X X, Zhai F, Hu H, et al. Far-field spectroscopy and near-field optical imaging of coupled plasmon-phonon polaritons in 2D van der Waals heterostructures[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(15): 2931-2938.
- [55] Qu S, Liu H X, Dong L, et al. Graphene-hexagonal boron nitride heterostructure as a tunable phonon-plasmon coupling system[J]. *Crystals*, 2017, 7(2): 49.
- [56] Duan J H, Capote-Robayna N, Taboada-Gutiérrez J, et al. Twisted nano-optics: manipulating light at the nanoscale with twisted phonon polaritonic slabs[J]. *Nano Letters*, 2020, 20(7): 5323-5329.
- [57] 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.
- [58] 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.
- [59] Chen M Y, Lin X, Dinh T H, et al. Configurable phonon polaritons in twisted α -MoO₃[J]. *Nature Materials*, 2020, 19(12): 1307-1311.
- [60] Passler N C, Carini G, Chigrin D N, et al. Layer-resolved resonance intensity of evanescent polariton modes in anisotropic multilayers[EB/OL].(2022-09-02) [2022-06-08]. <https://arxiv.org/abs/2209.00877>.
- [61] 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.
- [62] 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.
- [63] 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.
- [64] 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.
- [65] Hillenbrand R, Taubner T, Keilmann F. Phonon-enhanced light-matter interaction at the nanometre scale[J]. *Nature*, 2002, 418(6894): 159-162.
- [66] Hillenbrand R, Keilmann F. Material-specific mapping of metal/semiconductor/dielectric nanosystems at 10 nm resolution by backscattering near-field optical microscopy[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80(1): 25-27.
- [67] Gao W L, Shu J, Qiu C Y, et al. Excitation of plasmonic waves in graphene by guided-mode resonances[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(9): 7806-7813.
- [68] Sun F. Theoretical and experimental studies on optical propagation characteristics of the polariton waveguide modes in two-dimensional materials[D]. Guangzhou: Sun Yat-sen University, 2012: 70-89.
- [69] Wang Y, Du X, Wang J M, et al. Growth of large-scale, large-size, few-layered α -MoO₃ on SiO₂ and its photoresponse mechanism[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(6): 5543-5549.

Hybridized Phonon-Plasmon Polariton Waveguide Modes in Stacked α -MoO₃/Graphene van der Waals Heterostructure

Sun Fengsheng^{1,3,4}, Zheng Zebo¹, Huang Wuchao¹, Xu Ningsheng^{1,2}, Wang Ximiao^{1,3,4}, Wang Tianwu³, Chen Huanjun^{1*}, Deng Shaozhi^{1**}

¹State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, Guangdong Province Key Laboratory of Display Material and Technology, School of Electronics and Information Technology, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, Guangdong, China;

²Frontier Institute of Chip and System, Fudan University, Shanghai 200433, China;

³GBA Branch of Aerospace Information Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510700, Guangdong, China;

⁴Shenzhen JL Computational Science and Applied Research Institute, Shenzhen 518131, Guangdong, China

Abstract

Objective Two-dimensional (2D) van der Waals (vdW) crystals like graphene and α -MoO₃ can support polaritons in the spectral range from terahertz to mid-/far-infrared regime, enabling nanoscale confining, focusing, and controlling of the electromagnetic fields. The hybridization between different polaritons can further enrich the properties of polaritons and bring more degrees of freedom for the regulation of electromagnetic fields at the nanoscale. In this paper, we studied the hybridization of plasmon polaritons and phonon polaritons in a heterostructure composed of an α -MoO₃ vdW thin lamina stacking onto a monolayer graphene. An analytical waveguide model was developed to calculate the polariton propagation characteristics in the vdW heterostructure. The dispersion contours, dispersion relations, and localized electromagnetic field distributions of the hybridized polariton waveguide modes were derived. The theoretical results were then verified by real-space optical nano-imaging and numerical simulations. Our study can provide a quantitative model for the calculation of the hybridized polariton waveguide modes in vdW heterostructures, which can help further exploring the interactions between different types of polaritons in 2D vdW crystals.

Methods In our theoretical model, the vdW heterostructure is treated as a 2D infinite waveguide supported onto SiO₂ substrate, which consists of a monolayer graphene of 0.5-nm thickness and an α -MoO₃ lamina of 115-nm thickness (Fig. 1). The dielectric functions of the graphene and α -MoO₃ are described using the Drude model and Lorentz model, respectively. Because in α -MoO₃ the polaritons can approximately be treated as transverse magnetic (TM) mode, the electromagnetic modes and the associated dispersion relations of the heterostructure can then be obtained by solving the Maxwell's equations upon the continuities of the electric and magnetic fields at interfaces. Monolayer graphene was grown by the chemical vapor deposition (CVD) method. Microfabrication technique combining electron beam lithography (EBL) and reactive ion etching (RIE) was employed to pattern the graphene into microstructures. The vdW α -MoO₃ laminas were grown using a physical vapor deposition method. Dry transfer method was utilized to prepare the α -MoO₃/graphene (α -MoO₃/Gr) heterostructures, where the monolayer graphene microstructures were covered with α -MoO₃ laminas of different thicknesses. Real-space nano-imaging was conducted using a scattering-type scanning near-field optical microscope (NeaSNOM, Neaspec GmbH, Germany). In a specific measurement, a metal-coated tip (Arrow-IrPt, Nanoworld, Switzerland) was illuminated using a mid-infrared laser (Access Laser, USA) with a wavelength range of 9.20–10.70 μ m (934.5–1087.0 cm^{-1}). The tip was vibrated vertically with a frequency of about 280 kHz. The backscattered light from the tip was detected in a pseudo-heterodyne interferometric manner, where the scattered light was demodulated at the fourth harmonic of the tip vibration frequency. The optical and morphological images of the sample can be simultaneously obtained by scanning the heterostructure underneath the tip. For the numerical study, the real-space polariton waves were manifested as the real-part of the z -component of the electric field, $\text{Re}(E_z)$, on the surface of the SiO₂ substrate. They were calculated using the finite element method (FEM) simulations (COMSOL Multiphysics). A vertically-polarized electric dipole source was fixed above the α -MoO₃ with a separation of 50 nm (Fig. S5, Supporting materials). The thicknesses of the air, α -MoO₃, graphene and SiO₂ layers were 500 nm, 115 nm, 0.5 nm and 500 nm, respectively. The permittivities along the three principle axes were calculated according to Eq. (1). The anisotropic dielectric tensors of the α -MoO₃ layer are written as $\hat{\epsilon}=[\epsilon_x, 0, 0; 0, \epsilon_y, 0; 0, 0, \epsilon_z]$ and $\hat{\epsilon}=[\epsilon_{xx}, \epsilon_{xy}, 0; \epsilon_{yx}, \epsilon_{yy}, 0; 0, 0, \epsilon_{zz}]$. These tensors were imported into the COMSOL package to solve the Maxwell's equations. For the monolayer graphene and α -MoO₃ lamina, the $\text{Re}(E_z)$ was monitored respectively on the planes 5 nm away from their upper surfaces, while for the α -MoO₃/Gr heterostructure, the $\text{Re}(E_z)$ was monitored on the plane 4 nm away from the graphene upper surface.

Results and Discussions In the theoretical model, the vdW heterostructure is modeled as a 2D infinite waveguide (Fig. 1). The thicknesses of top ($\hat{\epsilon}^{(1)}$) and bottom layers ($\hat{\epsilon}^{(2)}$) are d_1 and d_2 , respectively. It is sandwiched between two semi-infinite plates, which act as the substrate ($\epsilon_s = \epsilon^{(3)}$) and cover layer ($\epsilon_c = \epsilon^{(0)}$). The electromagnetic modes [Eqs. (S8)–(S10), Supporting materials] and the associated polariton dispersions [Eq. (4)] are obtained by solving the Maxwell's equations upon the continuities of the electric and magnetic fields at interfaces. With the input of dielectric functions of monolayer graphene [Eq. (2)] and α -MoO₃ [Eq. (1)], the

calculated polariton dispersions and contours of the α -MoO₃/Gr heterostructure are shown in Fig. 1 and Fig. S4 in the Supporting materials. In comparison with the pristine monolayer graphene and α -MoO₃ lamina, due to the isotropic plasmon polariton in the graphene, the dispersion contours of the heterostructure are more complex and distorted along the [100] and [001] directions. Therefore, the hybridized plasmon-phonon polaritons can propagate along these directions that are forbidden respectively for the phonon polaritons in Reststrahlen Band 1 and Band 2 in α -MoO₃ lamina (Fig. 2). The theoretical results are further corroborated by numerical simulations using FEM (Figs. 1 and 2) and experimental nano-imaging measurements (Figs. 3 and 4). Moreover, the influence of the thickness of α -MoO₃ lamina on the polariton hybridizations in α -MoO₃/Gr heterostructure is also investigated. Because the polariton fields are of evanescent nature, by reducing the α -MoO₃ thickness, the hybridized polaritons converge to the plasmon polariton in monolayer graphene, while with the increase in the α -MoO₃ thickness, the polaritons in the heterostructure evolve into the phonon polaritons in the pristine α -MoO₃ (Fig. 4). The results are also corroborated by the nano-imaging measurements (Fig. 4).

Conclusions In conclusion, we have established a theoretical model to investigate the hybridizations of plasmon polaritons and phonon polaritons in a heterostructure consisting of an α -MoO₃ lamina covering a monolayer graphene. The propagation characteristics, including the polariton dispersion relation, in-plane dispersion contour, and localized electromagnetic field distribution, were calculated and studied. It is revealed that due to the hybridization effect, the α -MoO₃/Gr heterostructure is able to support polariton propagation along the directions that are forbidden for the phonon polaritons in pristine α -MoO₃ lamina. Additionally, the influence of the α -MoO₃ thickness on the polariton hybridization in the heterostructure was also investigated, indicating that when the α -MoO₃ lamina was thinner/thicker, the hybridized polaritons became more plasmon/phonon polariton-like. The theoretical results were corroborated respectively by the numerical simulations and experimental nano-imaging measurements. We strongly believe that the results obtained in our study can on one hand provide a theoretical model for analytically studying the polariton hybridizations in vdW heterostructures, and on the other hand help further our understanding on the polaritonic physics in low-dimensional materials.

Key words materials; phonon polariton; plasmon polariton; hybridized polariton; two-dimensional van der Waals crystal; heterostructure; scattering-type scanning near-field optical microscopy