



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

博士学位论文

低维材料极化激元近场光学性质研究

作者姓名：陈国堃

指导教师：陈佳宁 研究员

学位类别：理学博士

学科专业：光学

培养单位：中国科学院物理研究所

2020 年 6 月

Research on near-field optical properties of polaritons in low-
dimensional materials

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
Runkun Chen
Supervisor : Professor Jianing Chen

Institute of Physics
Chinese Academy of Sciences
June 2020

中国科学院大学

研究生学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。

作者签名：

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内容，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

极化激元学研究的是入射光光子与材料中各种粒子耦合形成的新的电磁场模式。对极化激元的研究本质上都是求解麦克斯韦方程组的过程，是计算自由电子响应、声子响应或其它响应引起的负的材料介电常数实部下的感应电磁场。极化激元是局域在材料界面传播的电磁场，可以突破传统的衍射极限，实现亚波长尺度上的电磁场操控，增强光与物质的相互作用，在信息、物理、化学、生物、能源等领域具有重要的研究意义和应用。本文中我们给出了纳米结构、一维纳米线体系、二维体系中极化激元研究的一般方法，分别对银纳米三角片，金纳米团簇，氮化硼(hBN)纳米圆盘中的局域型极化激元，砷化镓半导体纳米线中的一维传播型极化激元，二维石墨烯和氮化硼中传播型极化激元进行研究：

对于银纳米三角片局域型极化激元的研究，我们首先给出了利用边界元法研究光学激发下银纳米三角片消光响应的一般方法，再结合实验得到的 DNA 分子刻蚀的银纳米三角片的消光光谱，揭示了 DNA 分子在刻蚀过程中的具体线路以及不同的 DNA 分子在刻蚀银纳米三角片中的作用。

利用边界元法给出了计算了金纳米团簇的电子损失能谱的方法，结合不同直径尺寸的金纳米团簇的电子损失能谱实验，我们对直径在 4-15 nm 范围内的金纳米团簇电子损失能谱吸收峰红移现象进行研究。结果表明金纳米团簇红移的吸收峰是局域表面等离激元共振吸收的结果，同时由团簇尺寸限制引起的介电常数的变化造成了吸收峰红移。

利用有限元法计算介电常数各向异性的氮化硼圆盘的消光光谱，揭示了其在中红外波段范围内的两种消光机制。其一是体积限域的声子极化激元在圆盘内部传播形成 Fabry-Perot 共振造成的不同共振阶数的消光。其二是 hBN 圆盘上局域表面声子极化激元的偶极共振模式造成的强烈的共振消光。我们发现局域表面声子极化激元的消光强度比体积声子极化激元造成的消光强度大近 3 个数量级，同时局域表面声子极化激元消光峰品质因子为 190，可以实现对吸收波长精确调控；在其共振位置，电场增强因子为 40，可以在中红外波段实现如红外天线、分子传感器、增强光谱等纳米尺度的电磁场增强应用。

对于砷化镓半导体纳米线中的一维传播型极化激元,我们首先从均匀介质中金属纳米线的表面等离激元理论上证明了金属化的砷化镓(InAs)纳米线中可以激发和支持表面等离激元的传播。其次我们利用近场光学显微镜首次在实验上观察 InAs 纳米线中一维表面等离激元的实空间成像,并与有限元计算结果相互印证。研究结果表明 InAs 纳米线表面等离激元具备高电场局域能力和低的传播损耗的特点,并且可以通过掺杂、衬底介质、纳米线尺寸来调节表面等离激元的波长。

针对石墨烯中的表面等离激元,我们给出了二维石墨烯表面等离激元色散和电场分布的解析解,同时给出了用有限元法数值模拟石墨烯表面等离激元的方法。我们利用散射型扫描近场光学显微镜结合数值模拟计算研究了 SiC 外延生长的石墨烯褶皱处的表面等离激元传播情况,表明了纳米尺寸的石墨烯褶皱的几何结构变化并不会造成表面等离激元的反射,石墨烯褶皱处局域化的费米能级才是造成表面等离激元反射的主要原因,石墨烯褶皱处的局域化空间费米能级分布造成了表面等离激元的反射。

我们利用散射型扫描近场光学显微镜研究了氮化硼褶皱处的声子极化激元的传播情况。结合数值模拟结果,我们发现氮化硼褶皱可以直接激发声子极化激元得到非干涉的极化激元近场成像,同时褶皱激发的体积声子极化激元不存在额外的传播几何损耗,可以直接反映氮化硼体积声子极化激元的本征传播性质。

关键词: 极化激元, 近场光学, 边界元法, 有限元法

Abstract

The research of polaritons is the novel electromagnetic formed by the coupling between the photon of incident light and the various quasiparticle in the materials. The study of polaritons is essentially the process of solving Maxwell's equations. It is to calculate the induced electromagnetic field under the negative real part of permittivity of materials caused by the response of free electron, optical phonon, and other responses. Polaritons are electromagnetic fields propagating at the interface of materials, which can break through the traditional diffraction limit, realize the electromagnetic field control on the sub wavelength scale, and enhance the interaction between light and matter. They have important research significance and application in information, physics, chemistry, biology, energy and other fields. In this dissertation, we present the general methods for the study of polaritons in nanostructure, one-dimensional nanowires and two-dimensional crystal. We study the localized polaritons in the silver nano-triangle, gold clusters and hexagonal boron nitride nanodisk; the propagating polaritons in indium arsenide semiconductor nanowires, graphene and hexagonal boron nitride.

To the study of localized surface plasmons in silver nano-triangle, we first give a general method to study the extinction response of silver nano triangle under optical excitation by using boundary element method. Then, we get the extinction spectrum of DNA molecules in the etched silver nano triangle. We reveal the specific circuit of DNA molecules in the etching process and the role of different DNA molecules in the etching of silver nano-triangle.

Using the boundary element method, we numerical calculate the electron loss energy spectrum of gold nanoclusters. Combining with the experimental electron loss energy spectra of different diameter of the gold nanoclusters, we study the redshift of absorption the gold nanocluster electron loss spectrum in the range of 4 to 15 nm. The results show that the absorption peak of the gold nanocluster redshift is originated from the absorption of the localized surface plasmons. And the modified permittivity caused

by size of nanocluster results to the redshift of absorption peak in the electron loss energy spectra.

We applied the finite element method to calculate the extinction spectrum of single hyperbolic Hexagonal boron nitride (hBN) nanodisk. We show that the hyperbolic hBN nanodisk exhibits two extinction mechanisms in the mid-infrared region. The volume confined phonon polaritons propagating in the nanodisk induce the Fabry-Perot resonances then give rise to a series of weak extinction peaks. The extinction cross-section originated from this dipolar resonance extinction is three orders of magnitude stronger than the volume confined phonon polaritons extinction. The localized surface phonon polaritons lead to a robust dipolar extinction, and the extinction peak position is tunable by varying the size of the hBN nanodisk. The quality factor of the LSPHP resonant extinction peak is about 193, and the electromagnetic field enhancement is about 40, which make the hBN nanodisk a promising candidate for applications on mid-infrared antenna, molecular sensing and enhanced spectroscopy.

For the one-dimensional propagating surface plasmons in the indium arsenide semiconductor nanowires, we theoretically proved that the metallic indium arsenide (InAs) nanowires can excite and support the propagation of surface plasmons. Then, we firstly realize the real-space imaging of surface plasmons in InAs nanowires in experiment by the means of s-SNOM, and confirmed them with the finite element calculation results. The research results show that the surface plasmons in InAs nanowire have high confining ability and low propagation loss. The wavelength of the surface plasmon can be tuned by the doping level, substrate medium and the diameter of nanowire.

For the surface plasmon in graphene, we give the analytical solution of the dispersion and electric field distribution of the graphene surface plasmon. At the same time, we give the numerical simulation of the surface plasmon by the finite element method. We systematically studied surface plasmons reflection by graphene wrinkles with different heights on SiC substrate. Combined with numerical simulation, we found the geometry corrugation of a few nanometer height of wrinkle alone does not causes a reflection of graphene plasmons. Instead, the separated wrinkle from substrate exhibits a localized spatial Fermi energy distribution along the wrinkle causes the reflection of graphene surface plasmons.

We study the propagation of phonon polaritons excited by the wrinkle in the hexagonal boron nitride (hBN) crystal by the scattering scanning near-field optical microscopy (s-SNOM). Combining the numerical simulation, we find that the wrinkle in hBN can directly excite the phonon polaritons and obtain an interference-free near field imaging. The polaritons excited by the wrinkle propagate without the extra geometrical damping factor can reflect the intrinsic property of the phonon polaritons.

Key Words: Polaritons, Near-field optics, Boundary Element Method, Finite Element Method

目 录

摘 要	I
Abstract	III
目 录	VII
第 1 章 绪论	1
1.1 极化激元学简介	2
1.1.1 等离子激元	2
1.1.2 声子极化激元	14
1.2 极化激元的激发	16
1.2.1 棱镜耦合激发	17
1.2.2 光栅耦合激发	17
1.2.3 边界衍射激发	18
1.2.4 偶极子激发	18
1.2.5 电子束激发	19
1.3 极化激元的研究方法	19
1.3.1 实验方法	19
1.3.2 数值计算方法	23
第 2 章 纳米结构极化激元研究	25
2.1 银纳米三角片局域表面等离子激元研究	25
2.1.1 边界元法	25
2.1.2 银纳米三角片中的局域表面等离子激元	27
2.1.3 小结	35
2.2 金纳米团簇局域等离子激元电子损失能谱研究	35
2.2.1 计算方法	36
2.2.2 结果与讨论	38
2.2.3 小结	43
2.3 氮化硼纳米结构声子极化激元研究	43
2.3.1 计算方法	45
2.3.2 结果和讨论	46

2.3.3 小结	50
第 3 章 一维纳米线结构极化激元研究	51
3.1 金属纳米线极化激元	52
3.2 砷化镓半导体纳米线等离激元	55
3.2.1 掺杂砷化镓半导体介电常数	55
3.2.2 砷化镓纳米线表面等离激元模拟计算	57
3.2.3 砷化镓纳米线表面等离激元近场光学实验	60
3.3 小结	64
第 4 章 二维结构极化激元研究	65
4.1 石墨烯表面等离激元研究	65
4.1.1 石墨烯随机相位近似(RPA)模型	66
4.1.2 石墨烯表面等离激元计算方法	67
4.1.3 石墨烯褶皱处表面等离激元	68
4.2 氮化硼声子极化激元研究	75
4.2.1 氮化硼声子极化激元的计算	76
4.2.2 氮化硼褶皱激发声子极化激元	77
4.3 小结	82
第 5 章 总结与展望	85
第 6 章 附录	89
6.1 二维石墨烯体系的菲涅尔反射系数	89
6.2 二维氮化硼薄膜菲涅尔反射系数	90
6.3 平面波分解法	91
参考文献	93
作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果	103
致 谢	105

图 目 录

图 1.1 不同材料中的极化激元.....	2
图 1.2 金属中纵向体等离子激元.....	4
图 1.3 直径 20 纳米的银纳米颗粒 STEM 成像及电子损失能谱	4
图 1.4 金属纳米球中局域表面等离子激元共振示意图.....	6
图 1.5 银纳米颗粒局域表面等离子激元共振传感器示意图	8
图 1.6 金纳米颗粒-纳米线体系下的表面增强拉曼光谱.....	9
图 1.7 金属-介质界面表面等离子激元及其局域电场强度分布示意图	10
图 1.8 金属表面等离子激元色散曲线.....	11
图 1.9 表面等离子激元传播研究.....	12
图 1.10 石墨烯表面等离子激元研究.....	13
图 1.11 4H-SiC 表面声子极化激元色散曲线.....	15
图 1.12 hBN 声子极化激元近场光学成像	16
图 1.13 棱镜耦合配置	17
图 1.14 光栅耦合原理示意图	17
图 1.15 边界激发极化激元	18
图 1.16 散射型扫描近场光学显微镜示意图	19
图 1.17 散射型扫描近场光学显微镜近场信号探测.....	20
图 1.18 暗场光学显微镜示意图.....	22
图 2.1 辣根过氧化氢酶保护的银纳米三角片 DNA 刻蚀塑形过程示意图	27
图 2.2 辣根过氧化物酶保护的银纳米三角片样品及其透射电子显微镜成像 ...	28
图 2.3 不同刻蚀时间的银纳米三角片的消光光谱.....	29
图 2.4 银介电常数.....	30
图 2.5 银纳米三角片模型网格划分	30
图 2.6 不同偏振方向入射光激发下银纳米三角片光学截面	31
图 2.7 入射光偏振垂直三角片平面时的光学截面.....	31
图 2.8 不同入射光角度下三角片消光截面	32
图 2.9 不同入射光条件下银纳米三角片水平面电场强度 $ E $ 分布	33
图 2.10 不同刻蚀形状的银纳米三角片的归一化消光光谱和刻蚀过程示意图 .	34

图 2.11 不同 DNA 分子片段刻蚀银纳米三角片 70 分钟后的消光光谱	34
图 2.12 不同尺寸的金属中电子的散射过程	39
图 2.13 不同直径的金团簇介电常数修正	40
图 2.14 直径 10 nm 的金团簇在不同 A 值下的修正介电常数	40
图 2.15 不同原子数目的金团簇 STEM 成像及电子损失能谱	41
图 2.16 不同直径的金团簇电子损失能谱计算结果	42
图 2.17 不同 A 值对应的金团簇电子损失能谱共振吸收峰随直径变化关系	43
图 2.18 六方氮化硼面内(黑线)和面外(红线)介电常数实部	46
图 2.19 垂直偏振的入射光下氮化硼纳米圆盘电磁场响应	47
图 2.20 水平偏振的入射光下氮化硼纳米圆盘电磁场响应	48
图 2.21 不同直径氮化硼纳米圆盘消光光谱	49
图 3.1 不同技术的芯片设备运行频率与关键尺寸	51
图 3.2 银纳米线允许的不同模式的表面等离激元波矢与半径的关系	54
图 3.3 InAs 半导体能带结构示意图	56
图 3.4 不同掺杂浓度下 InAs 半导体介电常数变化	57
图 3.5 InAs 纳米线表面等离激元模式分析	58
图 3.6 InAs 纳米线表面等离激元	58
图 3.7 InAs 纳米线表面等离激元调控	59
图 3.8 InAs 纳米线表面等离激元成像示意图	60
图 3.9 InAs 纳米线表面等离激元实验结果	61
图 3.10 实验结果和三维模拟结果比较	62
图 3.11 InAs 纳米线表面等离激元衰减	63
图 4.1 不同掺杂的石墨烯表面等离激元色散关系	67
图 4.2 偶极子激发下石墨烯上方 10 nm 处表面等离激元局域电场 E_z , 激发频率: 1000 cm^{-1}	68
图 4.3 SiC 衬底上石墨烯表面等离激元近场红外成像	69
图 4.4 SiC 外延生长的石墨烯拉曼光谱	70
图 4.5 SiC 衬底上石墨烯表面等离激元色散	71
图 4.6 石墨烯表面等离激元在褶皱处反射的数值模拟	72

图 4.7 费米能级改变模型下其它模拟结果与实验结果比较	73
图 4.8 SiC 衬底上不同高度的石墨烯褶皱对表面等离激元的反射	75
图 4.9 50 nm 厚度的悬空氮化硼体积声子极化激元色散关系.....	77
图 4.10 氮化硼褶皱激发的体积声子极化激元	78
图 4.11 氮化硼中边界处声子极化激元	79
图 4.12 SiO ₂ 衬底上不同厚度 hBN 样品色散关系.....	80
图 4.13 氮化硼体积限域的声子极化激元的传播模拟结果	81
图 4.14 氮化硼体积声子极化激元传播损耗拟合.....	82
图 6.1 石墨烯在半无限衬底上结构示意图	89

第 1 章 绪论

光是人们认识世界的主要工具，人类认识世界最开始，最基础的方法都是通过人眼来接收各种光信号来得到我们的认知结果。从婴儿睁开眼睛，迎接世界上的第一缕光，到伽利略通过他制作的望远镜望向 17 世纪黑暗的宇宙深处，再到现在超越分辨率极限的显微镜以及各种大口径的望远镜，人们透过这个发光的窗口看到世界的构成，看到事物的发展，宇宙的变化，追寻着万物之理。狭义上的光指的是可见光，是人们认识世界的媒介。广义上的光指的是电磁波，人们通过研究电磁波与物质的相互作用来探究物质的性质，研究其背后的物理规律。利用电磁波与物质的相互作用，对材料物性的表征从最开始的光学显微镜的表征手段发展到现在的 x 射线衍射、电子显微镜、近场光学显微镜、微波射电望远镜等不同的表征手段。随着人类对世界的不断地认识和探索，研究越来越走向极端即尺度极端的大和极端的小，表现在从宇宙外太空到夸克等基本粒子的研究。随着对各种极端尺度的新奇物理现象，新机理的研究和不断深入发展的高精度的微纳尺度的加工技术，逐渐形成了以纳米尺寸结构为基础，研究纳米尺度上的光与物质相互作用的纳米光子学学科。有关光与物质的相互作用，主要是研究材料在不同频率下的电磁波响应。这其中主要包括了物体对光的吸收、反射、散射和光致发光等现象的研究，通过研究材料的光学响应，研究光与物质的相互作用过程，进一步通过光与物质的相互作用过程再推导出材料的光学性质，进而设计制造具有不同光学响应特征的器件，进一步促进对我们世界的认知。而随着纳米光子学的发展，如何实现纳米尺度上的光学器件的高密度集成成为当前纳米光学研究的关键问题。传统的光学器件由于存在衍射极限的问题，其器件尺寸很难突破亚波长尺度。极化激元是局域在材料界面传播的电磁场，可以实现对入射光波长的压缩，进而突破传统衍射极限的限制，实现亚波长尺度上的电磁场操控和能量传输，在信息、物理、化学、生物、能源等领域具有重要的研究意义和应用。

本章分别阐述了电子极化激元和声子极化激元的发展和研究过程，对其其中的一些基本概念和理论进行了简要的说明和讨论。其中就极化激元学的应用前景和方向也做了一些比较浅显的说明，旨在说明极化激元学的研究背景和研究意义。

同时本章还就极化激元的研究方法进行了分析和讨论,从实验方法和计算模拟两方面进行说明,阐明极化激元的基本研究方法。

1.1 极化激元学简介

极化激元学是研究光与其它粒子相互作用的学科,按其研究对象一般可分为光与电子、声子、激子、库珀对和磁振子等相互作用的电子极化激元、声子极化激元、激子极化激元、库珀对极化激元以及磁振子极化激元,如图 1.1 所示。

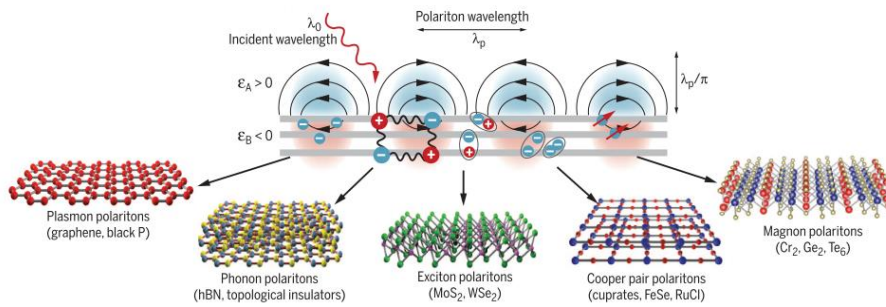


图 1.1 不同材料中的极化激元(1)。

Figure 1.1 Polaritons in different materials(1).

其中电子极化激元(等离激元)研究的是材料中可以自由移动的电子和光子耦合形成的准粒子(2)。因此其研究材料特别广泛,包括了各种金属材料(3, 4),掺杂半导体材料(5, 6)以及石墨烯(7, 8),黑磷(9)等目前热门和新兴的二维电子气体材料。而声子极化激元研究的是材料中的声子和光子耦合形成的准粒子(10)。其研究材料一般是极性声子晶体,主要包括碳化硅(11, 12)、氮化硼(13, 14)和氧化钽(15)等各类型的极性晶体材料。对于激子极化激元(16)、库珀对极化激元(17)和磁振子极化激元(18)则是分别研究光与电子-空穴对、超导体中的库珀电子对和磁性材料中的磁振子耦合形成的准粒子,受限于其研究材料的特殊性以及复杂的实验条件,目前对这一方面的研究仍然比较少。下面我们将就目前研究比较广泛的电子等离激元和声子极化激元进行研究。

1.1.1 等离激元

对等离激元的研究首先是源于金属中的自由电子的研究。由于金属能带结构的特殊性(19),金属导带中占据着大量的自由电子,在外加电场的作用下可以实现定向的运动形成定向电流。而如果是在周期性的电场作用下,如外加的电磁波

的电场的作用下则会出现自由电子的振荡行为。对于金属材料,在长波长条件下,即可以不考虑金属中的带间跃迁造成的外界电场的能量吸收(长波长下,电磁波能量远小于带间跃迁需要的能量,不会引起带间跃迁),此时我们可以只考虑导带内的自由电子对电磁波能量的吸收。在此条件下,金属对入射光的相互作用主要是由金属中的自由电子的吸收造成,此时我们可以通过德鲁德(Drude)模型来描述金属中的自由电子对入射光的响应(20)。在德鲁德模型下,金属中的电子可以认为是自由电子即不需要考虑金属中的离子实对电子的束缚作用(电子的固有受迫振荡频率为零),只考虑运动电子间的阻尼作用(即碰撞或散射)对电子运动的影响,引入一个散射频率 γ 表示。此时考虑在外加电场 $\mathbf{E}$ 的作用下,金属中的电子的运动方程可以写为:

$$m\ddot{\mathbf{x}} + m\gamma\dot{\mathbf{x}} = -e\mathbf{E} \quad \text{.....(1.1)}$$

其中 $-e\mathbf{E}$ 表示电子受到的电场力, $m\gamma\dot{\mathbf{x}}$ 表示电子间的阻尼力。假设在外加电磁波是一个时谐电场 $\mathbf{E}(t) = E_0 e^{-i\omega t}$, 则电子运动方程的解为 $\mathbf{x}(t) = x_0 e^{-i\omega t}$ 。带入方程(1.1), 则电子运动方程的解为:

$$\mathbf{x}(t) = \frac{e}{m(\omega^2 + i\omega\gamma)} \mathbf{E}(t) \quad \text{.....(1.2)}$$

而宏观极化矢量 $\mathbf{P} = -Nex$, 带入方程(1.2)有:

$$\mathbf{P} = -\frac{ne^2}{m(\omega^2 + i\omega\gamma)} \mathbf{E}(t) \quad \text{.....(1.3)}$$

根据电位移矢量 $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E}$, 我们可以得到金属介电常数为

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} \quad \text{.....(1.4)}$$

其中 $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m}}$, 表示金属中电子的等离子体频率, 这是一个与金属中自由电子密度 n 有关的物理量。可以看到自由电子在外电场的作用下会形成振荡频率为 ω_p 的电荷密度波即体等离子激元, 同时由于其振动方向和电荷密度波的传播方向一致, 因此金属中的体等离子激元为纵波, 如图 1.2 所示。金属中自由电子纵向振荡位移为 x , 金属中的自由电子气体在外电场的作用下形成频率为 ω_p 的纵向体等离子激元波。

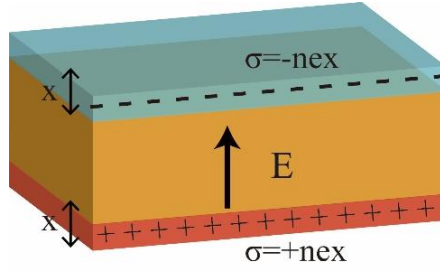


图 1.2 金属中纵向体等离子激元。

Figure 1.2 Longitudinal volume plasmon in metal bulk.

另一方面，由于金属中的体等离子激元为纵波，而电磁波为横波，因此其能量并不能耦合到体等离子激元中即光学激发不能实现体等离子激元的激发，在金属结构的光谱也不能看到体等离子激元造成的光学吸收。但是在电子损失能谱(EELS)实验中，体等离子激元可以吸收入射的电子束能量。如图 1.3 所示，表示的是银纳米颗粒的 EELS 实验，在电子能量损失谱中出现了在对应体等离子激元的能量吸收峰(3.8 eV)。另一方面，图中 3.3 eV 的能量损失峰对应的是局域表面等离子激元的吸收峰(21)。下面我们将对金属球形纳米结构中的局域表面等离子激元进行介绍。

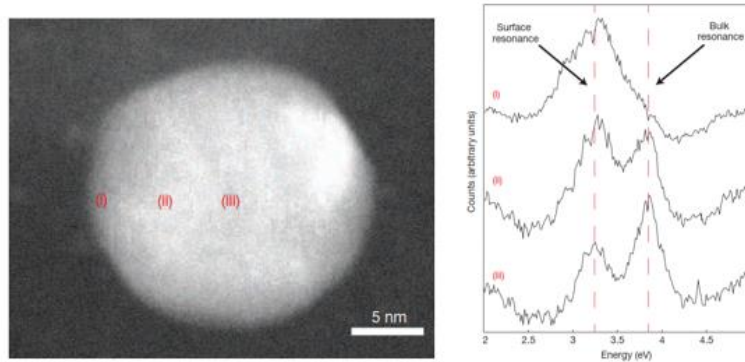


图 1.3 直径 20 纳米的银纳米颗粒 STEM 成像及电子损失能谱(21)。

Figure 1.3 STEM image of a 20-nm-diameter silver particle and the associated deconvoluted EELS data(21).

对于纳米结构中的局域表面等离子激元，首先我们考虑最简单的形式，即只考虑球形纳米结构中的局域表面等离子激元中的偶极共振模式，不考虑其它高阶共振模式。再根据准静态近似，即纳米球尺寸远小于入射光波长，其入射光场谐振相位在整个纳米球上可以看作一个常数。因此，可以假设一个静电场 $\mathbf{E} = E_0 \mathbf{z}$ 。根据拉普拉斯方程，纳米球内外势场为：

$$\phi_{in}(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [A_l r^l] P_l(\cos\theta) \quad \dots\dots\dots(1.5)$$

$$\phi_{out}(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [B_l r^l + C_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos\theta) \quad \dots\dots\dots(1.6)$$

根据边界条件:

$$-\frac{1}{a} \frac{\partial \phi_{in}}{\partial \theta} \Big|_{r=a} = -\frac{1}{a} \frac{\partial \phi_{out}}{\partial \theta} \Big|_{r=a'} \quad \dots\dots\dots(1.7)$$

$$-\epsilon_0 \epsilon \frac{\partial \phi_{in}}{\partial r} \Big|_{r=a} = -\epsilon_0 \epsilon_m \frac{\partial \phi_{out}}{\partial r} \Big|_{r=a'} \quad \dots\dots\dots(1.8)$$

$$\phi_{out} = -E_0 z \quad r \rightarrow \infty \quad \dots\dots\dots(1.9)$$

带入方程(1.5), (1.6)我们可以得到如下关系:

$$A_1 = -E_0 + \frac{C_1}{a^3} \quad \dots\dots\dots(1.10)$$

$$A_l = \frac{C_l}{a^{2l+1}} \quad l \neq 1 \quad \dots\dots\dots(1.11)$$

$$\frac{\epsilon}{\epsilon_m} A_1 = -E_0 - 2 \frac{C_1}{a^3} \quad \dots\dots\dots(1.12)$$

$$\frac{\epsilon}{\epsilon_m} l A_l = -2(l+1) \frac{C_l}{a^{2l+1}} \quad l \neq 1 \quad \dots\dots\dots(1.13)$$

所以有

$$A_1 = -E_0 \left(\frac{3}{2 + \epsilon/\epsilon_m} \right) \quad \dots\dots\dots(1.14)$$

$$C_1 = -a^3 E_0 \left(\frac{\epsilon/\epsilon_m - 1}{\epsilon/\epsilon_m + 2} \right) \quad \dots\dots\dots(1.15)$$

最后可以得到纳米球内外电势分别为:

$$\phi_{in} = \frac{-3\epsilon_m}{2\epsilon_m + \epsilon} E_0 r \cos\theta \quad \dots\dots\dots(1.16)$$

$$\phi_{out} = -E_0 r \cos\theta + \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} a^3 E_0 \frac{\cos\theta}{r^2} \quad \dots\dots\dots(1.17)$$

可以看到, 纳米球内部电场是平行于外加电场的恒定电势, 而外部电场是外加激发场电势和位于纳米球中心的偶极子产生的电势的叠加, 因此可以写作:

$$\phi_{out} = -E_0 r \cos\theta + \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m r^3} \quad \dots\dots\dots(1.18)$$

$$\mathbf{p} = 4\pi\epsilon_0\epsilon_m a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \mathbf{E}_0 \quad \dots\dots\dots(1.19)$$

又

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi \quad \dots\dots\dots(1.20)$$

所以可以得到:

$$\mathbf{E}_{in} = \frac{3\epsilon_m}{2\epsilon_m + \epsilon} \mathbf{E}_0 \quad \dots\dots\dots(1.21)$$

$$\mathbf{E}_{out} = \mathbf{E}_0 + \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \frac{1}{r^3} \quad \dots\dots\dots(1.22)$$

另一方面，对于偶极子的散射场

$$\mathbf{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} (k^2(\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \times \mathbf{n} \frac{e^{ikr}}{r} + [3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}](\frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2})e^{ikr}) \cdots (1.23)$$

而当 $kr \ll 1$ 时，

$$\mathbf{E} = \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \frac{1}{r^3} \cdots (1.24)$$

其中 $k = 2\pi/\lambda$ ， $\mathbf{n}$ 表示从偶极子位置到观察点的单位矢量。对于一束谐振的平面波入射

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} \cdots (1.25)$$

产生一个振荡的偶极子，其偶极矩为：

$$\mathbf{p} = \epsilon_0\epsilon_m\alpha\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} \cdots (1.26)$$

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \cdots (1.27)$$

此时金属纳米球的散射截面和吸收截面分别为(22)：

$$\sigma_{sca} = \frac{8\pi}{3} k^4 a^6 \left| \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right|^2 \cdots (1.28)$$

$$\sigma_{abs} = 4\pi k a^3 \Im \left[\frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right] \cdots (1.29)$$

消光截面则表示为：

$$\sigma_{ext} = \sigma_{sca} + \sigma_{abs} \cdots (1.30)$$

所以偶极矩在满足 $|\epsilon + 2\epsilon_m|$ 最小达到最大值，而当金属介电常数 ϵ 虚部很小或者满足虚部缓慢变化时，可以简化为：

$$\text{Re}[\epsilon(\omega)] = -2\epsilon_m \cdots (1.31)$$

这个条件叫做 Frohlich 条件，表示此时球形金属纳米结构的局域表面等离子激元的偶极共振。如图 1.4 所示，金属纳米球中的自由电子在入射光电场的作用下局域在两侧形成偶极振荡模式。

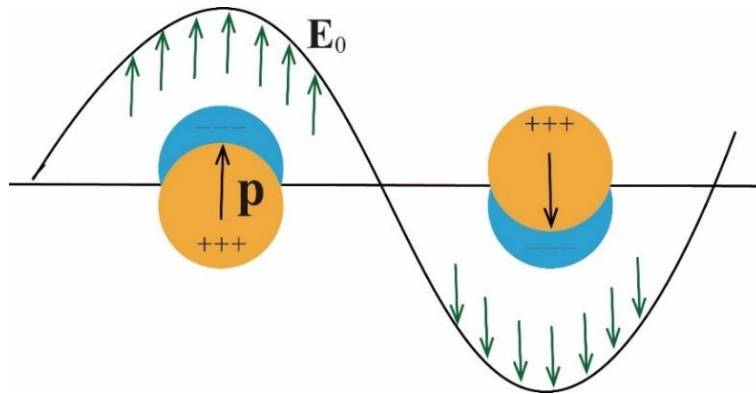


图 1.4 金属纳米球中局域表面等离子激元共振示意图。

Figure 1.4 Schematic of localized surface plasmon resonance in metal nanosphere.

对于球形纳米颗粒中的多极子共振情况，其共振条件满足(23):

$$\frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_m} + \frac{l+1}{l} = 0 \dots\dots\dots(1.32)$$

其中 $l = 1, 2, 3 \dots\dots$ 表示不同阶数的共振条件 $l = 1$ 时为偶极共振。对小尺寸的纳米球而言，消光峰只表现出低阶的偶极共振，当纳米球尺寸逐渐增大时，特别是当纳米球直径可以与波长相当时，入射光电场不能再当作是均匀电场，所以高阶模式的共振消光逐渐明显，而对于尺寸足够大的球体($l \rightarrow \infty$)，此时有 $\varepsilon(\omega) = -\varepsilon_m$ 。

对于不同形状的纳米颗粒，其结构形状会影响纳米颗粒的极化率，导致不同的共振吸收条件。对于椭球形的纳米颗粒，根据 Gans 理论其吸收截面可以表示为(24):

$$\sigma_{abs} = \frac{\omega}{3c} \varepsilon_m^{3/2} V \sum_j \frac{(1/P_j^2) \varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + [(1-P_j)/P_j] \varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2} \dots\dots\dots(1.33)$$

其中 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ ， j 表示笛卡尔坐标系下的不同方向。 P_j 表示三个方向上的退极化因子，对于 x 方向为长轴方向的椭球其长短轴长度分别为 A 和 B ，有 $P_x > P_y = P_z$ ，此时

$$P_x = \frac{1-e^2}{e^2} \left[\frac{1}{2e} \ln \left(\frac{1+e}{1-e} \right) - 1 \right] \dots\dots\dots(1.34)$$

$$P_y = P_z = \frac{1-P_x}{2} \dots\dots\dots(1.35)$$

$$e = \left[1 - \left(\frac{B}{A} \right)^2 \right]^{1/2} \dots\dots\dots(1.36)$$

此时我们可以看到对于椭球形的纳米颗粒，存在两个不同位置的共振吸收峰。其中高频处的吸收是椭球短轴方向的共振模式，低频处的吸收是椭球长轴方向的共振模式。对于其它复杂形状的纳米颗粒来说，其各个方向的极化率一般很难得到精确的解析解，这时候需要数值计算的方法求解。

从上面的分析我们可以看到对于金属纳米颗粒中的局域表面等离子激元，在达到共振条件时，纳米颗粒的吸收截面和散射截面都达到最大值，此时纳米颗粒附近电场也达到最大值，产生强烈的光与物质的相互作用，另一方面由于纳米颗粒局域表面等离子激元共振峰位置可以由周围介质介电常数和形状调控，因此利用纳米颗粒局域表面等离子激元共振的特点还能够实现特定光的选择性散射和吸收。正是由于金属纳米颗粒局域表面等离子激元具有这两方面的特点，所以在很多领域都

具有重要的应用。如图 1.5 所示，银纳米颗粒在吸附生物大分子后，其附近介电常数发生了变化，使得其散射光谱局域表面等离子激元共振峰移动了 40.7 nm，对于不同的分子，其介电常数不一样，所以我们可以利用银纳米颗粒吸附不同的生物分子产生不同的光谱移动来表征不同生物分子(25)。同时由于使用纳米尺度的银颗粒，还能够实现超高灵敏度的探测，在特定环境下还可以实现单分子的检测(26)。

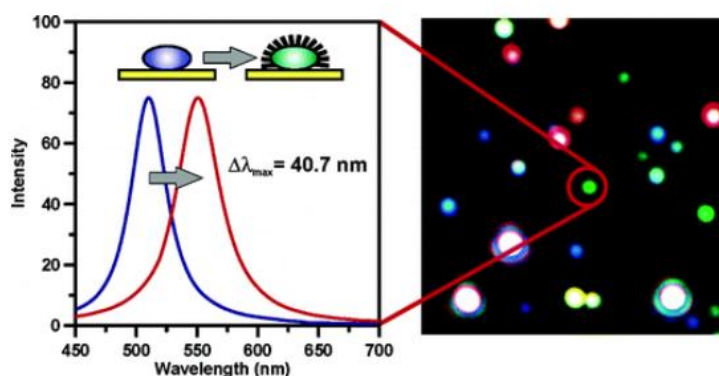


图 1.5 银纳米颗粒局域表面等离子激元共振传感器示意图(25)。

左图：银纳米颗粒吸附分子前后散射光谱；右图：银纳米颗粒暗场散射成像。

Figure 1.5 Schematic of silver nanoparticle localized surface plasmon resonance sensor(25).

Left: Scattering spectra of silver nanoparticle before and after adsorbing molecules; Right: Dark-field optical image of Ag nanoparticles.

利用局域表面等离子激元近场电场增强的特点可以增强光与物质的相互作用，实现许多基于电场强度的增强光谱信号，其中最典型的应用就是表面增强拉曼散射光谱。我们知道对于拉曼散射，其散射光强度与电场强度的四次方成正比(27, 28)。因此可以利用金属颗粒局域表面等离子激元的电场增强显著增强拉曼散射强度，得到拉曼增强光谱信号。如图 1.6 所示，通过利用金纳米颗粒和银纳米线体系局域表面等离子激元共振对入射光偏振的依赖性得到偏振依赖的拉曼增强光谱(29)。

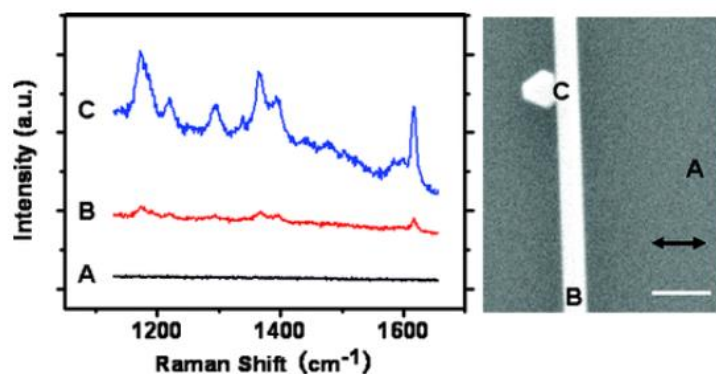


图 1.6 金纳米颗粒-纳米线体系下的表面增强拉曼光谱(29)。

左图：不同位置的拉曼光谱；右图：金纳米颗粒-纳米线体系的 SEM 成像。

Figure 1.6 Surface-Enhanced Raman Scattering in Gold Nanoparticle-Nanowire Systems(29).

Left: Raman spectra from different positions of the sample. Right: SEM imaging of Gold Nanoparticle-Nanowire Systems. The scale bar is 400 nm. The arrow in the SEM image shows the incident polarization.

金属纳米颗粒的局域表面等离激元的增强光与物质相互作用,对入射光的选择性散射和吸收的特点还在生物、化学、能源以及信息领域都有重要作用,如非线性光学过程的增强效果(30,31),太阳能电池的效率增强(31),金属纳米颗粒靶向药物的研发(32),偏振依赖的数据存储(33)等等。

另一方面,对于金属表面等离激元,最开始的研究是 Ritchie 等(34)发现快电子通过金属薄膜会产生的一个新的能量损失峰,计算表明这是一种存在于金属表面的电子密度波的集体激发引起的吸收。1959 年 Powll 和 Swall(35)在电子能量损失谱中观察到了这种新的激发模式对应的能量损失峰。实验和计算结果都表明这是一种局域于金属与介质界面的新的电磁场模式并在金属-介质界面传播。下面我们将对金属界面的局域表面等离激元模式进行研究。如图 1.7,对于一块无限大的金属结构,如若在金属与介质表面能够激发起传播波矢为 β ,沿 x 轴方向传播,并且电场强度在 z 轴方向指数衰减的表面等离激元,则其应具有如下形式:

$$E(x, y, z) = A \exp(\pm k_z z) * \exp(i\beta x) \dots\dots\dots(1.37)$$

$$H(x, y, z) = A \exp(\pm k_z z) * \exp(i\beta x) \dots\dots\dots(1.38)$$

其中“+”表示在金属介质 2 中，“-”表示在介质 1 中， k_{zi} $i = 1, 2$ 表示波矢 k 分别在介质 1, 2 中的 z 分量，为正实数， β 为沿着界面传播的表面等离子激元波矢，也是波矢 k 的 x 分量。

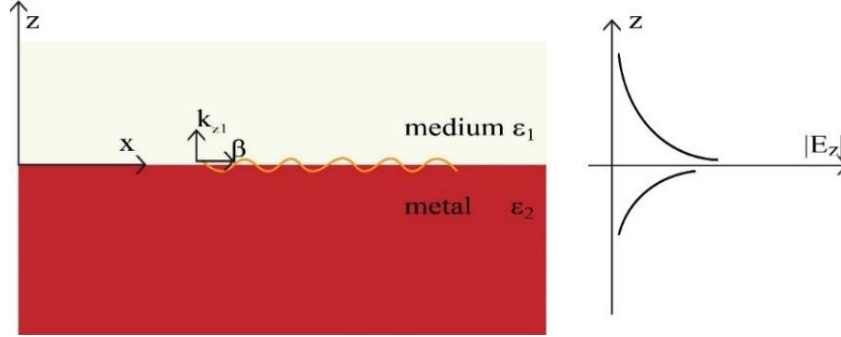


图 1.7 金属-介质界面表面等离子激元及其局域电场强度分布示意图。

Figure 1.7 Schematic diagram of the surface plasmon at the metal-dielectric interface and its localized electric field at the interface.

下面我们分别就 TE 波、TM 波两种情况下进行讨论：

对于 TE 波而言，根据麦克斯韦方程组

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \quad \dots\dots\dots(1.39)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \varepsilon_0 \varepsilon \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad \dots\dots\dots(1.40)$$

将方程(1.37)，(1.38)带入上面的方程组可以得到：

$$\pm k_{zi} E_y = -i\omega\mu_0 H_x \quad \dots\dots\dots(1.41)$$

$$\pm k_{zi} H_x - i\beta H_z = -i\omega\varepsilon_0 \varepsilon E_y \quad \dots\dots\dots(1.42)$$

$$i\beta E_y = i\omega\mu_0 H_z \quad \dots\dots\dots(1.43)$$

根据边界条件， E_y 和 H_x 在界面上连续，即 $H_{x1} = H_{x2}$ ， $E_{y1} = E_{y2}$ ，根据方程(1.41)不难得出

$$E_y(k_{z1} + k_{z2}) = 0 \quad \dots\dots\dots(1.44)$$

显然 $k_{z1} + k_{z2} \neq 0$ ，所以只能是 $E_y = 0$ 。因此表面波电场不存在，即表面等离子激元不能被 TE 偏振的入射光激发。

另一方面，对于 TM 波同理可以得出：

$$\pm k_{zi} H_y = i\omega\varepsilon_0 \varepsilon E_x \quad \dots\dots\dots(1.45)$$

$$\pm k_{zi} E_x - i\beta E_z = i\omega\mu_0 H_y \quad \dots\dots\dots(1.46)$$

$$i\beta E_y = -i\omega\varepsilon_0 \varepsilon E_z \quad \dots\dots\dots(1.47)$$

同样根据边界条件 $E_{x1} = E_{x2}$, $H_{y1} = H_{y2}$, 带入方程可以得到

$$\frac{k_{z2}}{k_{z1}} = -\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \dots\dots\dots(1.48)$$

考虑到 $\varepsilon_i k_0^2 = \beta^2 - k_{zi}^2$, 所以得到表面等离子激元波矢:

$$k_{sp} = \beta = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}} \dots\dots\dots(1.49)$$

其中 k_0 为入射电磁波波矢, ε_1 ε_2 分别为介质 1, 2 的介电常数。由于表面等离子激元是局域在金属表面的电磁波模式, 所以 k_{zi} 为正实数, 因此 ε_1 、 ε_2 必然异号。对于一般介质, 介电常数为正值, 而金属在等离子体频率下, 介电常数为负值, 满足方程, 所以金属能够激发表面等离子激元。

考虑无衰减的 Drude 自由电子气体模型, 此时金属介电常数 $\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$, 此时表面等离子激元频率 $\omega_{sp} = \omega_p / \sqrt{1 + \varepsilon_1}$ 。根据公式(1.49)我们可以得到金属界面的表面等离子激元色散关系, 如图 1.8 所示。图中黑色曲线表示表面等离子激元色散曲线, 红色虚线为自由空间光的色散。可以看到, 表面等离子激元色散曲线位于自由空间光色散曲线右侧, 表示表面等离子激元波矢要大于自由空间光波矢, 此时表面等离子激元波长要小于自由空间光波长, 可以实现对入射光波长压缩, 突破传统的衍射极限限制, 并且将入射光能量局域在亚波长的尺度内。同时由于表面等离子激元波矢大于自由空间光波矢, 因此两者动量不匹配, 自由空间光不能直接激发表面等离子激元。

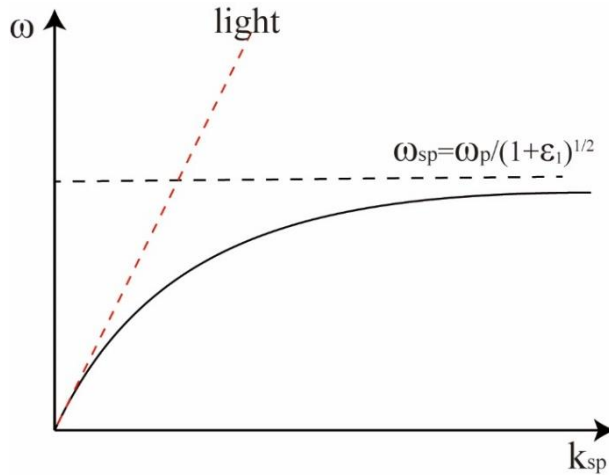


图 1.8 金属表面等离子激元色散曲线。

Figure 1.8 Dispersion of surface plasmons at the interfaces of metal.

由于表面等离激元是局域在界面的表面电磁波,对入射光波长具有强烈的局域能力,可以实现非常小的体积内的电场约束,增强光与物质的相互作用;同时由于表面等离激元可以突破自由空间光小尺寸下的衍射极限问题,可以实现亚波长尺寸结构上的光学信号的传播,因而在微纳光学领域也具有重要应用(2, 36, 37)。近十年来由于近场探测技术的发展,特别是散射型扫描近场光学显微镜(s-SNOM)技术的突破,使得通过实验手段来研究表面等离激元变得更加方便,表面等离激元学得到了迅速发展,吸引了越来越多的关注。表面等离激元可以突破入射光在亚波长结构上衍射极限的限制,在亚波长尺度下实现对光的操控,因此研究表面等离激元的传播,实现亚波长纳米尺度的光学器件的应用有着重要意义。所以表面等离激元传播研究对微纳光学特别是与光互连相关的光信息领域有着重要研究意义(38)。图 1.9 是基于表面等离激元的传播控制研究。

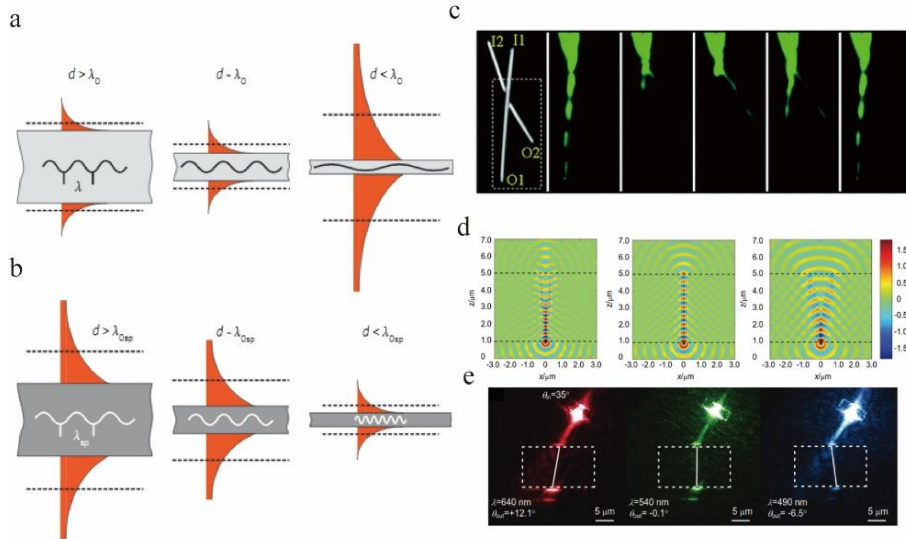


图 1.9 表面等离激元传播研究。

(a) 介质光纤波导(38); (b) 金属纳米线表面等离激元波导(38); (c) 银纳米线网络体系的表面等离激元波导逻辑电路(39); (d) 银光栅超表面结构控制表面等离激元传播理论计算结果(40); (e) 银光栅超表面结构对表面等离激元传播控制实验结果(41)。

Figure 1.9 Study of the propagation of surface plasmons.

(a) dielectric fibers waveguide(38); (b) metal nanowire surface plasmons waveguide(38); (c) Plasmon-Based Interferometric Logic in Silver Nanowire Networks(39); (d) Numerical propagation of surface plasmons along the silver grating metasurface(40); (e) Experimental images of surface plasmons refraction at the silver grating metasurface(41).

如图 1.9(a)所示, 在普通的介质光纤中, 随着光纤直径的减小, 光纤中的波导模式波长增大, 当光纤直径减小到入射光波长以下, 波导模式将不能够继续在光纤中传播而大量的耗散到光纤外部, 因此极大程度的限制了纳米光学器件的发展。而由于表面等离子激元是局域在界面传播的电磁波模式, 如图 1.9(b)所示, 金属纳米表面等离子激元波导中的传播波长随直径减小而减小, 即使在直径小于入射光波长时, 表面等离子激元还是能够很好的在金属纳米线波导中传播, 这对实现亚波长的纳米光学器件由重要意义(38)。同时利用表面等离子激元在纳米线中的传播特性可以设计出各种纳米线的分支结构, 实现表面等离子激元逻辑门的功能, 如图 1.9(c)所示, 为实现表面等离子激元的光子集成芯片提供了基础(39)。此外通过设计表面等离子激元的特殊超表面结构, 我们还可以实现表面等离子激元在超表面上的负折射和无衍射传播。图 1.9(d)和 1.9(e), 分别从理论(40)和实验(41)上证明和观察到了表面等离子激元在银光栅的超表面结构上的负折射和无衍射传播。

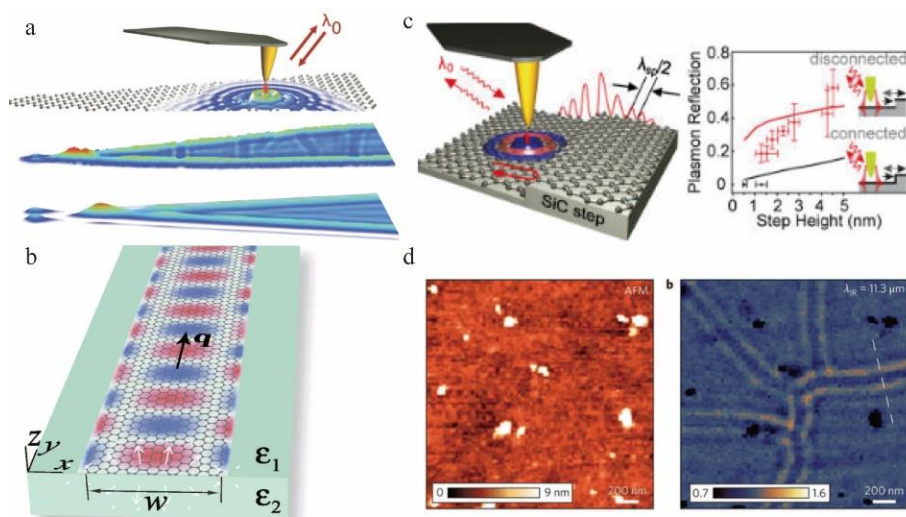


图 1.10 石墨烯表面等离子激元研究。

(a) 石墨烯表面等离子激元散射型近场光学显微镜成像(7); (b) 石墨烯表面等离子激元波导(42); (c) 石墨烯表面等离子激元在 SiC 衬底台阶处的反射(43); (d) 石墨烯表面等离子激元在晶界处的反射(44)。

Figure 1.10 Study of graphene surface plasmons.

(a) Imaging propagating and localized graphene plasmons by scattering-type SNOM(7); (b) Graphene surface plasmons waveguide(42); (c) Reflection of graphene surface plasmons at the step on SiC substrate(43); (d) Reflection of graphene surface plasmons at the boundary of graphene(44).

此外近年来随着二维材料的兴起,二维材料中电子气体的表面等离子激元也受到了广泛关注,特别是以石墨烯为主的表面等离子激元研究。由于石墨烯是单原子层的二维理想电子气体材料,所以其表面等离子激元拥有比金属表面等离子激元更强的电场局域能力,受到人们的广泛关注。如图 1.10(a)所示,2012 年首次实现了石墨烯表面等离子激元的近场实空间成像(7),表明石墨烯可以作为一种优秀的表面等离子激元器件,实现表面等离子激元的传播。石墨烯作为单原子层结构,很容易刻蚀形成各种波导器件,在微纳光学器件设计方面具有重要意义。图 1.10(b)演示了石墨烯表面等离子激元在石墨烯条形波导中传播,揭示了石墨烯波导中的不同传播模式(42)。不管是机械剥离石墨烯还是化学气相沉积法、外延生长法的石墨烯表面都会不可避免的存在缺陷、晶界、台阶、褶皱等结构,图 1.10(c)和 1.10(d)分别研究了石墨烯表面等离子激元在碳化硅(SiC)台阶和石墨烯晶界处的反射行为,揭示了石墨烯表面等离子激元遇到台阶、晶界时的传播行为(43, 44)。

对金属和石墨烯表面等离子激元传播行为的研究表明表面等离子激元是局域在界面的电磁波模式,可以突破入射光的衍射极限问题,可以将入射光局域在非常小的体积内,实现增强光与物质相互作用和亚波长尺寸结构上的光学信号的传播,这使得亚波长尺度的纳米光学器件成为可能,因而在微纳光学领域具有重要应用。

1.1.2 声子极化激元

金属中的表面等离子激元是导带内的自由电子与光子耦合形成的元激发的准粒子。而在极性晶体中,红外光学声子在不同入射光下的谐振响应同样可以使得其介电常数发生变化。根据 Lorentz 模型,极性晶体的介电常数可以表示为(10, 45):

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left(1 + \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \right) \dots\dots\dots(1.50)$$

根据公式,我们可以发现在极性晶体的横向光学声子和纵向光学声子间,晶体介电常数实部为负数,因而同样可以与入射光子耦合形成一种声子与光子耦合的表面声子极化激元,如图 1.11 中的红色曲线所示。可以看到极性晶体中的表面声子极化激元是在横向光学声子和纵向光学声子之间响应的电磁场模式,由于晶体中的横向光学声子和纵向光学声子间频率范围一般不是特别宽,因此其表面声子极化激元波矢在窄频率范围内快速增大,其色散曲线较为平坦,具有较小的群速度,表明声子极化激元是比表面等离子激元群速度更小的电磁波,为研究红外

波段的光与物质相互作用提供良好的材料。同时相比于表面等离子激元，极性晶体中的声子寿命一般在皮秒量级远大于导带中自由电子飞秒量级的寿命(10)，因而声子极化激元的传播损耗一般都比表面等离子激元传播损耗小，具有更长的传播距离。

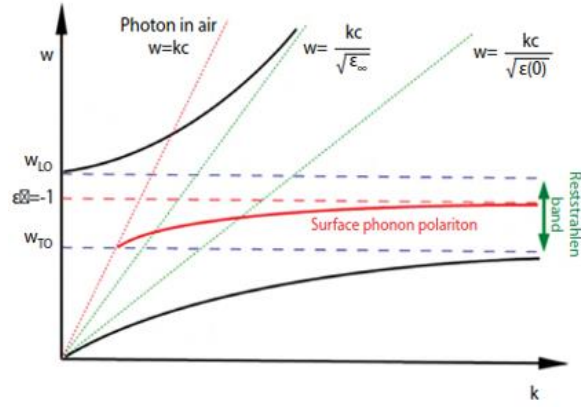


图 1.11 4H-SiC 表面声子极化激元色散曲线(10)。

Figure 1.11 Dispersion of surface phonon polaritons in 4H-SiC(10).

另一方面，对于具有双曲色散的六方氮化硼(hBN)中，由于其各向异性的介电常数，面内与面外方向上的介电常数异号(14, 46)。所以导致其激发的声子极化激元被限制在特定的方向上传播，因而声子极化激元表现为新的体积限域的声子极化激元，在氮化硼晶体内部传播，其传播方向与氮化硼光轴的夹角 θ 满足： $\tan \theta(\omega) = i \sqrt{\epsilon_t} / \sqrt{\epsilon_z}$ 。另一方面对于一定厚度的氮化硼，声子极化激元在厚度方向的共振使得其支持不同模式的声子极化激元传播。体积限域的声子极化激元在氮化硼内部传播，而在氮化硼边界处同时还可以存在表面局域的表面声子极化激元(47-49)。

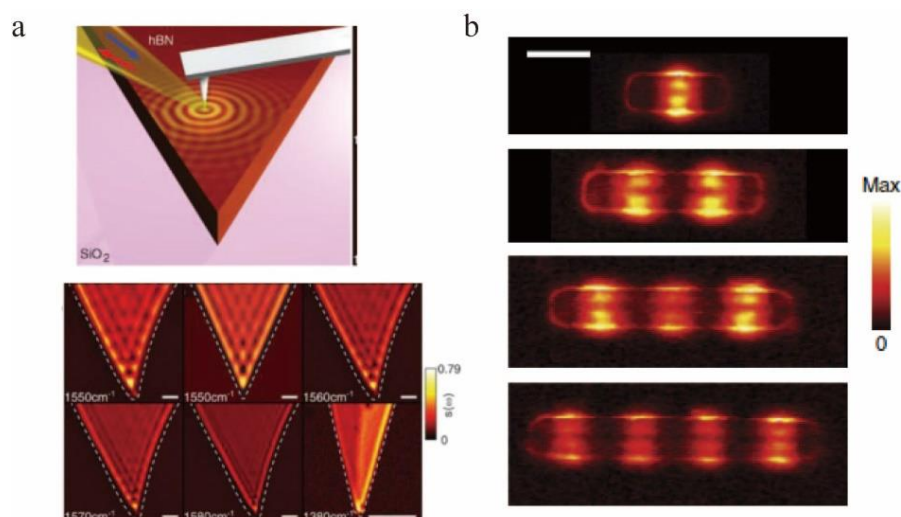


图 1.12 hBN 声子极化激元近场光学成像。

(a) 氮化硼体积声子极化激元近场成像(50); (b) 不同长度的氮化硼天线中表面声子极化激元近场成像(47)

Figure 1.12 Near field imaging of hBN phonon polaritons.

(a) s-SNOM images of volume confined phonon polaritons in hBN(50); (b) s-SNOM images of surface phonon polaritons in a set of linear h-BN antennas of different length L (47).

如图 1.12 所示, 两种不同模式的声子极化激元均已在实验中验证。图 1.12(a) 给出, 在较大的氮化硼晶体中可以激发出体积限域的声子极化激元(50)。而如图 1.12(b), 在有限尺寸的氮化硼天线中则还可以激发出表面声子极化激元, 并形成表面声子极化激元的共振模式(47)。极性晶体的声子极化激元由于其更小的损耗和在红外波段的响应频率也吸引了广泛的关注(10)。

1.2 极化激元的激发

我们知道极化激元的激发实际上是将某种形式的能量耦合到极化激元上去, 既需要满足能量守恒条件, 此外还需要满足动量守恒才能实现外界能量耦合到极化激元中。从图 1.8 中可以看到由于极化激元色散曲线在自由空间光的色散曲线右侧并且没有与其直接相交, 因此自由空间光子动量要小于极化激元动量, 由于存在动量失配所以对于入射光而言并不能直接激发极化激元。本小节中我们将介绍几种常见的极化激元激发方式, 主要包括: 棱镜耦合激发, 光栅耦合激发, 边界衍射激发, 偶极子激发和电子束激发。

1.2.1 棱镜耦合激发

如图 1.13 所示，为棱镜耦合装置实验示意图(51)。

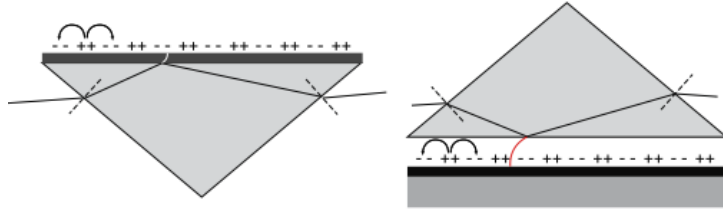


图 1.13 棱镜耦合配置。

(左) Kretschman 棱镜耦合装置(51); (右) Otto 棱镜耦合装置(51)。

Figure 1.13 Schematic of prism coupling geometry.

(Left) Kretschman Prism coupling configuration(51); (Right) Otto prism coupling configuration(51).

可以看到，当入射光角度使得棱镜上表面达到全反射临界角 θ 时，此时棱镜表面的水平方向波矢 $k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_{prism}} \sin\theta$ ，另一方面入射光在棱镜与介质界面发生全反射产生的倏逝波经过隧穿达到空气与金属界面，这时金属与空气界面的水平方向波矢与棱镜表面波矢一致，实现动量匹配进而激发极化激元。虽然棱镜耦合需要复杂的实验配置，但是其可以实现接近 100%的耦合效率，这是其它激发方式所不具备的(51)。

1.2.2 光栅耦合激发

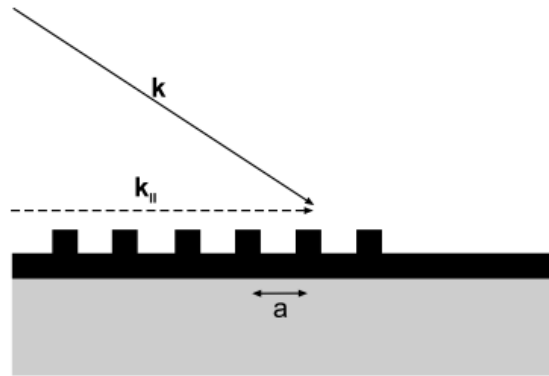


图 1.14 光栅耦合原理示意图(51)。

Figure 1.14 Phase-matching of light to SPPs using a grating(51).

图 1.14 给出了光栅耦合激发极化激元的示意图(51)。我们知道当入射光照射到光栅结构上时会发生衍射现象，此时其水平方向上的动量为 $k_{\parallel} = k \sin \theta \pm m 2\pi/a$ 。其中 k 表示自由空间光波矢， θ 为入射角， a 为光栅周期， m 表示衍射阶数。因此高阶衍射可以增大其水平方向的波矢，通过选择合适的入射角度就可以实现水平方向波矢动量与表面等离激元动量匹配从而实现激发。但是我们知道对于光栅衍射而言，由于其高阶衍射强度一般较弱，所以不能实现将入射光能量完全地耦合到表面等离激元中。

1.2.3 边界衍射激发

根据光栅的衍射实现动量补偿激发极化激元，类似的根据边界衍射理论(54)，同样可以为极化激元的激发提供动量补偿激发极化激元。这一激发方式也得到了实验(52)和理论(53)上的验证。如图 1.15 所示，

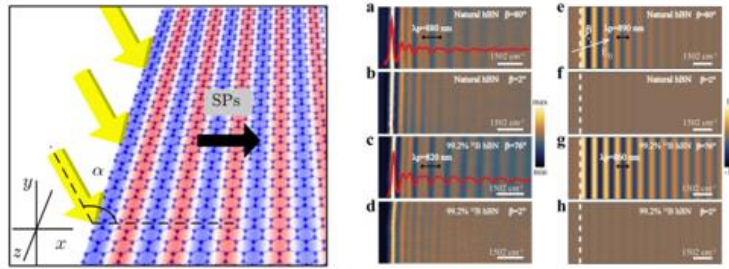


图 1.15 边界激发极化激元。

(左)边界激发石墨烯表面等离激元理论结果(53)； (右)边界激发氮化硼体积声子极化激元实验结果(52)。

Figure 1.15 Schematic of edge excites polaritons.

(Left) Theoretical graphene surface plasmons excited by edge(53); (Right) Experimental hBN volume confined phonon polaritons excited by edge(52).

1.2.4 偶极子激发

我们知道对于偶极子的辐射电场，我们可以通过平面波展开法(附录 6.4)将其分解为波矢从 0 到无穷的平面波的叠加(54, 55)。所以偶极子的辐射电场必然可以提供与极化激元相匹配的入射光波矢从而激发极化激元。因此，可以实现偶极子辐射的方式都可以实现极化激元的激发如：散射型近场光学显微镜中的金属针尖在入射光激发下可以等效为一个电偶极子激发极化激元(56)；在入射光激发

下，金属天线也可以实现偶极子辐射激发极化激元(56)；此外金属中的局域表面等离子激元也可以实现偶极子共振产生偶极子辐射(22)。

1.2.5 电子束激发

对于表面等离子激元的研究最开始就是基于快电子通过金属材料时产生的特殊的能量吸收现象(34)。因此电子与光子一样，也可以为极化激元提供能量和动量实现激发。对光子而言由于动量不匹配需要提供额外的动量匹配装置来实现动量补偿从而激发极化激元。而对于运动的电子束而言，根据电子在金属材料中的非弹性散射就可以很容易实现动量匹配激发极化激元。利用电子束激发的原理，我们可以通过测量电子束在通过金属和其它极化激元的材料时产生的能量损失来研究材料中的极化激元性质(21)。

1.3 极化激元的研究方法

1.3.1 实验方法

1.3.1.1 散射型扫描近场光学显微镜

对极化激元的实空间成像研究最方便也是最普遍的实验方法便是利用散射型扫描近场光学显微镜来实现极化激元的激发和近场探测。图 1.16 是散射型扫描近场光学显微镜(s-SNOM)的装置示意图(57)。

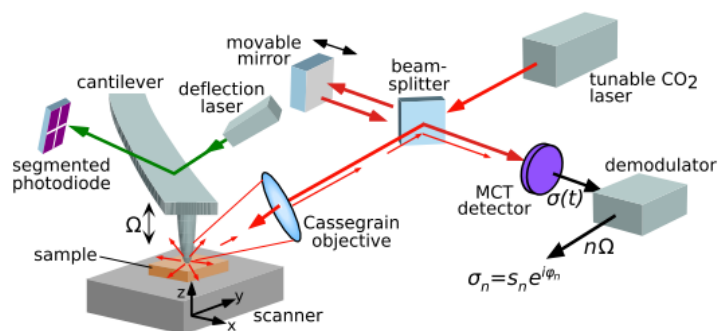


图 1.16 散射型扫描近场光学显微镜示意图(57)。

Figure 1.16 Schematic representation of the s-SNOM setup(57).

可以看到整个实验装置主要可以分为三个部分：

一是原子力显微镜(AFM)系统：实验时通过移动压电陶瓷位移平台上的样品对样品表面形貌利用 AFM 针尖扫描成像，同时外光路将入射光聚焦到针尖和样品间，AFM 针尖提供额外的动量补偿来激发极化激元，并将电场强度信号散射到远场沿原光路返回。

二是外部光路系统：主要由一个迈克尔逊干涉仪构成。首先入射光经过分束镜一束光经光路汇聚到 AFM 针尖上与样品间，同时上下振动的针尖将近场的极化激元电场强度信号以 Ω 的振动频率进行调制并通过原光路返回到分束镜后与另一束经过以频率 M 振动的振镜调制的参考光干涉后进入探测器。

三是探测系统：探测系统是散射型扫描近场光学显微镜的重点，主要是要将样品表面的近场信号和强烈的背景信号区分开来，从而得到干净的近场信号。

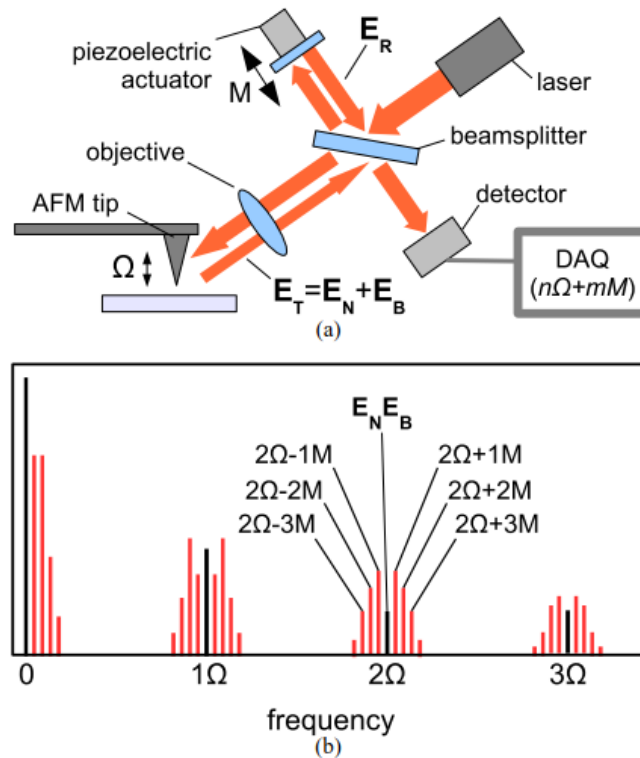


图 1.17 散射型扫描近场光学显微镜近场信号探测。

(a) 伪外差探测装置(57); (b) 探测器输出光谱信号示意图(57)。

Figure 1.17 Near field signal detection of s-SNOM.

(a) Pseudo-heterodyne detection setup(57); (b) The schematic representation of the corresponding detector output spectrum(57).

可以看到针尖散射的调制信号

$$E_T = E_N + E_B \cdots \cdots (1.51)$$

对针尖信号以频率 Ω 做傅里叶展开有：

$$E_T = E_N + E_B = \sum_{n=0}^{\infty} E_{N,n} \cos(n\Omega t) + \sum_{n=0}^{\infty} E_{B,n} \cos(n\Omega t) \cdots \cdots (1.52)$$

对于背景信号，可以认为是一个稳定的值，大小不随针尖的振动而改变，另一方面，由于近场信号是随样品表面高度变化的倏逝场，因此其信号大小受针尖高度影响很大，随着针尖振荡频率 Ω 周期性变化。因此在针尖散射信号的傅里叶展开项中，背景信号在高阶项（ $n \geq 2$ ）内基本上就被滤掉，只剩下受针尖振动调制的近场信号。

然而，由于探测器探测的近场强度信号 $I \propto |E_N + E_B|^2$ ，因此对于高阶解调的针尖信号

$$u_n = E_{B,0} E_{N,n}^* + E_{B,0}^* E_{N,n} \cdots \cdots (1.53)$$

可以看到在近场强度信号中仍然存在 0 阶的背景信号的影响，还没有能够完全过滤掉背景信号，此时的背景信号也叫“乘法背景”。此时需要引入另一束由以频率为 M 的振镜调制的参考光与散射光进行干涉过滤掉背景信号。经过参考光的干涉后则探测器探测的信号强度

$$I_{det} \propto |E_N + E_B + E_R|^2 \cdots \cdots (1.54)$$

与针尖信号的解调原理类似，针尖信号在经过参考光的干涉后，其傅里叶展开项也包含了不同阶数的解调信号。由于振镜的振动频率 M （百赫兹量级）远小于针尖的调制频率 Ω （200-300 kHz），因此如图 1.17b，其不同阶数的振镜解调信号（橙色部分）分布在“乘法背景”的针尖解调信号两侧（黑色部分）。此时我们可以过滤掉“乘法背景”的近场信号而得到与参考光信号相关的近场信号。当振镜振幅为 0.21λ 时，根据不同阶数的振镜调制信号 $n\Omega+1M$ 和 $n\Omega+2M$ 的组合运算， n 阶近场强度和相位信号分别为(57)：

$$S_{N,n} = 2.16k \sqrt{U_{n,1}^2 + U_{n,2}^2} \cdots \cdots (1.55)$$

$$\varphi_{N,n} = \arctan(2.16 \frac{U_{n,2}}{U_{n,1}}) \cdots \cdots (1.56)$$

其中 k 为常数， $U_{n,1}$ 和 $U_{n,2}$ 分别为 1 阶和 2 阶振镜解调的近场信号。

相较于透射式扫描近场光学显微镜(58)，散射型扫描近场光学显微镜不需要将入射光耦合到针尖内，对针尖要求不高，因此其频率覆盖范围可以从可见光到太赫兹波段，可以实现宽光谱范围的成像研究。同时近场光学显微镜的分辨率主

要取决于 AFM 的针尖大小，而透射式扫描近场光学显微镜对针尖要求比较高，需要将入射光耦合到针尖内部，因此其尺寸一般比较大(50 nm)，而在散射型扫描近场光学显微镜中，可以做到 10 nm 左右的直径尺寸而不影响极化激元的激发和探测，可以极大的提高空间分辨率。本文中，我们主要利用散射型扫描近场光学显微镜来研究砷化铟半导体纳米线、石墨烯及氮化硼的极化激元性质。

1.3.1.2 远场显微镜研究

除了散射型扫描近场光学显微镜之外，我们也可利用传统的远场显微镜技术来研究介质中极化激元的性质。其中最常用的是利用暗场显微镜来研究金属纳米颗粒的散射光谱。暗场显微镜中由于只收集和探测被物体散射的入射光，因此其视野背景是黑色的，而只有被探测的物体边缘是亮的，最高可以实现 10 nm 分辨率的探测(59)。

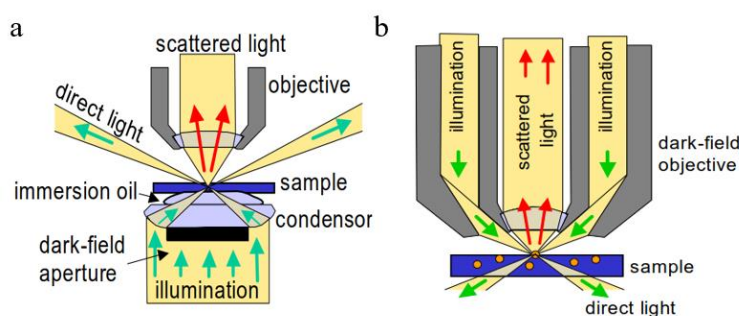


图 1.18 暗场光学显微镜示意图。

(a) 透射式暗场光学显微镜示意图(59); (b) 反射式暗场光学显微镜示意图(59)。

Figure 1.18 Schematic of Dark-field microscopy.

(a) Schematic of Dark-field microscopy in transmission(59); (b) Schematic of Dark-field microscopy in reflection(59).

如图 1.18(a)和 1.18(b)所示为分别为透射式和反射式的暗场光学显微镜。暗场显微镜中，通过使得只有大角度的入射光可以照射到样品上，因而物镜只能收集样品表面小角度的散射光，大部分入射光都被散射到物镜以外，整个观察视野是黑色的，只有样品表面的散射光可以进入物镜。利用暗场光学显微镜可以实现小尺寸的金属纳米颗粒的散射光谱研究。

暗场显微镜只能测量纳米颗粒的散射光谱, 对于金属纳米颗粒的消光光谱, 我们还可以使用紫外-可见分光光度计来测量通过样品的入射光的强度变化, 得到其消光光谱。对于分光光度计一般用来测量透明样品或者在水溶液中的样品, 本文中我们利用紫外-可见分光光度计来研究 DNA 刻蚀的银纳米三角片样品的消光峰变化情况。

1.3.1.3 电子能量损失能谱

对于一束入射到样品上的电子束, 电子束由于受到样品中其他粒子的相互作用发生非弹性散射而造成能量损失, 通过测量非弹性散射电子的能量损失可以分析样品与电子束的相互作用过程。最开始对表面等离激元的研究便是通过计算一束快电子打到金属薄膜上产生的能量损失而发现的一种新的能量吸收峰(34)。通过扫描透射式电子显微镜(STEM)技术结合电子能量损失谱光谱仪的电子能量损失谱测量方法可以具有超高的空间(1 nm)和能量(0.1 eV)分辨率, 可以用来研究纳米尺度的金属纳米颗粒的等离激元性质(60)。但是其样品要求也比较严格, 同时实验需要在真空条件下进行, 同时还需要使电子束能够穿透样品。本文中我们主要利用电子损失能谱法研究不同直径的金纳米团簇能量损失峰变化情况。

1.3.2 数值计算方法

对于极化激元的研究主要还是通过求解麦克斯韦方程组来得到材料对外界电磁波的响应, 进而得到其电磁场分布。然而在处理实际的问题时, 由于实验结构一般比较复杂, 因此很难得到精确的解析解。此时就需要通过数值计算的方法来模拟实际结构, 得到数值解。下面我们将简要介绍边界元法和有限元法两种常用的数值计算方法来求解麦克斯韦方程组得到极化激元的电磁场响应情况。

对于边界元法, 其本质还是根据麦克斯韦方程组来求解不同介电常数的介质对电磁波的响应情况。对于均匀各向同性的介质, 我们将对其电磁波响应的求解简化为对介质表面电磁场响应的求解。这是因为在同种材料中, 电磁场的方程可以根据电磁波在材料中的传播得到。边界元法就是利用这一特点, 可以将纳米结构近似为只有纳米结构边界一层的表面结构, 此时通过电磁场边界条件我们就可以轻松的得到电磁场的解。1975 年 Fuchs(61)就通过边界元法计算了金属立方体的局域表面等离激元模式, 而在 2002 年 Garcia de Abajo 和 Howie 进一步利用边

界元法模拟了电子能量损失谱的实验(62)，随后 Hohenster 和 Trugler 完善了边界元法求解过程，发展出了针对金属纳米颗粒等离激元研究的边界元算法 MNPBEM(63)。边界元法求解过程是将结构等效于一个二维界面，因此求解量变小，所以边界元法在计算速度上会优于其他的数值解法。另一方面边界元法要求求解结构必须是均匀、各向同性的而且其边界界面的介电常数环境必须是一个突变的非连续函数，所以这也限制了边界元法的使用范围。然而对于大多数的金属结构，这都是普适的。在本文中我们主要利用基于 MNPBEM 的 Matlab 计算工具来对银纳米三角片和金纳米团簇的局域表面等离激元性质进行研究。

另一方面，有限元法是一种求解麦克斯韦偏微分方程组的数值计算方法。其基本原理是通过将复杂形状的麦克斯韦方程组的求解分解成简单的、离散化的小的形状来求解。其主要步骤是：首先将整个求解区域划分为离散化的精细网格结构，通过导出每个精细网格的变分方程将其与初始条件相关联，然后通过 Helmholtz 方程和边界条件求解得到每一个网格处的电磁场信息。与边界元法相比，有限元法可以很容易地处理复杂形状的结构以及各向异性的材料问题，其适用范围比较广。但是有限元同时需要将整个求解区域进行网格划分，因而求解自由度比较大，计算时间比较长。目前主要的利用有限元法的商业软件包括 Comsol, ANSYS, FEM 等。本文中，我们主要应用 Comsol 对介电常数各向异性的 hBN 圆盘的消光机制、砷化镓半导体纳米线的表面等离激、石墨烯表面等离激元和二维氮化硼体积声子极化激元性质进行研究。

第 2 章 纳米结构极化激元研究

对于纳米结构的极化激元,我们一般关注局域型的极化激元在纳米结构中的电磁场响应行为。本章,我们主要介绍了银纳米三角片中的局域表面等离子激元研究,金纳米团簇的局域表面等离子激元的电子损失能谱研究以及氮化硼纳米元盘中的声子极化激元消光机制研究。研究方法以理论模拟方法为主,利用边界元法来模拟平面波激发研究银纳米三角片中的局域表面等离子激元以及模拟金纳米团簇的电子损失能谱中局域表面等离子激元的吸收现象,最后利用有限元法研究了各向异性的氮化硼纳米圆盘中的消光机制。

2.1 银纳米三角片局域表面等离子激元研究

对纳米材料形状的精确调控是实现各种纳米器件应用的重要基础(64, 65),但是由于缺乏精确的操纵技术和相应的表征方法,定量形状演变尤其困难。与球形金属纳米材料相比,非各向对称的金属纳米材料因其在形状依赖的光学特性方面的压倒性优势而受到越来越多的关注。由于具有强光学响应和宽消光区域的优点,银纳米三角片作为非各向对称金属纳米材料被广泛研究(66)。根据银纳米颗粒局域表面等离子激元共振与其形状结构相关的特性,我们理论计算定量表征了不同 DNA 刻蚀塑形的银纳米三角片的消光特性,确定了银纳米三角片的实时形态演化过程。研究表明了 DNA 在银纳米三角片介导塑形中的作用,有利于进一步的 DNA 生物传感器的设计制造。本研究工作提供了一种精确且定量的控制非各向对称金属纳米材料形态的方法。

2.1.1 边界元法

对金属纳米结构中的局域表面等离子激元行为的研究本质上是研究金属纳米材料的介电常数对电磁波的响应,根本问题在于求解麦克斯韦方程组。对于介电常数各向同性的均匀金属结构,我们可以利用边界元法来求解麦克斯韦方程组,从而得到纳米结构的电磁波响应情况。

本节中我们研究的银纳米三角片尺寸均小于 50 nm，考虑其尺寸远小于入射光波长(67)，此时我们可以利用准静态近似来求解泊松方程或者拉普拉斯方程得到静电势。引入准静电格林函数(62, 63):

$$\nabla^2 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -4\pi\delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad \dots\dots\dots(2.1)$$

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad \dots\dots\dots(2.2)$$

此时求解泊松方程可以得到电位势

$$\phi(\mathbf{r}) = \phi_{ext}(\mathbf{r}) + \oint_{\partial V} G(\mathbf{r}, \mathbf{s}') \sigma(\mathbf{s}') ds' \quad \dots\dots\dots(2.3)$$

在这里我们引入感应表面电荷 σ ，而根据电位势在表面的法向分量：

$$\lim_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{s}} \mathbf{n} \cdot \nabla \phi(\mathbf{r}) = \lim_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{s}} \frac{\partial \phi(\mathbf{r})}{\partial n} = \lim_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{s}} \int_{\partial V} \frac{\partial G(\mathbf{r}, \mathbf{s}')}{\partial n} \sigma(\mathbf{s}') ds' + \frac{\partial \phi_{ext}(\mathbf{r})}{\partial n} \quad \dots\dots\dots(2.4)$$

当 $\mathbf{r}$ 取极限 $\mathbf{s}$ 时(68)，表面电荷 σ 近似为常数，此时

$$\lim_{z \rightarrow \pm 0} \mathbf{n} \cdot \int \frac{\mathbf{r}-\mathbf{s}}{|\mathbf{r}-\mathbf{s}|^3} ds' = \lim_{z \rightarrow \pm 0} 2\pi z \int_0^R \frac{\rho d\rho}{(\rho^2+z^2)^{3/2}} = \pm 2\pi \quad \dots\dots\dots(2.5)$$

因此

$$\frac{\partial \phi(\mathbf{s})}{\partial n} = \pm 2\pi\sigma(\mathbf{r}) + \int_{\partial V} F(\mathbf{s}, \mathbf{s}') \sigma(\mathbf{s}') ds' + \frac{\partial \phi_{ext}(\mathbf{s})}{\partial n} \quad \dots\dots\dots(2.6)$$

$$F(\mathbf{s}, \mathbf{s}') = \frac{\partial G(\mathbf{s}, \mathbf{s}')}{\partial n} \quad \dots\dots\dots(2.7)$$

$F(\mathbf{s}, \mathbf{s}')$ 为表面微分的格林函数，满足求和规则(69):

$$\oint_{\partial V} F(\mathbf{s}, \mathbf{s}') ds' = 2\pi \quad \dots\dots\dots(2.8)$$

此时对于数值计算而言从边界积分转变为边界元的求和，同时根据麦克斯韦方程的边界连续条件计算表面电荷。由切向电场的连续性，边界两侧表面电荷相同，并且根据边界电位移关系：

$$\varepsilon_2 \left(2\pi\sigma + F\sigma + \frac{\partial \phi_{ext}}{\partial n} \right) = \varepsilon_1 \left(-2\pi\sigma + F\sigma + \frac{\partial \phi_{ext}}{\partial n} \right) \quad \dots\dots\dots(2.9)$$

$$(\Lambda + F)\sigma = -\frac{\partial \phi_{ext}}{\partial n} \quad \dots\dots\dots(2.10)$$

$$\Lambda = 2\pi \frac{\varepsilon_2 + \varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad \dots\dots\dots(2.11)$$

据此表面电荷为

$$\sigma = -(\Lambda + F)^{-1} \frac{\partial \phi_{ext}}{\partial n} \quad \dots\dots\dots(2.12)$$

将表面电荷 σ 代回方程(2.3)，我们可以得到准静态近似下电位势 ϕ 的解，而根据表面电荷可以求解偶极矩动量进而准静态近似下的光学截面(54):

$$P_{sca} = \frac{8\pi}{3} k^4 |\mathbf{d}|^2 \quad \dots\dots\dots(2.13)$$

$$P_{abs} = 4\pi k \Im m(\mathbf{e} \cdot \mathbf{d}) \cdots \cdots \cdots (2.14)$$

$$P_{ext} = P_{sca} + P_{abs} \cdots \cdots \cdots (2.15)$$

2.1.2 银纳米三角片中的局域表面等离激元

2.1.2.1 银纳米三角片的合成

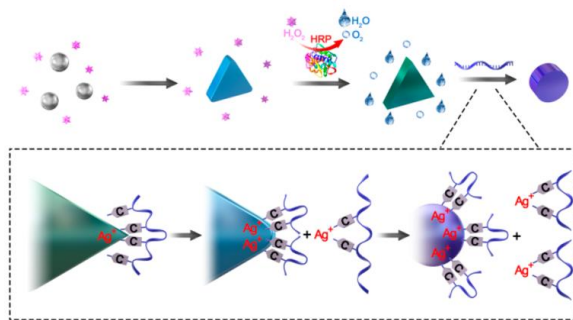


图 2.1 辣根过氧化氢酶保护的银纳米三角片 DNA 刻蚀塑形过程示意图。

Figure 2.1 Schematic Illustration of HRP-Induced Protection and DNA-Guided Postshaping of AgNTs.

在银纳米三角片(AgNTs)的各种合成方法中,化学合成显示出高产率和程序简单的优越性(70, 71)。其中过氧化氢在化学合成中是必需的,但其功能随剂量的不同而变化。在一定范围内,高浓度的过氧化氢有助于提高银纳米三角片的质量和产量,但是过量的过氧化氢也会损坏银纳米三角片,甚至可能在短时间内导致银纳米三角片的消失(71)。除蛋白质外,辣根过氧化物酶(HRP)是分解过氧化氢的最有效酶之一。因此,HRP 解决了银纳米三角片中残留过氧化氢的问题,可以获得稳定且完整的银纳米三角片。另一方面,富含胞嘧啶(C)的 DNA 可以蚀刻银纳米三角片(72),利用胞嘧啶含量不同的碱基序列的 DNA 链可以实现不同的刻蚀效果,从而形成不同的银纳米三角片。图 2.1 给出了辣根过氧化氢酶保护的银纳米三角片 DNA 刻蚀塑形的过程。利用 AgNO_3 溶液并通过化学合成法制备银纳米三角片,加入辣根过氧化氢酶保护银纳米三角片,防止过量的过氧化氢分解银纳米三角片。通过向稳定后的银纳米三角片溶液中加入不同的 DNA 分子刻蚀不同时间,得到不同刻蚀形状的银纳米三角片。

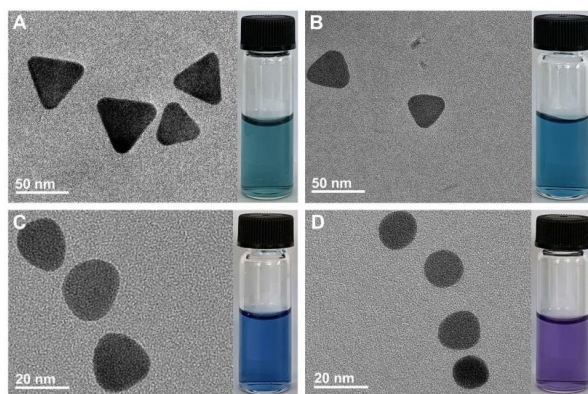


图 2.2 辣根过氧化物酶保护的银纳米三角片样品及其透射电子显微镜成像。

含有 30 个胞嘧啶碱基对的 DNA 刻蚀时间分别为(A) 0 分钟；(B) 10 分钟；(C)70 分钟和 (D)10 天。

Figure 2.2 TEM images and photographs of HRP-protected AgNTs.

Incubation time of (A) 0 min, (B) 10 min, (C) 70 min and (D) 10 day with poly(30C) DNA.

图 2.2 是经过不同刻蚀时间的银纳米三角片的透射电子显微镜成像图。可以看到银纳米三角片的尺寸约为 50 nm，同时富含胞嘧啶的 DNA 分子对银纳米三角片的刻蚀主要是通过刻蚀三角片的顶角最终趋向于将银纳米三角片刻蚀成一个圆盘。对此，我们认为银纳米三角片的 DNA 刻蚀会刻蚀掉三角片的尖锐的角结构，并逐渐将三角片的三个角刻蚀成不同曲率半径的半圆结构。最后我们通过紫外-可见分光光度计测量不同阶段的银纳米三角片的消光光谱，如图 2.3 所示。与理论计算结果相比(73)，分光光度计测量的光谱展宽要宽的多，这是由于实验中测量样品溶液的消光时，样品中其它杂质以及纳米颗粒尺寸的不均匀性对光吸收造成的展宽。但是这种吸收展宽并不影响银纳米三角片的局域表面等离子激元共振信息，我们依然可以得到银纳米三角片的消光峰峰位及强度信息。从消光谱中可以看到经过不同 DNA 刻蚀时间，银纳米三角片的消光光谱在 300-800 nm 的范围内存在三个主要的消光峰结构，分别是 340 nm，480 nm 和 730 nm 附近的峰结构。其中 340 nm 处的消光峰位置和强度不随刻蚀时间改变，这个消光峰是与银纳米三角片厚度相关的共振消光(73)，因此我们可以知道 DNA 分子在刻蚀银纳米三角片时并不会将纳米片刻蚀变薄。而 730 nm 和 480 nm 的消光峰则对应与银纳米三角片局域等离子激元的偶极和四极子共振消光。另一方面，当银三角片

最终被刻蚀成圆盘时，由于圆盘的高度对称性，四极子共振消失(74)。下面我们将通过边界元法计算银纳米三角片消光峰的变化情况。

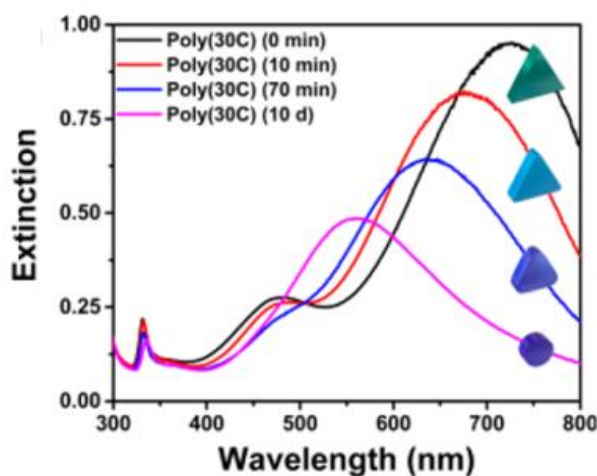


图 2.3 不同刻蚀时间的银纳米三角片的消光光谱。

Figure 2.3 Extinction spectra of AgNTs with different incubation times.

2.1.2.2 边界元法计算银纳米三角片消光峰

要研究银纳米三角片对外界电磁波的响应，求解麦克斯韦方程组得到相应的散射光谱、吸收光谱以及消光光谱首先必须知道银纳米片的介电常数。本节中我们研究的银纳米三角片尺寸约为 50 nm，可以忽略由于尺寸效应造成的介电常数改变(75)。对于金银等贵金属，其在较低光子能量的红外波段都表现出完美导体的性质，其介电常数响应主要是由导带中的自由电子响应来决定，可以用自由电子的 Drude 模型来描述其介电常数。本节中我们主要研究的是可见光波段的消光光谱，当入射光能量在可见光波段时，价带内的电子就能通过带间跃迁产生额外的光吸收，进而影响其介电常数。此时体材料的银的介电常数一般都是根据 Johnson&Christy 的实验数据(76)来为基础进行研究。

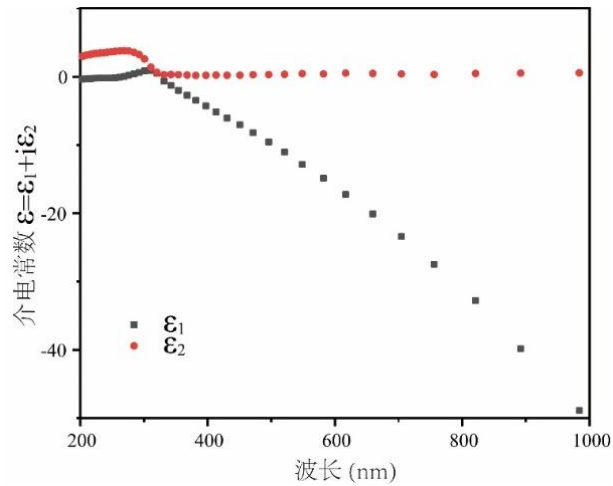


图 2.4 银介电常数。

Figure 2.4 The permittivity of silver.

图 2.4 是计算中所用到的银的介电常数，由 Johnson&Christy 测量的银的折射率的实验数据转换。可以看到在 300 nm 附近银的介电常数发生一个比较明显的变化，这就是由于价带内的电子的跃迁引起的(77)。如图 2.5 所示，我们将银纳米三角片表面离散化为网格单元，再利用边界元法计算银纳米三角片的光谱响应。

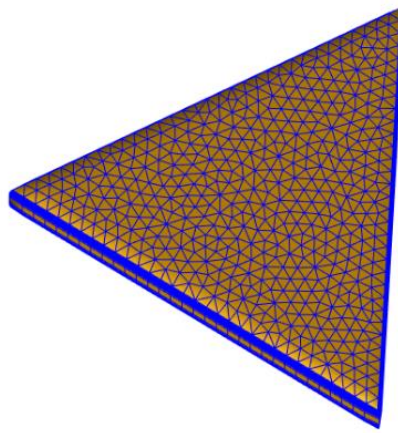


图 2.5 银纳米三角片模型网格划分。

Figure 2.5 The mesh of silver nanotriangle.

图 2.6 是利用边界元法计算得到的处于水溶液介质(折射率为 1.33)中，边长为 50 纳米，厚度为 5 纳米的银纳米三角片的光学截面响应。其中入射光垂直银纳米三角片平面，电场偏振方向分别垂直和平行于纳米片的边。

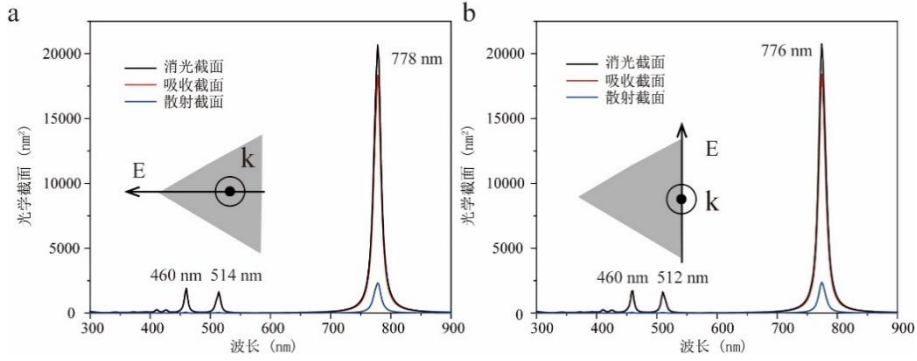


图 2.6 不同偏振方向入射光激发下银纳米三角片光学截面。

(a) 偏振方向垂直三角片的边；(b) 偏振方向平行于三角片的边。

Figure 2.6 Extinction cross section of AgNTs with different polarized incident light.

(a) polarization perpendicular to the edge; (b) polarization along the edge.

如图 2.6 所示，银纳米三角片有三个主要的消光峰，其吸收截面远大于散射截面，消光主要由吸收引起。由于实验中银纳米三角片是悬浮在溶液中的，因此相对于银纳米三角片而言，入射光的偏振方向是随机的，均匀的。进而我们还计算了偏振方向沿着三角片一条边的情况下的消光光谱，如图 2.6(b)所示。可以看到入射光电场偏振方向对三角片消光光谱没有影响。

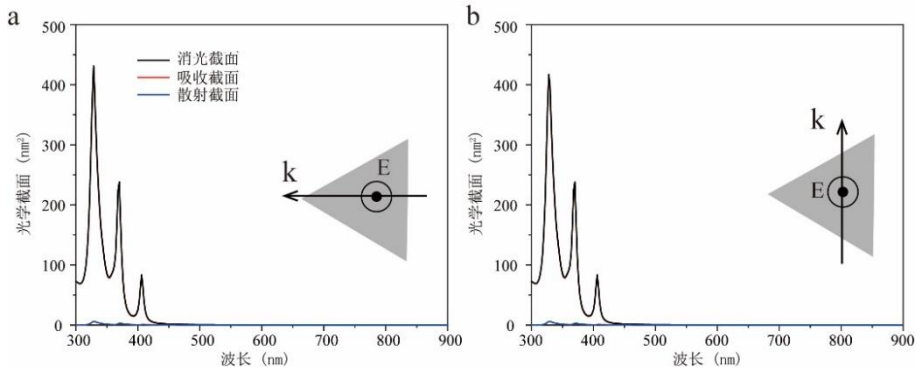


图 2.7 入射光偏振垂直三角片平面时的光学截面。

(a) 入射光方向垂直三角片的边；(b) 入射光方向平行于三角片的边。

Figure 2.7 Extinction cross section of AgNTs with the polarization of incident light vertical to the surface of AgNTs.

Direction of incident light perpendicular to the edge (a) and along the edge (b), respectively.

另一方面我们考虑入射光偏振方向垂直于三角片表面的情况,如图 2.7 所示。可以看到此时其消光峰形状于入射光电场平行三角片平面时完全不同, 780 nm、514nm 和 460nm 处的局域表面等离激元共振消光峰完全消失, 出现了新的消光峰, 其截面面积远小于电场方向平行三角片时的截面面积, 这也实验上银纳米三角片消光峰强度关系一致。

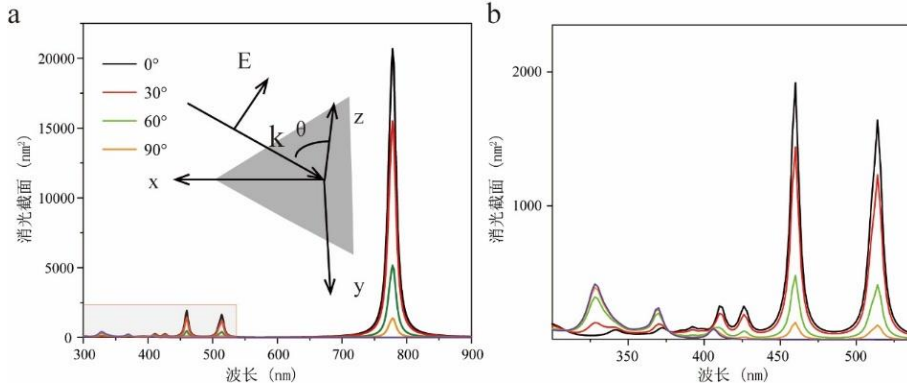


图 2.8 不同入射光角度下三角片消光截面。

(a) 不同入射光角度下三角片消光截面; (b) (a)中阴影区域的放大图。

Figure 2.8 Extinction cross section of AgNTs with different angles of incident light.

(a) Extinction cross section of AgNTs with different angles of incident light; (b) Zoom in of the shadow region (a).

进一步,我们还计算了电场偏振方向从水平偏振到垂直偏振变化时,三角片消光截面的变化情况,如图 2.8 所示,其中图 2.8(b)为图 2.8(a)中阴影部分区域的放大。在不同入射角度 θ 的入射光下,入射光电场在水平方向和垂直方向具有不同的分量,因此其消光截面也不同。可以看到,水平方向和垂直方向上的电场造成的消光效果相互正交,互不影响,不同入射角度的入射光只影响其消光截面强度。

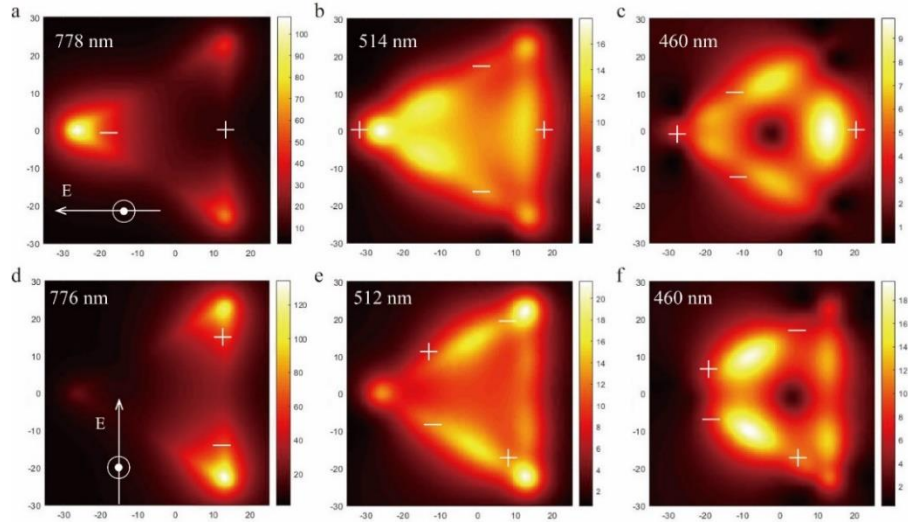


图 2.9 不同入射光条件下银纳米三角片水平面电场强度 $|E|$ 分布。

入射光在(a) 778 nm (b) 514 nm (c) 460 nm 下电场强度分布，入射光偏振方向如(a)中箭头所示；入射光在(d) 776 nm (e) 512 nm (f) 460 nm 下电场强度分布，入射光偏振方向如(d)中箭头所示。

Figure 2.9 Electric field intensity $|E|$ distribution at different incident light.

Electric field intensity $|E|$ distribution at incident light of (a) 778 nm; (b) 514 nm; (c) 460 nm. The polarization of incident light is shown as the arrow in (a); Electric field intensity $|E|$ distribution at incident light of (a) 776 nm; (b) 514 nm; (c) 460 nm. The polarization of incident light is shown as the arrow in (d).

根据计算结果，我们知道水平方向不同偏振方向的入射光，银纳米三角片消光谱在强度和位置几乎一样。根据图 2.6 中不同偏振方向的入射光下三角片的消光光谱，我们给出其共振波长处的电场强度 $|E|$ 分布图，如图 2.9 所示。图中“+”，“-”表示局域表面等离子激元共振的等效电荷位置。从电场强度分布图中可以看到，对于 778 nm 处的消光峰在不同的入射光偏振方向激发下分别表现出偶极共振的电场分布模式，可以断定是由于局域表面等离子激元的偶极共振造成的消光；而 514 nm 和 460 nm 处的消光峰则是三角片中局域表面等离子激元的两个四极共振模式。

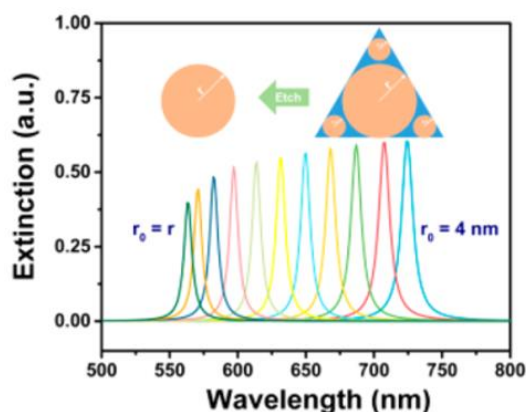


图 2.10 不同刻蚀形状的银纳米三角片的归一化消光光谱和刻蚀过程示意图。

Figure 2.10 Normalized extinction spectra of AgNTs with different etched shapes and the schematic of etching process.

下面我们将讨论当银纳米三角片顶角被刻蚀时的消光光谱。由于 DNA 刻蚀三角片时会从三角片顶点开始刻蚀且不会使三角片变薄，最后将三角片刻蚀为一个圆盘，因此我们通过设置三角片的三个顶点的不同钝化半径来表示经过不同刻蚀时间的银纳米三角片，如图 2.10 中的插图所示。而从图 2.2(A)中我们可以看到对于刚制备好的银纳米三角片，其三个角是钝化的圆角，根据实验结果我们设置最开始的钝化半径为 4 nm，此时其局域表面等离激元的偶极共振消光峰在 730 nm 处，与实验未经 DNA 刻蚀的三角片消光峰位置一致。在图 2.10 的归一化的消光光谱中(我们以边长 50 nm，厚度 5 nm 的顶角未钝化的三角片的消光谱最大值作为归一化强度)，我们可以看到，随着三角片钝化半径的增大，局域表面等离激元的偶极共振消光峰出现蓝移直至 560 nm 附近，符合实验结果。

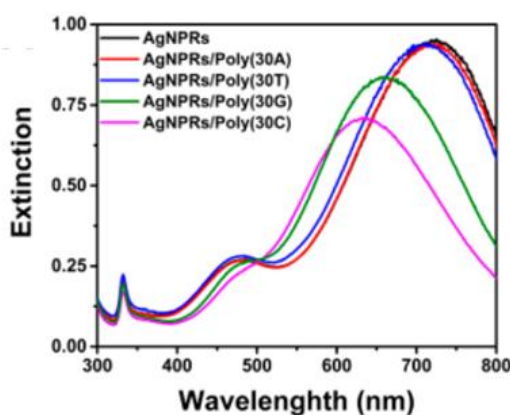


图 2.11 不同 DNA 分子片段刻蚀银纳米三角片 70 分钟后的消光光谱。

Figure 2.11 Extinction spectra of AgNTs with different poly DNA fragment after incubation 70 mins.

最后我们研究了不同 DNA 分子对银纳米三角片的刻蚀效果,如图 2.11 所示,表示不同 DNA 分子刻蚀银纳米三角片 70 分钟后的消光光谱。不同的消光光谱表明,不同的 DNA 分子刻蚀效果不同,DNA 分子刻蚀后的消光光谱蓝移不同。对于富含胞嘧啶(C)的 DNA 分子,其刻蚀效果最好,鸟嘌呤(G)刻蚀效果一般,而腺嘌呤(A)和胸腺嘧啶(T)则基本上不会刻蚀三角片。

2.1.3 小结

通过有限元法研究了不同 DNA 分子刻蚀的银纳米三角片的消光光谱,结合实验的银纳米三角片的消光光谱,我们得到了 DNA 分子在刻蚀过程中主要是通过刻蚀银纳米三角片的顶点来实现刻蚀,并且 DNA 分子并不会将银纳米三角片刻蚀变薄。对于富含不同碱基对的 DNA 分子,我们发现只有富含胞嘧啶(C)和鸟嘌呤(G)的 DNA 分子能够实现刻蚀,其中富含胞嘧啶的 DNA 分子刻蚀效果最好,而腺嘌呤(A)和胸腺嘧啶(T)则基本上不会对银纳米三角片产生刻蚀作用。研究表明了 DNA 分子在银纳米三角片介导塑形中的作用,有利于进一步的 DNA 生物传感器的设计制造。本研究工作提供了一种精确且定量的控制非各向对称金属纳米材料形态的方法。

2.2 金纳米团簇局域等离子激元电子损失能谱研究

随着纳米颗粒尺寸的进一步减小(直径小于 10 nm),由于表面增强相互作用和量子限域效应的影响,小尺寸的团簇材料的物理和化学性质都会发生明显的变化,因此团簇的等离子体共振也会出现新的物理现象(21)。在近十年中,贵金属纳米粒子受到人们的广泛关注,因为它们可以支持局域表面等离子激元共振(LSPR)进而可以在亚波长结构中实现强烈的光吸收和散射,并且其光谱特性可以通过纳米粒子的材料、尺寸、形状、和周围的介质来调制(22)。随着研究的深入,LSPR 在医学治疗、能源领域也都有重要应用,包括癌细胞的光热消融和薄膜光伏电池中的光聚集应用(32, 78, 79)。此外,LSPR 对粒子环境变化的敏感性使得超敏感性传感成为可能,可以应用在包括生物分子和气体检测,反应物吸附的催化监测以及材料分子间电子电荷转移探测研究(80-82)。

金纳米颗粒的等离子体共振在纳米光子学、生物学、传感器应用，光谱学以及太阳能搜集应用等方面都受到了广泛的关注(27, 28, 83)。尽管大尺寸金属纳米颗粒的等离激元性质已经可以在理论和实验上证实及解释，但是随着纳米颗粒尺寸的减小，局域表面等离激元在纳米颗粒中如何变化还有待进一步详细的研究。在金纳米颗粒的研究中，随着金团簇颗粒尺寸的减小，其局域表面等离激元共振峰位置的变化在实验上虽然已经得到了研究，但是大量的实验数据也显示出一些问题，即实验上观测到的局域表面等离激元在不同的实验条件下既有表现出红移的也有表现出蓝移的，没有一个比较明确的实验结果(75)。因此，需要一个比较详细的理论研究方法来研究金纳米颗粒尺寸变化对局域表面等离激元共振的影响。利用高能电子束来轰击纳米颗粒，通过纳米颗粒和电子束间的相互作用造成动能损失的电子损失能谱技术在研究纳米颗粒局域表面等离激元上具有超高的空间分辨率，可以用于研究特定的纳米尺寸的金属团簇的局域表面等离激元性质(60, 84)。本节中，我们主要通过边界元法模拟计算了不同直径的金纳米团簇的局域表面等离激元电子损失能谱吸收峰位置的变化，结合金纳米团簇电子损失能谱实验结果给出了金纳米团簇尺寸变化是如何影响其局域表面等离激元的共振。

2.2.1 计算方法

边界元法同样也可以用来模拟计算电子束与金属纳米颗粒的相互作用产生的电子损失能谱，实现对金属纳米颗粒的局域表面等离激元性质研究。考虑一束电子束穿过或透过金属纳米颗粒并激发等离激元产生能量损失的情况。由于一般情况下电子动能（电子加速一般能量都在几十至几百 KeV）比等离激元能量（几个 eV）高的多，因此，我们可以忽略由于金属等离激元激发引起的电子束速度的变化，进而利用低阶微扰理论来描述电子束的能量损失过程(85, 86)。

考虑各向同性的纳米颗粒其介电常数 $\varepsilon(\omega)$ ，对于 BEM 求解方法中需要的标量势 $\phi(\mathbf{r})$ 和矢量势 $\mathbf{A}(\mathbf{r})$

$$\mathbf{E} = ik\mathbf{A} - \nabla\phi \dots\dots\dots(2.16)$$

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \dots\dots\dots(2.17)$$

其中 $k = \omega/c$ 是波矢， c 是真空光速。根据 Lorentz 规范条件 $\nabla \cdot \mathbf{A} = ik\varepsilon\phi$ ，引入格林函数来定义 Helmholtz 方程

$$(\nabla^2 + k_j^2)G_j(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -4\pi\delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \dots\dots\dots(2.18)$$

$$G_j(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{e^{ik_j|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \dots\dots\dots(2.19)$$

k_j 是介质 j 中的波矢。对于均匀的介电环境，标量势 $\phi(\mathbf{r})$ 和矢量势 $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ 有特解形式

$$\phi(\mathbf{r}) = \phi_{ext}(\mathbf{r}) + \oint_{V_j} G_j(\mathbf{r}, \mathbf{s}) \sigma_j(\mathbf{s}) da \dots\dots\dots(2.20)$$

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \mathbf{A}_{ext}(\mathbf{r}) + \oint_{V_j} G_j(\mathbf{r}, \mathbf{s}) \mathbf{h}_j(\mathbf{s}) da \dots\dots\dots(2.21)$$

ϕ_{ext} 和 $\mathbf{A}_{ext}$ 为外加的微扰的标量和矢量势。而 σ_j 和 $\mathbf{h}_j$ 分别为表面电荷密度和表面电流密度。通过将边界离散化为不同的元胞，我们可以得到一系列的线性方程组，进而根据 σ_j 和 $\mathbf{h}_j$ 求解麦克斯韦方程组，最后计算出各处的势场。

对于一束沿 z 方向运动的电子束，其轨迹方程可以表示为： $\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_0 + \mathbf{v}t$ ，其中 $\mathbf{v} = v\hat{z}$ 。其电荷分布可以写作：

$$\rho(\mathbf{r}, \omega) = -e \int e^{i\omega t} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0 - \mathbf{v}t) dt = -\frac{e}{v} \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) e^{iq(z-z_0)} \dots\dots(2.22)$$

其中 $-e$ 和 v 分别表示电子束电量和速度， $\mathbf{R}_0$ 是垂直电子束入射方向的 x - y 平面的位置参数， $q = \frac{\omega}{v}$ 表示波数。因此其与电荷分布相关的标量和矢量势，可以在无限大的空间内求解：

$$\phi_{ext}(\mathbf{r}) = -\frac{2}{v\epsilon_j} K_0\left(\frac{q|\mathbf{R}-\mathbf{R}_0|}{\gamma_j}\right) e^{iq(z-z_0)} \dots\dots\dots(2.23)$$

$$\mathbf{A}_{ext}(\mathbf{r}) = \epsilon_j \frac{v}{c} \phi_{ext}(\mathbf{r}) \dots\dots\dots(2.24)$$

K_0 表示零阶修正贝塞尔函数， $\gamma_j = (1 - \epsilon_j v^2/c^2)^{-1/2}$ 。带入方程(2.23)，求解麦克斯韦方程组则可得到各处的电势解。忽略纳米颗粒等离子激元与电子束的相互作用产生的微小速度的改变，电子束的能量损失可以表示为

$$\Delta E = e \int \mathbf{v} \cdot \mathbf{E}_{ind}[\mathbf{r}(t), t] dt = \int_0^\infty \hbar\omega \Gamma_{EELS}(\mathbf{R}, \omega) d\omega \dots\dots(2.25)$$

其中能量损失概率

$$\Gamma_{EELS}(\mathbf{R}, \omega) = \frac{e}{\pi\hbar\omega} \int \Re \{ e^{-i\omega t} \mathbf{v} \cdot \mathbf{E}_{ind}[\mathbf{r}(t), \omega] \} dt + \Gamma_{bulk}(\omega) \dots\dots(2.26)$$

$\mathbf{E}_{ind}$ 是感应电场，可以由表面电荷和电流分布计算得到的势矢得出， Γ_{bulk} 是电子束通过损耗介质时的能量损失概率(60)，根据准静态近似， Γ_{bulk} 正比于能量损失函数 $\Im m[-1/\epsilon(\omega)]$ 和电子束在介质中的穿透深度。

2.2.2 结果与讨论

我们知道对于金属局域表面等离激元的研究在本质上还是研究金属介电常数对入射光的影响。对于金银等贵金属，其在较低光子能量的红外波段都表现出完美导体的性质，其介电常数响应主要是由导带中的自由电子响应来决定。但是当入射光能量在可见光波段时，价带内的电子就能通过带间跃迁实现额外的光吸收，进而影响其介电常数。体材料的金的介电常数一般都是根据 Johnson&Christy 的实验数据来为基础进行研究。理论上则是将其介电常数分为两部分，一是由带内自由电子吸收引起的 Drude 项，其二是带间的电子跃迁吸收，一般用一个或多个 Lorentzian 振荡模型描述。本文中，我们主要根据 critical point analysis 来描述金的带间跃迁吸收项，其介电常数可写为(87):

$$\varepsilon_{bulk}(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_f} + \varepsilon_{cp1} + \varepsilon_{cp2} \dots\dots\dots(2.27)$$

其中 $\varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_f}$ 描述的是带内自由电子的介电响应, ε_{∞} 是高频的介电贡献, ω_p 是等离子体频率, γ_f 是自由电子散射频率, ω 是入射光角频率。而 ε_{cp1} 和 ε_{cp2} 描述的是带间电子的介电响应。

$$\varepsilon_{cp1} = A_1 \left[-\frac{\sqrt{\omega_{g1} - \omega_{01}}}{2(\omega + i\gamma_1)^2} \ln \left(1 - \left(\frac{\omega + i\gamma_1}{\omega_{01}} \right)^2 \right) + \frac{2\sqrt{\omega_{g1}}}{(\omega + i\gamma_1)^2} \tanh^{-1} \left(\sqrt{\frac{\omega_{g1} - \omega_{01}}{\omega_{g1}}} \right) - \frac{\sqrt{\omega + i\gamma_1 - \omega_{g1}}}{(\omega + i\gamma_2)^2} \tanh^{-1} \left(\sqrt{\frac{\omega_{g1} - \omega_{01}}{\omega + i\gamma_1 - \omega_{g1}}} \right) - \frac{\sqrt{\omega + i\gamma_1 + \omega_{g1}}}{(\omega + i\gamma_1)^2} \tanh^{-1} \left(\sqrt{\frac{\omega_{g1} - \omega_{01}}{\omega + i\gamma_1 + \omega_{g1}}} \right) \right] \dots\dots(2.28)$$

$$\varepsilon_{cp2} = -\frac{A_2}{2(\omega + i\gamma_2)^2} \ln \left(1 - \left(\frac{\omega + i\gamma_2}{\omega_{02}} \right)^2 \right) \dots\dots\dots(2.29)$$

随着金纳米团簇尺寸的进一步减小, 最直接的影响是导带中自由电子运动受到团簇边界尺寸的散射。如图 2.12 示意图所示, 在块体材料中, 导带内自由电子在体材料中的碰撞主要包括自由电子间的库伦作用碰撞和与金原子离子实间的碰撞, 而在团簇中, 自由电子在运动到团簇边界时还会受到边界的散射使其散射几率增加。

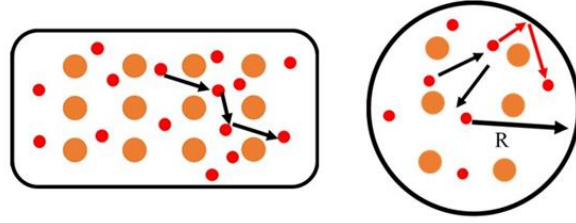


图 2.12 不同尺寸的金属中电子的散射过程。

(左) 体材料; (右) 纳米颗粒。

Figure 2.12 Schematic of the scattering of electron in metal.

(Left) Bulk metal; (Right) Metal nanoparticle.

对于受到团簇尺寸修正的导带自由电子, 其散射几率可以表示为(88):

$$\gamma = \gamma_f + A \frac{v_f}{R} \dots\dots\dots(2.30)$$

其中 v_f 是金纳米颗粒中自由电子的费米速度, R 是纳米颗粒半径, A 是与团簇相关的常数, 其大小主要取决于电子在边界的散射过程(受到团簇形状, 边界表面电荷, 表面吸附等影响), 一般取值范围在 0.1-2 之间。对于完全的弹性散射过程, $A=0$; 对于球形纳米颗粒中的自由扩散散射过程, $A=4/3$; 对于各向同性的非弹性散射过程, $A=1$; 若再考虑纳米颗粒边界(表面电荷)引入的额外散射作用, $A>1$ (75, 88-90)。可以看到, 当引入电子散射限制条件后, 电子散射几率增加。此时修正的金纳米团簇介电常数为:

$$\varepsilon_{cluster}(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega(\gamma_f + A \frac{v_f}{R})} + \varepsilon_{cp1} + \varepsilon_{cp2} \dots\dots\dots(2.31)$$

可以看到, 对于团簇介电常数的修正仅限于自由电子, 而对于价带中的电子并不做改变, 这是由于价带中的电子的运动主要是光吸收引起的跃迁行为, 不会受到团簇尺寸的影响。图 2.13 我们给出了当 $A=1$ 时, 不同直径的金团簇颗粒的介电常数 $\varepsilon_{cluster}(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ 变化情况。

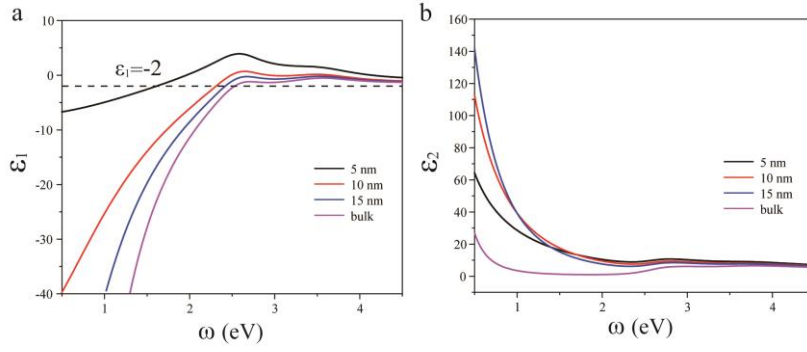
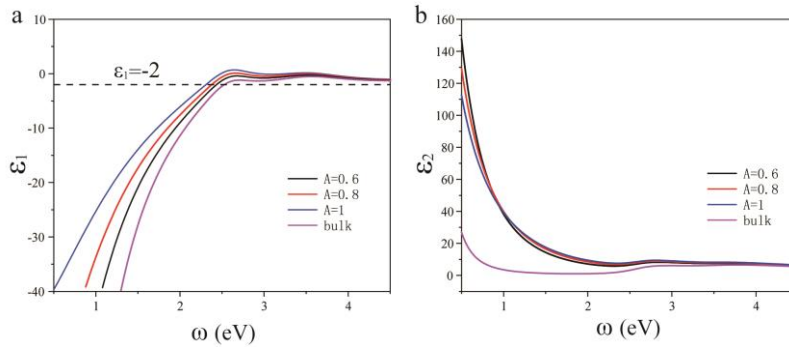


图 2.13 不同直径的金团簇介电常数修正。

Figure 2.13 The modified permittivity of different diameters of Au cluster.

可以看到随着尺寸的减小, 团簇介电常数实部逐渐增大, 虚部没有表现出明显的变化趋势。与体材料介电常数相比, 尺寸修正的介电常数实部和虚部都增大。对于金团簇我们可以近似看作一个球形, 根据纳米球的局域表面等离子激元共振研究(公式 1.31), 当金属介电常数 $\epsilon = -2$ 时(背景环境为空气), 其极化率最大, 对应出现共振吸收。从图 2.13(a)中可以看到, 当团簇尺寸减小时, 介电常数实部 $\epsilon_1 = -2$ 时对应的能量位置出现红移, 因此其吸收峰位置理论上应该表现为红移。另一方面, 对于不同的 A 值, 我们给出了直径 10 nm 时的金团簇介电常数变化情况, 如图 2.14 所示。类似的可以看到对于不同的 A 值, 金团簇介电常数实部随 A 值增大而增大, A 值越大介电常数实部增大越显著。

图 2.14 直径 10 nm 的金团簇在不同 A 值下的修正介电常数。Figure 2.14 The modified permittivity of Au cluster with 10 nm diameter under different value of A .

实验上我们利用扫描透射式电子显微镜(STEM)技术结合电子能量损失谱光谱仪测量金纳米团簇的电子损失能谱。如图 2.15(a)所示, 为不同原子数目的金纳

米团簇 STEM 成像, 对于不同原子数目金团簇直径不一样, 最大的金团簇直径约为 15 nm, 而最小的金团簇直径为亚纳米级别。在图 2.15(b)中, 我们分别在直径 15 nm 的金纳米团簇的中心和边缘上测量其电子损失能谱。可以看到中心处和边缘处的电子损失能谱并不相同, 这是由于中心处的能量损失包括了体等离子激元和局域表面等离子激元的吸收, 而在边界处只包含局域表面等离子激元的吸收(21)。由于体等离子激元频率不随团簇大小变化(21), 我们测量了不同直径金团簇边界处的电子损失能谱, 如图 2.15(c)所示。可以看到, 团簇能量损失谱吸收峰随直径的减小出现红移, 这与由金团簇介电常数变化引起的局域表面等离子激元共振变化一致。而当团簇直径降到 4 nm 以下时即原子数目为 887 时, 可以看到电子损失谱又出现了蓝移, 而当原子数目为 500 时又出现了新的吸收峰。对此我们认为团簇直径在 4 nm 以下时出现了其它新的物理机制(如单电子的新的能级跃迁)影响电子束能量的吸收, 本文中我们不进行讨论。

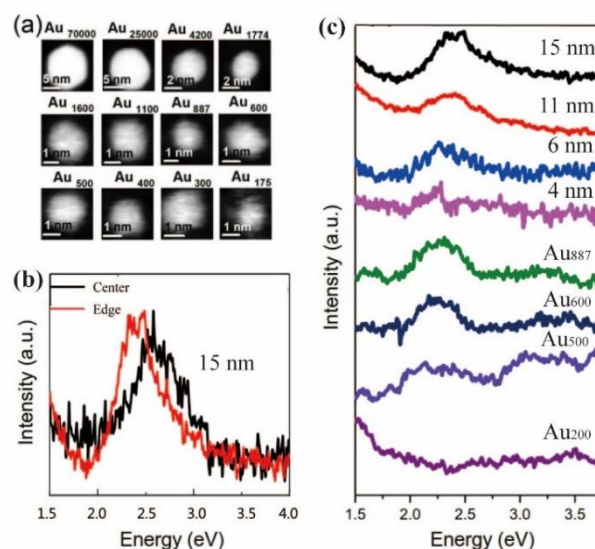


图 2.15 不同原子数目的金团簇 STEM 成像及电子损失能谱。

(a) 不同原子数目的金纳米团簇 STEM 成像; (b) 直径 15 nm 的金团簇中心处和边缘处的电子损失能谱; (c) 不同原子数目的金团簇边缘处电子损失能谱。

Figure 2.15 STEM images and EEL spectra of gold atomically precise clusters with N .

(a) STEM images of gold atomically precise clusters with N ; (b) EEL spectra of gold cluster with 15 nm diameter from edge (red line) and center (black line) of cluster.

由于金团簇直径与原子数目的三次方成正比,因此在计算中我们将使用不同直径的金纳米团簇来表示不同原子数目的团簇。根据边界元法,我们给出了不同直径的金团簇电子损失能谱计算结果,如图 2.16 所示。其中图 2.16(a)为直径 15 nm 的金团簇的在中心(黑色曲线)和边缘处(红色曲线)的电子损失能谱。可以看到计算结果与实验结果比较吻合,边缘处的局域表面等离激元吸收峰能量要小于体等离激元吸收峰能量。我们随后对不同原子数目的金纳米团簇边缘处损失谱进行测量(其中电子散射的修正参数 $A=1$),如图 2.16(b)所示。可以看到随着团簇直径的减小,能量损失峰位置与实验一样也出现了红移,但是红移量要比实验结果大。

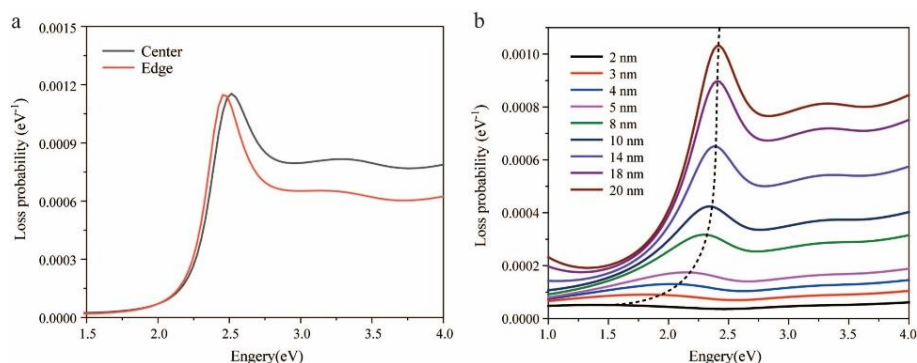


图 2.16 不同直径的金团簇电子损失能谱计算结果。

(a) 直径 15 nm 的金团簇的在中心(红色曲线)和边缘处(红色曲线)的电子损失能谱; (b) 不同直径的金团簇边缘处的电子损失能谱。

Figure 2.16 Numerical EEL spectra of gold clusters with different diameters.

(a) EEL spectra of gold cluster with 15 nm diameter from edge (red line) and center (black line) of cluster; (b) EEL spectra of gold clusters with different diameters from the edge of cluster.

而根据团簇介电常数修正结果,我们可以知道对于较大的 A 值,其介电常数变化较为明显,所以我们改变不同的 A 值,对不同直径的金团簇的电子损失能谱变化情况进行研究,如图 2.17 所示。

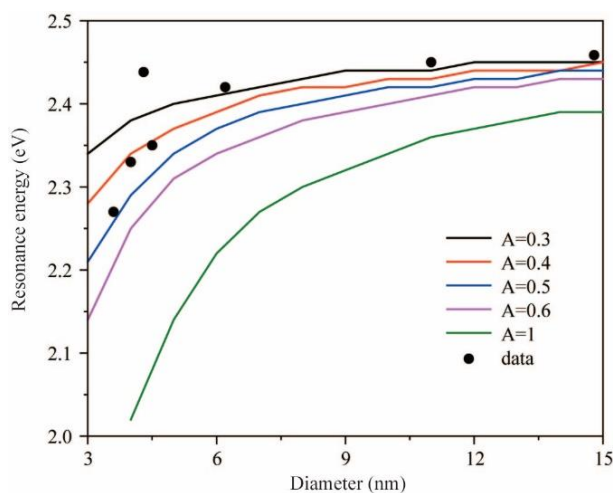


图 2.17 不同 A 值对应的金团簇电子损失能谱共振吸收峰随直径变化关系。

Figure 2.17 The dependence of the resonance energy of EEL spectra and diameter with different value of A .

可以看到对于不同的 A 值，团簇电子损失能谱吸收峰红移量不同。当 A 值较大时，其红移量较为明显。计算结果表明当 $A=0.4$ 时，结果与实验比较吻合，这也与其它文献中 A 的取值相当(75, 88)。因此我们认为在小尺寸的金团簇中其电子散射不仅受到边界的散射物理限制，同时团簇表面其他因素也会对其电子散射造成影响。

2.2.3 小结

通过有限元法，利用 Matlab 模拟计算了金纳米团簇的电子损失能谱，给出了金纳米团簇局域表面等离激元电子损失峰随直径变化的实验和计算结果，并给出了相应的物理解释，与实验结果吻合。结果表明在 4-15nm 直径范围内，金纳米团簇的局域表面等离激元吸收峰随直径减小红移，这是由于团簇尺寸限制的表面散射引起的。金团簇的电子散射修正的介电常数理论可以很好地解释团簇电子损失能谱红移现象。

2.3 氮化硼纳米结构声子极化激元研究

对于一般的贵金属纳米结构而言，当其结构尺寸和入射光波长相当时，可以实现光与物质相互作用的共振增强，进而得到一个增强的局域电场(56, 91, 92)。此外，我们还可以利用局域表面等离激元在金属纳米结构中的共振来实现光与物

质的增强效应(22, 75)。近年来, 共振型金属结构增强光与物质相互作用的特性受到了广泛的研究, 吸引了包括纳米尺寸的生物传感器、表面等离激元共振传感器和表面增强拉曼光谱等传感器和光谱应用研究领域方面的关注(27, 93, 94)。然而, 当入射光波长在红外区域时, 金属表现出完美导体的特性, 几乎可以反射掉全部的入射光(95), 金属与入射光的相互作用主要取决于自由电子碰撞造成的欧姆损耗, 这就使得在红外光谱范围内很难实现纳米尺寸的光与物质相互作用增强效应。与金属中的表面等离激元类似, 极性晶体材料中光学声子频率附近的声子极化激元同样可以实现光与物质的增强作用, 因此局域表面声子极化激元使得在红外区域实现纳米尺寸的光学增强成为可能(10, 45, 96)。更重要的是, 声子的寿命一般在皮秒量级远大于飞秒量级的电子寿命, 因此对于声子晶体天线而言, 一般都拥有很高的品质因子(10)。六方氮化硼(hBN)是层状的二维范德瓦尔斯材料, 拥有各向异性的双曲线型介电常数色散。在其光学声子频率附近, 垂直于晶轴的面内和面外介电常数实部符号相反, 因此可以支持两种类型的声子极化激元(13, 52)。最近氮化硼纳米锥(97)和线性的纳米条形波导(47)中的双曲色散的声子极化激元的新奇物理特性也得到了研究, 展现出了在红外纳米光子学器件的应用潜力。进一步, 由条形氮化硼阵列组成的超表面来实现在纳米光学中对入射光的调控也被提出及实验论证(98)。因此氮化硼纳米结构在红外区域的纳米光子学器件领域, 在微纳结构阵列的超表面器件设计方面具有重要的研究意义, 研究单个氮化硼纳米结构中的光学响应, 了解声子极化激元在纳米结构中的物理特性对设计制造六方氮化硼极化激元器件, 红外纳米光学超表面具有指导意义。

本小节, 我们主要利用有限元法对单个 hBN 纳米圆盘的电磁学响应进行研究。通过数值模拟, 我们指出: 在 hBN 纳米圆盘存在两种不同的消光机制。其一是由氮化硼纳米圆盘边界激发的体积限域的声子极化激元在纳米圆盘间 Fabry-Perot 共振造成的不同阶数的共振消光峰。其二便是 hBN 纳米圆盘边界的局域表面声子极化激元造成的强烈的偶极共振消光峰。其中局域表面声子极化激元造成的偶极共振消光峰消光截面强度比体积限域的声子极化激元的 Fabry-Perot 共振消光大近 3 个数量级; 而且偶极共振处其电磁场增强因子约为 40, 消光峰品质因子为 190, 表现出较高电磁场增强和对特定光操控的能力。通过计算

可以发现, hBN 纳米圆盘偶极共振消光峰可以由金属化的 hBN 纳米圆盘的局域表面声子极化激元的偶极共振模型解释, 其共振峰位置可以由圆盘尺寸精确调控。

氮化硼光学声子位于中远红外波段, 具有强烈的光学响应。利用有限元方法, 模拟了不同结构尺寸的氮化硼结构的光学响应。利用氮化硼声子极化激元可以实现红外波段的纳米结构光学天线, 对 BN 声子极化激元区红外光进行操控, 并实现较强的电磁场增强; 氮化硼的纳米结构具有丰富的红外共振信息, 可以通过改变其结构尺寸可以实现纳米天线共振峰的调制。相比于传统的金属纳米结构, 氮化硼天线可以实现更小的结构体积和较强的电场分布, 实现光与物质的强相互作用, 在纳米光学领域具有重要的研究价值。

2.3.1 计算方法

由于氮化硼介电常数各向异性的特性, 边界元法不能处理这类各向异性的材料。然而通过有限元的方法, 我们利用 Comsol 软件可以得到氮化硼的电磁场响应的数值模拟结果。在数值模拟的模型中, 我们利用一束线偏振的平面波来代替实验中的激光照射氮化硼纳米结构, 得到其电磁场响应。其中散射截面和吸收截面表示为(23, 99):

$$\sigma_{sca} = \frac{1}{I_0} \iint \mathbf{n} \cdot \mathbf{P} dS \dots\dots\dots(2.32)$$

$$\sigma_{abs} = \frac{1}{I_0} \iiint \mathbf{Q} dV \dots\dots\dots(2.33)$$

其中 $\mathbf{n}$ 是指向面外的正交矢量, $\mathbf{P}$ 是坡应廷矢量, I_0 是入射光强度, 散射截面积分取遍整个纳米结构表面。 $\mathbf{Q}$ 表示能量损失密度, 吸收截面积分取遍纳米结构体积。消光截面表示为散射截面和吸收截面之和即,

$$\sigma_{ext} = \sigma_{sca} + \sigma_{abs} \dots\dots\dots(2.34)$$

氮化硼的介电常数是各向异性的, 不同方向的介电常数可以用 Lorentz 模型表示(14, 46):

$$\varepsilon_i(\omega) = \varepsilon_{i,\infty} \left(1 + \frac{\omega_{i,LO}^2 - \omega_{i,TO}^2}{\omega_{i,TO}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_i} \right) \dots\dots\dots(2.35)$$

其中 $i = t, z$ 分别表示垂直和平行于晶轴的面, $\varepsilon_{i,\infty}$ 为高频介电常数, γ_i 是氮化硼晶体中的声子衰减常数, $\omega_{i,LO}$ 、 $\omega_{i,TO}$ 分别表示氮化硼横向和纵向的光学声子频率。

2.3.2 结果和讨论

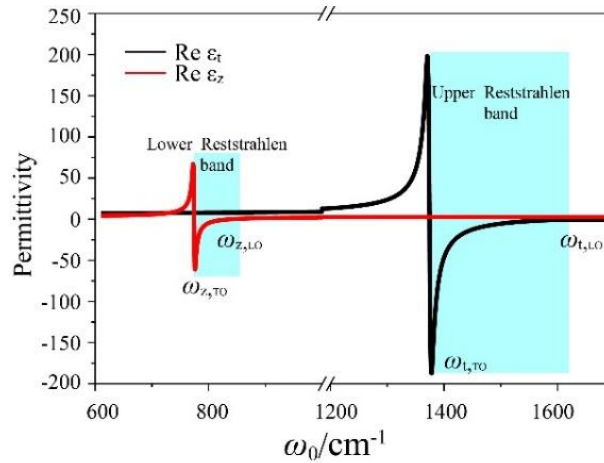


图 2.18 六方氮化硼面内(黑线)和面外(红线)介电常数实部。

Figure 2.18 The real part of the in-plane $\text{Re}(\epsilon_t)$ (black line) and out-of-plane $\text{Re}(\epsilon_z)$ (red line) permittivities of hBN.

图 2.18 是天然 hBN 的介电常数色散关系。其中黑线表示面内介电常数，红线表示面外介电常数。而蓝色部分分别表示上、下剩余射线带(或者余辉带，其范围从横向光学声子到纵向光学声子)，在此范围内 hBN 面内和面外的介电常数异号。在 $760\text{-}825\text{ cm}^{-1}$ 范围内，面内介电常数为正表现为介质，面外介电常数为负表现出金属性因而可以激发出声子极化激元。而在 $1360\text{-}1614\text{ cm}^{-1}$ 范围内，面内介电常数为负，面外介电常数为正，同样可以激发出声子极化激元。由于 hBN 在上剩余射线带具有更大的带宽，可以在更大的频率范围内支持激发出声子极化激元，因此我们主要研究其上剩余射线带内的光学性质。

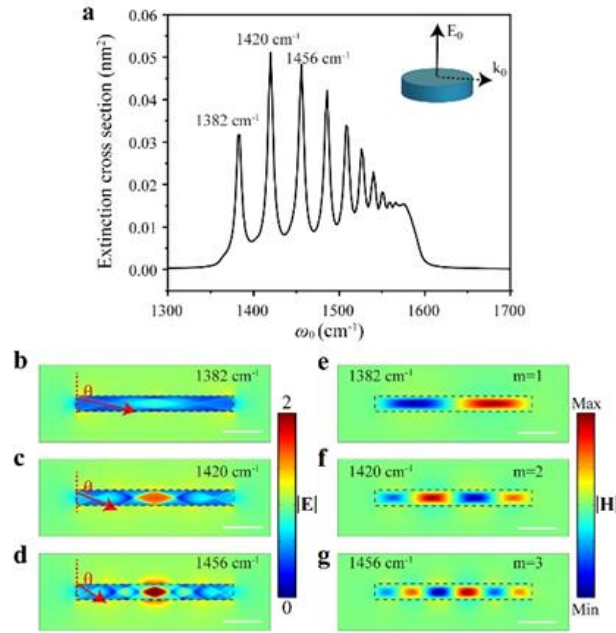


图 2.19 垂直偏振的入射光下氮化硼纳米圆盘电磁场响应。

(a) 直径 20 nm，厚度 2 nm 的氮化硼纳米圆盘消光光谱，插图：入射光示意图；(b)-(d) (a) 中对应频率下纳米圆盘侧面近场电场强度 $|E|$ 分布侧视图；(e)-(g) (a) 中对应频率下纳米圆盘侧面近场磁场强度 $|H|$ 分布侧视图。比例尺：5 nm。

Figure 2.19 Electromagnetic response of hBN nanodisk with out-of-plane polarized incident light.

(a) Extinction spectrum of hBN disk of 20 nm in diameter and 2 nm in thickness with an out-plane polarized incident plane wave. Inset: the schematic of incident light illustrates on the hBN nanodisk; (b)-(d) Side views of the near field distribution of electric field $|E|$ at different frequencies; (e)-(g) Side views of the near field distribution of magnetic field $|H|$ at corresponding frequencies. The black dashed line indicates the boundary of nanodisk. The scale bar is 5 nm.

首先对于入射平面波电场偏振方向垂直于 hBN 纳米圆盘径向平面(即入射光电场方向平行于 hBN 光轴方向)的情况。如图 2.19(a)所示，可以看到 hBN 纳米圆盘(直径 20 nm，厚度 2 nm)消光谱表现出一系列的共振消光峰。我们给出前三个峰位置对应频率下纳米圆盘侧面的电场强度分布图，如图 2.19(b)-(d)所示。如图中的红色箭头所示，可以看到在不同频率下，氮化硼声子极化激元射线在纳米圆盘边界被激发并在圆盘内传播、振荡。另一方面，体积限域的声子极化激元相对于光轴的夹角 θ 满足： $\tan \theta(\omega) = i\sqrt{\epsilon_t}/\sqrt{\epsilon_z}$ ，进一步证明了这种情况下边界激发的是体积限域的声子极化激元。在不同的共振频率位置处，可以看到体积限域

的 hBN 声子极化激元射线从氮化硼边界激发并向其内部传播，并且从边界一侧到另一侧的传播周期刚好为整数个周期，刚好满足腔体内的 Fabry-Perot 共振条件。可以证明，这一传播角度 θ 刚好满足关系： $\tan \theta(\omega) = D/2mh$ ($m=1, 2, 3, \dots$)，即对应着不同阶数的 F-P 共振条件。另一方面，从纳米圆盘侧面的磁场强度分布图 2.19(e)-(g)中，我们可以更加直接和明显的看到这一共振现象，其共振周期刚好对应 1, 2, 3 个整数周期。

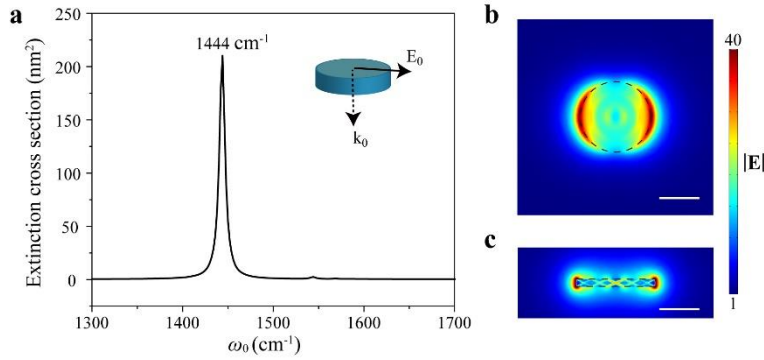


图 2.20 水平偏振的入射光下氮化硼纳米圆盘电磁场响应。

(a) 直径 20 nm，厚度 2 nm 的氮化硼纳米圆盘消光光谱，插图：入射光示意图；(b) (a)中对应频率 1444 cm^{-1} 下纳米圆盘上方 2 nm 处近场电场强度 $|E|$ 分布顶视图；(c) (a)中对应频率 1444 cm^{-1} 下纳米圆盘侧面近场电场强度 $|E|$ 分布侧视图。比例尺：10 nm。

Figure 2.20 Electromagnetic response of hBN nanodisk with in-plane polarized incident light.

(a) Extinction spectrum of a hBN disk of 20 nm in diameter and 2 nm in thickness with an in-plane polarized incident plane wave. Inset: The schematic of incident light illustrates on the hBN nanodisk; (b) Top view of the near field distribution of the normalized electric field $|E/E_0|$, 2 nm above the nanodisk at a frequency of 1444 cm^{-1} ; (c) Side view of the near field distribution of the normalized electric field $|E/E_0|$ at the same frequency. The black dashed line indicates the boundary of nanodisk. The scale bar is 10 nm.

其次对于入射光电场偏振方向平行于 hBN 纳米圆盘径向平面的情况(如图 2.20(a)中插图所示)，其消光谱如图 2.20(a)所示。可以看到，其共振消光峰变成了一个尖锐的峰，同时其消光截面面积比入射光电场偏振垂直的消光截面面积大近 3 个数量级。另一方面，这个消光峰半高全宽为 7.48 cm^{-1} ，因此其品质因子 $Q = \omega/\Delta\omega = 193$ ，这个数值比绝大部分的金属和半导体纳米结构中的共振消光峰的品质因子要大(10, 12)。此外，电场强度分布显示，hBN 纳米圆盘近场电场

增强因子为 40，表现出较强的电场增强作用。再来分析电场强度分布，在侧面的电场强度截面图中，我们可以看到与图 2.19(b)-(d)一样的体积限域的声子极化激元射线电场分布；同时，在纳米圆盘顶面和侧面的电场强度截面图中还可以看到，其电场强度分布呈现明显的偶极子共振模式，与其它各向同性极性晶体纳米结构中的局域表面声子极化激元共振一致(10)。因此我们猜测 1444 cm^{-1} 处的共振消光峰是 hBN 晶体中的局域表面声子极化激元的偶极共振模式，同时平行的入射光电场也激发了体限域的声子极化激元，但是由于其消光截面过小而被局域表面声子极化激元偶极共振模式掩盖。

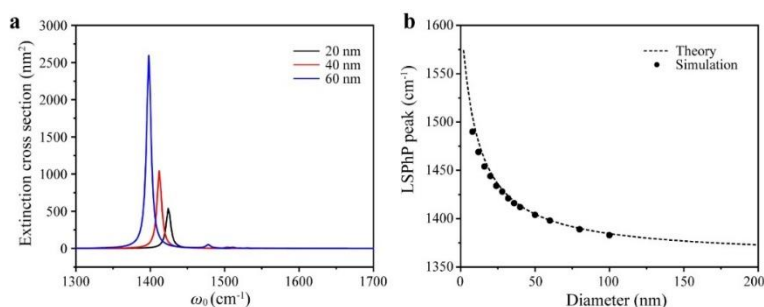


图 2.21 不同直径氮化硼纳米圆盘消光光谱。

(a) 厚度 2 nm 直径分别为 20nm, 40nm 和 60 nm 的氮化硼纳米圆盘消光光谱；(b) 局域表面声子极化激元共振峰随直径变化关系。

Figure 2.21 Extinction spectra of hBN disk with different diameters.

(a) Extinction spectra of hBN disk with 2 nm thickness and 30 nm (black line), 40 nm (red line) and 60 nm (blue line) in diameter. (b) Localized surface phonon polaritons resonance peaks with different diameters of hBN disk

声子极化激元是光子与极性晶体中的声子耦合形成的准粒子，在各向同性的极性晶体中只存在表面声子极化激元，而在各向异性的双曲色散的六方氮化硼中不仅在 hBN 边界处支持表面声子极化激元，而且在 hBN 晶体中还支持体积限域的声子极化激元。最近关于 hBN 表面声子极化激元在线性天线的研究表明了表面声子极化激元具有比体积限域的声子极化激元更大的场局域能力(47)。从 hBN 纳米圆盘消光峰位置处的电场响应中可以看到，其电场分布出现了明显的偶极共振的现象，同时分布图案也与单个 SiC 圆盘的偶极共振峰一致，因此我们认为 hBN 的 1444 cm^{-1} 处的消光峰来源于 hBN 局域的表面声子极化激元共振。对于金属性的纳米圆盘，其局域表面声子极化激元偶极极化率可以表示为(83)：

$$\alpha(\omega) = 3\varepsilon_m(\omega)V_{NP} \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m(\omega)}{\varepsilon(\omega) + \chi\varepsilon_m(\omega)} \dots\dots\dots(2.36)$$

其中 ω 是入射光频率， ε_m 是背景介电常数， V_{NP} 是纳米圆盘体积， χ 是几何结构因子， $\varepsilon(\omega)$ 是 hBN 纳米圆盘负的面内介电常数。可以看到当满足 Frohlich 条件纳米圆盘介电常数 $\varepsilon(\omega) = -\chi\varepsilon_m(\omega)$ 时，极化率达到最大值即在消光谱上出现峰值。而几何结构因子 χ 是与纳米结构几何形状相关的参量，对于球体 $\chi = 2$ ，对于圆盘结构 $\chi = D/h$ 。所以我们可以通过改变纳米圆盘的尺寸来实现其消光峰位置的调控。如图 2.21(a)所示，我们计算了厚度为 2 nm，不同直径的纳米圆盘的消光谱。可以看到，其消光峰位置随着纳米圆盘直径增加而出现红移，同时消光截面面积与其直径成正比，即与其体积成正比。根据 Frohlich 条件，我们可以计算得到 hBN 圆盘声子极化激元位置与直径的关系，如图 2.21(b)所示。同时有限元的数值模拟结果与理论计算结果一致，表明了介电常数各向异性的 hBN 纳米圆盘的偶极共振消光机制可以用各向同性的金属性圆盘局域表面等离子激元的共振解释。

2.3.3 小结

我们计算了双曲色散的 hBN 纳米圆盘的消光光谱，揭示了其在上剩余射线带（1400-1614 cm^{-1} ）中两种不同的消光机制。其中体积限域的声子极化激元在圆盘边界激发并在圆盘内部传播形成 Fabry-Perot 共振进一步引起了 hBN 圆盘不同 Fabry-Perot 共振阶数的消光。另一方面，hBN 圆盘局域的表面声子极化激元的偶极共振造成了一个强烈的偶极共振消光峰，其消光强度比体积限域的声子极化激元造成的消光强度大近 3 个数量级。hBN 圆盘局域表面声子极化激元的偶极消光峰可以通过改变纳米圆盘尺寸实现其消光峰位置的精确调控，并且其消光峰表现出 190 的高品质因子，具有对波长精确调控的能力；在其共振位置，电场增强因子为 40，可以在中红外波段实现如传感器、增强光谱等 纳米尺度的电磁场增强应用。我们的研究结果揭示了 hBN 纳米圆盘中两种不同的消光机制，为实现中红外波段对光的纳米尺度上的操控和其它以 hBN 为基础的纳米光学应用提供新的思路和指导作用。

第 3 章 一维纳米线结构极化激元研究

如图 3.1 所示,传统的电子器件传递信息的方式主要是以控制电学信号为主,通过高低电平的控制实现二进制信息的传输。这一方式存在着以下两个缺点,一是电学信号在传输过程中由于电子与晶格间的碰撞使得器件温度升高,影响其性能,二是电子的散射受到器件尺寸的影响,小尺寸的器件使得电子更加容易散射,影响信号的调制。同时由于 RC 电路的迟滞效应,传统电子器件频率不高,很难实现高速的信息处理。另一方面光纤在信息传输的方面虽然避开了这些缺点,但是其本身也存在不足,如光纤信息调制不如传统电子器件方便,同时光学信号在传输过程中会遇到衍射极限问题,器件难以小型化和集成化(100)。

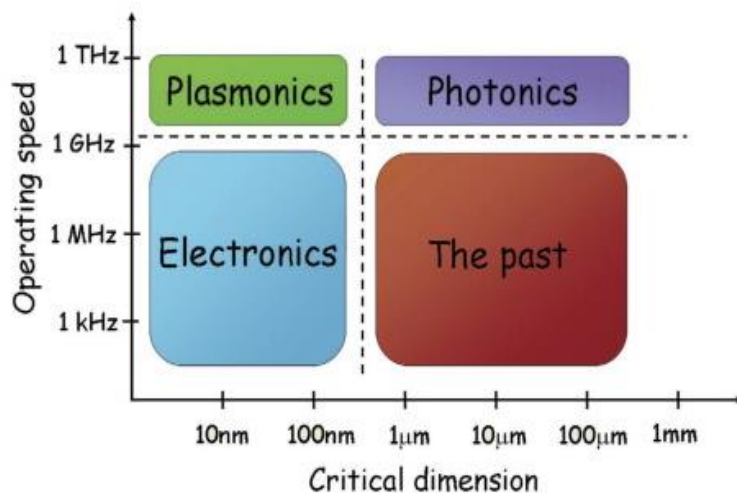


图 3.1 不同技术的芯片设备运行频率与关键尺寸(100)。

Figure 3.1 Operating speeds and critical dimensions of various chip-scale device technologies, highlighting the strengths of the different technologies(100).

表面等离激元的出现使人们在这一个问题的解决上看到了新的曙光。传统的金属表面等离激元本质是金属内部以体等离激元振荡频率的自由电子对入射电磁波的响应而产生的束缚在金属介质表面的电磁波,可以实现新的电光调控和突破衍射极限的限制。金属表面等离激元的出现使人们在信息传输的领域看到了新的发展方向,人们希望可以通过调控器件材料的电学性质来实现对光学信号的调

制,同时由于表面等离子激元是局域在界面的电磁波,使得其可以不受到衍射极限的影响,可以实现小型化和集成化,同时表面等离子激元具有很高的频率可以实现高速的信息处理速度。极化激元在纳米结构中多表现为局域表面等离子激元的性质,进一步当我们将结构尺寸从 0 维的纳米结构变换到 1 维的线性结构时,极化激元就可以在纳米线轴向方向上实现传播。研究表面极化激元在一维纳米线中的传播对构建以表面等离子激元为基础的表面等离子激元波导器件,对实现信息的高速传播和处理有积极而重要的意义,这也是表面等离子激元在纳米光子学、信息学方面的重要应用(2, 51, 100)。

本章我们首先研究了无限长的均匀介质中的金属纳米线中的表面等离子激元特性,证明了一维纳米线结构中可以支持表面等离子激元的传播;通过研究不同掺杂浓度的 InAs 半导体材料的介电常数证明了在中红外波段可以通过掺杂的方法实现 InAs 半导体从电介质向金属性材料的转变;利用有限元(FEM)方法模拟计算了掺杂 InAs 半导体纳米线中的表面等离子激元的色散,传播特性,表明 InAs 半导体纳米线可以通过调控掺杂浓度来实现金属性的介电响应,进而激发表面等离子激元。最后我们利用散射型扫描近场光学显微镜首次在实验上观察 InAs 纳米线中一维表面等离子激元的实空间成像,并与计算结果相互印证。研究结果表明 InAs 半导体表面等离子激元,具有较高电场局域能力和较低的传播损耗的特点,并且可以通过掺杂、衬底介质、纳米线尺寸来调节表面等离子激元的波长,具有多维度的调节能力。利用 InAs 半导体纳米线构建表面等离子激元光子学波导器件,再进一步构建表面等离子激元回路和芯片器件,有利于实现表面等离子激元光子学与现代微电子器件的融合,实现高速的信息处理速度。

3.1 金属纳米线极化激元

首先对于置于非磁性的均匀电介质 ϵ_1 中的一根半径为 R , 无限长的圆柱形,介电常数为 ϵ_2 的金属纳米线,满足波动方程(101):

$$\nabla^2 \begin{Bmatrix} \mathbf{E}(\mathbf{r}) \\ \mathbf{H}(\mathbf{r}) \end{Bmatrix} + \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\mathbf{r}) \begin{Bmatrix} \mathbf{E}(\mathbf{r}) \\ \mathbf{H}(\mathbf{r}) \end{Bmatrix} = 0 \quad \dots\dots\dots(3.1)$$

假设纳米线沿 z 轴方向,在柱坐标系中,纳米线外的标量势 ψ_1 和纳米线内的标量势 ψ_2 满足:

$$\psi_1 \propto H_m(k_{1\perp}\rho)e^{im\phi+ik_{\parallel}z} \quad \dots\dots\dots(3.2)$$

$$\psi_2 \propto J_m(k_{2\perp}\rho)e^{im\phi+ik_{\parallel}z} \dots\dots\dots(3.3)$$

其中 H_m 和 J_m 为第一类 Hankel 和 Bessel 函数; $k_{i\perp} = \sqrt{k_i^2 - k_{\parallel}^2}$, $k_i = \omega\sqrt{\varepsilon_i}/c$, k_i 为介质 i 中的波矢, $k_{\parallel}$ 为沿 z 轴方向波矢, 即表面等离激元波矢, ω 为入射光圆频率, ε_i 为介质 i 的介电常数, c 为光速。

而方程(3.1)的矢量解由下面关系给出:

$$\mathbf{v}_i = \frac{1}{k_i} \nabla \times (\hat{\mathbf{z}}\psi_i) \dots\dots\dots(3.4)$$

$$\mathbf{w}_i = \frac{1}{k_i} \nabla \times \mathbf{v}_i \dots\dots\dots(3.5)$$

所以电场 $\mathbf{E}$ 和磁场 $\mathbf{H}$ 有如下解:

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{r}) = a_i \mathbf{v}_i(\mathbf{r}) + b_i \mathbf{w}_i(\mathbf{r}) \dots\dots\dots(3.6)$$

$$\mathbf{H}_i(\mathbf{r}) = -\frac{i}{\omega\mu_0} (a_i \mathbf{w}_i(\mathbf{r}) + b_i \mathbf{v}_i(\mathbf{r})) \dots\dots\dots(3.7)$$

其中 μ_0 是真空磁导率, a_i , b_i 是常系数, 将方程展开有:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_i(\mathbf{r}) = & \left[\left(\frac{im}{k_i\rho} a_i F_{i,m}(k_{i\perp}\rho) + \frac{ik_{\parallel}k_{i\perp}}{k_i^2} b_i F'_{i,m}(k_{i\perp}\rho) \right) \hat{\rho} + \left(-\frac{k_{i\perp}}{k_i} a_i F'_{i,m}(k_{i\perp}\rho) - \right. \right. \\ & \left. \left. \frac{mk_{\parallel}}{k_i^2\rho} b_i F_{i,m}(k_{i\perp}\rho) \right) \hat{\phi} + \frac{k_{i\perp}^2}{k_i^2} b_i F_{i,m}(k_{i\perp}\rho) \hat{z} \right] e^{im\phi+ik_{\parallel}z} \dots\dots\dots(3.8) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_i(\mathbf{r}) = & -\frac{i}{\omega\mu_0} k_i \left[\left(\frac{ik_{\parallel}k_{i\perp}}{k_i^2} a_i F'_{i,m}(k_{i\perp}\rho) + \frac{im}{k_i\rho} b_i F_{i,m}(k_{i\perp}\rho) \right) \hat{\rho} - \left(\frac{mk_{\parallel}}{k_i^2\rho} a_i F_{i,m}(k_{i\perp}\rho) + \right. \right. \\ & \left. \left. \frac{k_{i\perp}}{k_i} b_i F'_{i,m}(k_{i\perp}\rho) \right) \hat{\phi} + \frac{k_{i\perp}^2}{k_i^2} a_i F_{i,m}(k_{i\perp}\rho) \hat{z} \right] e^{im\phi+ik_{\parallel}z} \dots\dots\dots(3.9) \end{aligned}$$

其中 $F_{1,m}(x) = H_m(x)$, $F_{2,m}(x) = J_m(x)$ 。根据切向方向上 E_{ϕ} 、 E_z 、 H_{ϕ} 和 H_z 在界面上连续, 可以得到 4 个线性方程组, 并且满足 $M(a_1 \ a_2 \ b_1 \ b_2)^T = 0$, 其中解存在的条件为行列式 $\det M=0$, 最终可以得到:

$$\frac{m^2 k_{\parallel}^2}{R^2} \left(\frac{1}{k_{2\perp}^2} - \frac{1}{k_{1\perp}^2} \right) = \left(\frac{1}{k_{2\perp}} \frac{J'_m(k_{2\perp}R)}{J_m(k_{2\perp}R)} - \frac{1}{k_{1\perp}} \frac{H'_m(k_{1\perp}R)}{H_m(k_{1\perp}R)} \right) \left(\frac{k_2^2}{k_{2\perp}} \frac{J'_m(k_{2\perp}R)}{J_m(k_{2\perp}R)} - \frac{k_1^2}{k_{1\perp}} \frac{H'_m(k_{1\perp}R)}{H_m(k_{1\perp}R)} \right) \quad (3.10)$$

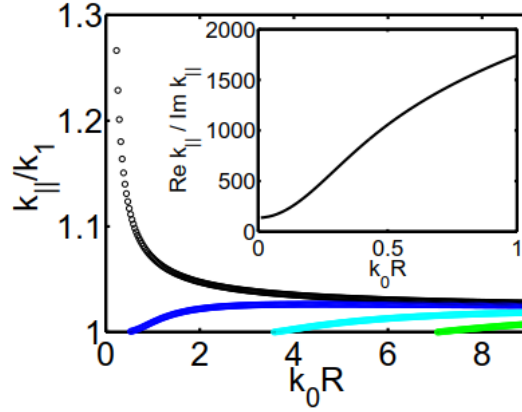


图 3.2 银纳米线允许的不同模式的表面等离激元波矢与半径的关系。

黑色，蓝色，青色和绿色分别对应 $m=0, 1, 2, 3$ 的模式，插图： $m=0$ 模的传播损耗。周围介质 $\varepsilon_1 = 2$ ，入射光波长：1 μm 。

Figure 3.2 Allowed plasmon modes wave vector as a function of R for a silver nanowire.

The black, blue, cyan and green lines correspond to $m = 0, 1, 2, 3$ respectively. Inset: the propagation losses for the $m=0$ mode. Surrounding dielectric $\varepsilon_1 = 2$, wavelength of incident light: 1 μm .

根据上式，可以得到银纳米线中的不同模式的表面等离激元色散曲线。如图 3.2 所示，表示入射光为 1 μm 时，纳米线中支持的不同模式及其截至半径。一般而言在光纤通信或者实际的表面等离激元中，我们更关心基模模式，因为其传播更简单、稳定易于调控，同时在金属或者其它材料的传播行等离激元中，高阶强度一般很小很难观测，同时也需要特殊的激发方式(101, 102)。根据公式(3.10)，可以看到当模式 $m=0$ 时公式左边为 0，表明公式右边有一项为 0。其中方程右边第一项为 0 对应 TE 模式的入射光，第二项为 0 对应 TM 模式的入射光，而 TE 模的入射光不能激发表面等离激元，所以只能第二项为 0 即：

$$\frac{k_2^2}{k_{2\perp}} \frac{J_0'(k_{2\perp}R)}{J_0(k_{2\perp}R)} = \frac{k_1^2}{k_{1\perp}} \frac{H_0'(k_{1\perp}R)}{H_0(k_{1\perp}R)} \dots\dots\dots(3.11)$$

可以得到其场分布为：

$$\mathbf{E}_1 = b_1 \left(\frac{ik_{\parallel}k_{1\perp}}{k_1^2} H_0'(k_{1\perp}\rho) \hat{\rho} + \frac{k_{1\perp}^2}{k_1^2} H_0(k_{1\perp}\rho) \hat{z} \right) e^{ik_{\parallel}z} \dots\dots\dots(3.12)$$

$$\mathbf{E}_2 = b_2 \left(\frac{ik_{\parallel}k_{2\perp}}{k_2^2} J_0'(k_{2\perp}\rho) \hat{\rho} + \frac{k_{2\perp}^2}{k_2^2} J_0(k_{2\perp}\rho) \hat{z} \right) e^{ik_{\parallel}z} \dots\dots\dots(3.13)$$

$$\mathbf{H}_1 = \frac{i}{\omega\mu_0} k_{1\perp} b_1 H_0'(k_{1\perp}\rho) \hat{\phi} e^{ik_{\parallel}z} \dots\dots\dots(3.14)$$

$$\mathbf{H}_2 = \frac{i}{\omega\mu_0} k_{2\perp} b_2 J_0'(k_{2\perp}\rho) \hat{\phi} e^{ik_{\parallel}z} \dots\dots\dots(3.15)$$

可以看到对于纳米线中基模 $m=0$ 的表面等离激元，纳米线径向电场具有 $\frac{ik_{\parallel}k_{1\perp}}{k_1^2}$ 的波矢，表明电场被局域在径向方向，电场强度随距离增大减小。此外根据 Bessel 函数和 Hankel 函数的性质，也可以知道其电场是在纳米线径向上的同心圆分布。根据边界条件，可以得到：

$$\frac{b_1}{b_2} = \frac{k_{2\perp}}{k_{1\perp}} \frac{J'_0(k_{2\perp}R)}{H'_0(k_{1\perp}R)} \dots\dots\dots(3.16)$$

在非推迟条件下($c \rightarrow \infty$)，此时 $k_{i\perp} = \sqrt{k_i^2 - k_{\parallel}^2} = ik_{\parallel}$ ，即 $k_{\parallel} \gg k_i$ ，方程(3.11)可以化为：

$$\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} = \frac{K'_0(k_{\parallel}R)I_0(k_{\parallel}R)}{K_0(k_{\parallel}R)I'_0(k_{\parallel}R)} \dots\dots\dots(3.17)$$

其中 I_0 ， K_0 为修正 Bessel 函数。方程有解要求 $k_{\parallel}R = C$ 为常数。对于上式方程有渐进解：

$$\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} = \frac{2}{(\eta - \log 2 + \log C)C^2} \dots\dots\dots(3.18)$$

其中 η 为欧拉常数。因此可以看到金属纳米线中的表面等离激元电场 $\mathbf{E}_i$ 正比于其波矢 $k_{\parallel}k_{i\perp}$ 或者 $k_{i\perp}^2$ ，而磁场 $\mathbf{E}_i$ 正比于 $k_{i\perp}$ 。由根据 $k_{\parallel}R$ 为常数，可以知道纳米线表面等离激元波长与纳米线直径成正比，纳米线直径越小，表面等离激元波矢越大，波长越小，对电场的局域能力越强，表面等离激元波矢与半径成倒数关系，即： $k_{\parallel} = C/R$ 。

综上，我们可以看到在金属纳米线中可以支持不同模式的表面等离激元传播，其中基模的表面等离激元电场被局域在纳米线径向方向，轴向传播的波矢与直径成反比。

3.2 砷化镓半导体纳米线等离激元

3.2.1 掺杂砷化镓半导体介电常数

对于金属体材料，由于导带中具有大量的自由电子，很难再通过施加外界掺杂使得其载流子密度发生明显的改变，同时在不考虑量子效应的情况下，金属介电常数不会有明显改变，这也就意味着对于金属材料而言，其激发表面等离激元波长不具有电学可调控性。然而，半导体材料可以很容易实现不同掺杂浓度的调控，因此对半导体材料表面等离激元的研究也自然的进入人们视野。

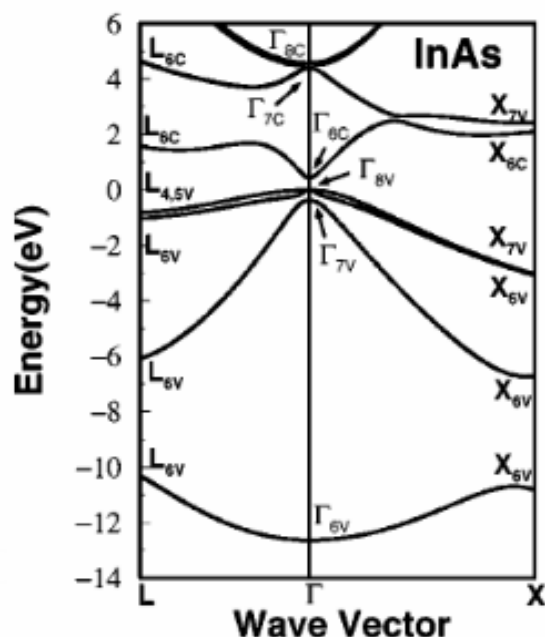


图 3.3 InAs 半导体能带结构示意图(103)。

Figure 3.3 Schematic of band structure of InAs semiconductor(103).

金属中存在着大量可以自由移动的电子，在外电场的作用下，金属中的自由电子会发生运动。金属中电子可看做是自由电子气体近似，在红外波段金属介电函数可以用 Drude 模型描述。而对于 InAs 半导体，其能带结构如图 3.3 所示(103)，室温下其直接带隙约为 0.35 eV。而在中红外波段，光子能量均小于 InAs 半导体直接跃迁能量，因此在考虑 InAs 半导体在中外红波段的介电常数响应时，我们可以忽略价带电子跃迁引起的光学吸收对介电常数的影响。对于掺杂的 InAs 半导体，我们只需考虑由掺杂的自由载流子的介电常数响应，使用描述自由电子运动的 Drude 模型来描述 InAs 的介电常数响应，即(104):

$$\varepsilon_{\text{InAs}}(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} \right) \quad \dots\dots\dots(3.19)$$

其中 ε_{∞} 是高频介电常数， ω 是入射光圆频率， γ 载流子的散射频率， $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m^*\varepsilon_0\varepsilon_{\infty}}}$ 代表掺杂 InAs 半导体中载流子对应的等离子体频率， n 是载流子密度， e 是单位电荷， m^* 是载流子的有效质量， ε_0 是真空介电常数。其中自由载流子能带质量 $m^* = 0.023m_e$ ， m_e 为电子质量， $\varepsilon_{\infty} = 11.8$ ，载流子弛豫时间 $\tau = \gamma^{-1} =$

0.05 μs (105)。图 3.4 是 InAs 半导体在不同掺杂浓度下介电常数 $\varepsilon_{\text{InAs}}(\omega) = \varepsilon' + i\varepsilon''$ 的响应。

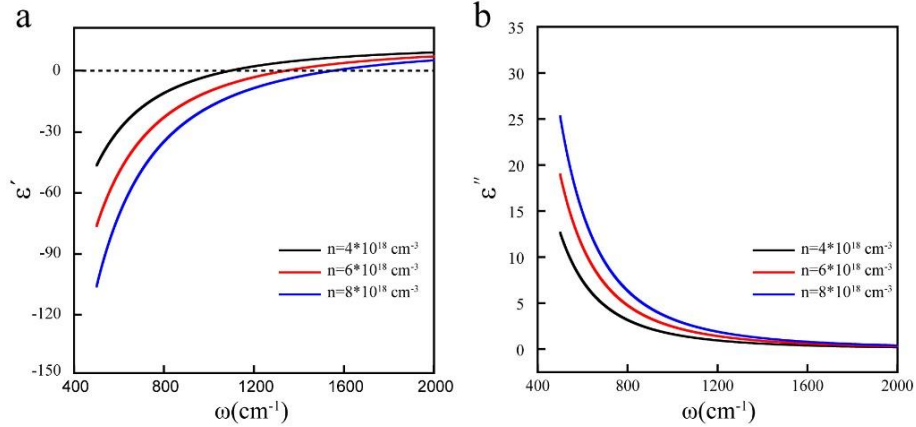


图 3.4 不同掺杂浓度下 InAs 半导体介电常数变化。

(a) 不同掺杂浓度下 InAs 半导体介电常数实部变化；(b) 不同掺杂浓度下 InAs 半导体介电常数虚部变化。

Figure 3.4 The permittivity of InAs with different doping levels.

(a) The real part permittivity of InAs with different doping level; (b) The imaginary part permittivity of InAs with different doping level.

对于目前的各种对 InAs 半导体的掺杂方法中, 普遍可以实现的掺杂量级(105)在 10^{18} cm^{-3} , 对于这个量级的掺杂浓度, 可以在中红外波段是实现金属性的转变。从图 3.4 中可以看到在中红外波段, 掺杂会使得 InAs 半导体介电常数发生变化, 让原来是电介质性质的 InAs 半导体转变为金属性, 表现出负数的介电常数实部。因此可以在 InAs 半导体材料中激发出表面等离激元。

3.2.2 砷化镓纳米线表面等离激元模拟计算

对于均匀介质中的圆柱形金属纳米线我们可以在柱坐标系下求解麦克斯韦方程组得到纳米线的表面等离激元性质。但是实际问题中, 纳米线一般都是放置于衬底上, 同时纳米线一般也不是完全的圆柱形, 因此纳米线中的表面等离激元一般很难得到精确的解析解。本节中我们将通过数值模拟的方法, 利用有限元法 (FEM) 计算在不同衬底上的 InAs 正六边形纳米线的表面等离激元色散, 电场分布及传播性质。

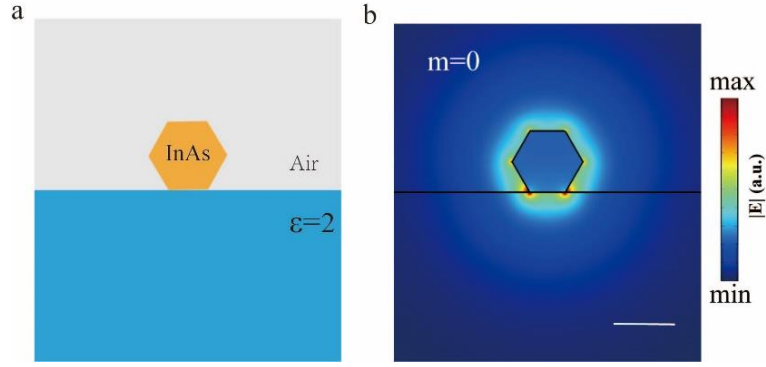


图 3.5 InAs 纳米线表面等离激元模式分析。

(a) 计算模型结构示意图；(b) 表面等离激元电场分布。

Figure 3.5 Mode analysis of surface plasmons in InAs nanowire.

(a) Schematic of the simulation model; (b) The distribution of electric field of surface plasmon.

Scale bar: 100 nm.

首先我们构建这样的一个二维体系：中红外波长 $10\text{ }\mu\text{m}$ (1000 cm^{-1})下，掺杂浓度为 $8 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ ，径向截面形状为正六边形的 InAs 半导体纳米线，其直径(高度)为 100 nm ，放置在介电常数为 2 衬底上。图 3.5(a)是其模型结构示意图。利用 Comsol 模式分析模块计算，通过求解麦克斯韦方程组得到无限长的纳米线中支持的传播模式的有效折射率。从图 3.5(b) 中可以看到，对于掺杂的 InAs 半导体纳米线，其径向方向的电场局域在纳米线表面与均匀介质中的金属纳米向基模表面等离激元的理论计算结果一致，表明该模式电场分布对应轴向传播模式即为基模 $m=0$ 的表面等离激元。而由该模式对应的有效折射率 $n_{eff} = n_1 + in_2$ ，可以计算出轴向传播的表面等离激元波矢 $k_p = n_1 k_0$ ，其中 k_0 为入射光波矢，表面等离激元波长 $\lambda_p = 2\pi/k_p$ 。

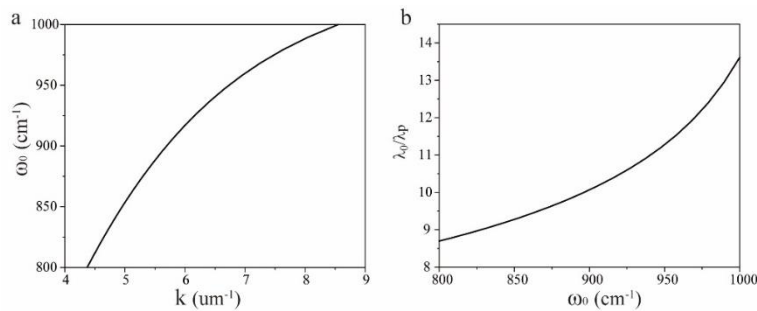


图 3.6 InAs 纳米线表面等离激元。

(a) InAs 纳米线表面等离子激元色散; (b) InAs 纳米线表面等离子激元局域能力。

Figure 3.6 Surface plasmons in InAs nanowire.

(a) Dispersion of surface plasmons in InAs nanowire; (b) confinement factor of surface plssmon in InAs nanowire.

据此模型, 我们探究了不同情况下, InAs 半导体纳米线中的表面等离子激元性质。图 3.6(a)是掺杂浓度 $n=8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 高度 100 nm 的 InAs 纳米线中的表面等离子元的色散关系。同时我们还可得到表面等离子激元的局域能力即 λ_0/λ_p 。如图 3.6(b), 可以看到掺杂 InAs 纳米线对入射光具有较强的局域能力, 其表面等离子激元波长约为入射光波长的 1/10。此外我们还研究了不同直径的 InAs 半导体纳米线上的表面等离子激元色散关系, 如图 3.7(a)所示。可以看到表面的等离子激元波矢与直径成反比关系, 纳米线直径越小表面等离子激元波矢越大, 对应波长越小。此外, 对不同介电常数的衬底(图 3.7(b)), 可以看到, 表面等离子激元波矢与衬底介电常数线性关系, 表明衬底介电常数越高, 等离子激元波矢越大。

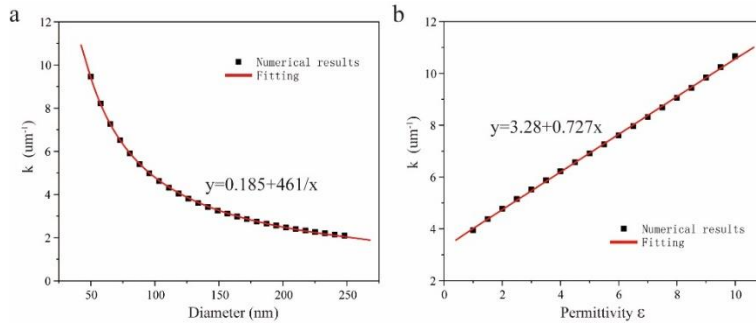


图 3.7 InAs 纳米线表面等离子激元调控。

(a) InAs 纳米线表面等离子激元波矢与直径的关系; (b) InAs 纳米线表面等离子激元波矢与衬底介电常数的关系。

Figure 3.7 Modulation of surface plasmons in InAs nanowire.

(a) Relationship of wavevector of surface plasmons and diameter of InAs nanowire; (b) Relationship of wavevector of surface plasmons and permittivity of substrate.

对 InAs 纳米线的模式分析计算表明, 我们可以通过掺杂的手段在中红外波段实现半导体纳米线中一维表面等离子激元的传播, 同时可以通过调节纳米线直径与衬底介电常数的方法来调控表面等离子激元波长。

3.2.3 砷化铟纳米线表面等离子激元近场光学实验

至此我们已经从理论及模拟计算方面都证明了掺杂的 InAs 纳米线上支持一维表面等离子激元的激发和传播。下面我们将从实验的角度来对 InAs 一维表面等离子激元进行研究。利用散射型扫描近场光学显微镜，我们对掺杂的 InAs 纳米线进行近场成像，实验原理示意图如图 3.8 所示。掺杂的 InAs 半导体纳米线置于 SiO₂ 衬底上，入射光聚焦到样品与原子力显微镜针尖之间并通过针尖激发纳米线表面等离子激元向两侧传播同时与在纳米线端头反射回来的等离子激元干涉形成驻波条纹被针尖探测，同时样品台通过压电陶瓷移动，得到样品的近场光学信号的二维成像。

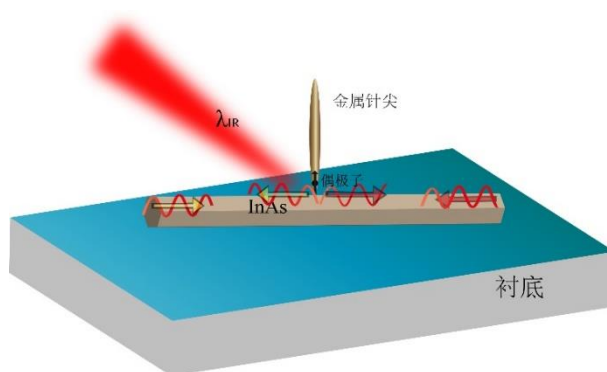


图 3.8 InAs 纳米线表面等离子激元成像示意图。

Figure 3.8 Experimental schematic of imaging of surface plasmons in InAs nanowire.

根据近场光学实验，我们得到了不同直径纳米线样品的表面形貌图，如图 3.9(a)-(e)所示，同时对应的表面近场光学成像结果图 3.9(f)-(j)所示，其中入射光波数为 950 cm⁻¹。在不同直径的纳米线上，我们均可以看到局域于纳米线上传播的明暗相间的节点，而根据不同纳米线在不同入射光波数下的亮点间距，我们可以得到沿纳米线传播的表面等离子激元的波矢 $k_p = 2\pi/\lambda_p$ ，进而得到如图 3.9(k)中数据点所示的色散关系。利用 Comsol 对纳米线中表面等离子激元的色散关系进行计算，模拟计算结果(图 3.9(k)中实线)与近场光学实验结果一致。根据 Comsol 的拟合参数，我们得到实验中的纳米线的掺杂量级在 $6-7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ，这与 InAs 纳米线中普遍报道的掺杂数量级一致。同时与自由空间光中的色散相比，纳米线中的表面等离子激元拥有更大的波矢，可以将自由空间光能量局域在纳米线表面。图

3.9(l)给出了不同直径的纳米线表面等离激元的局域因子。可以看到，同一入射光波数下，直径越小的纳米线等离激元波长越短，具有更强的对入射光的局域能力。

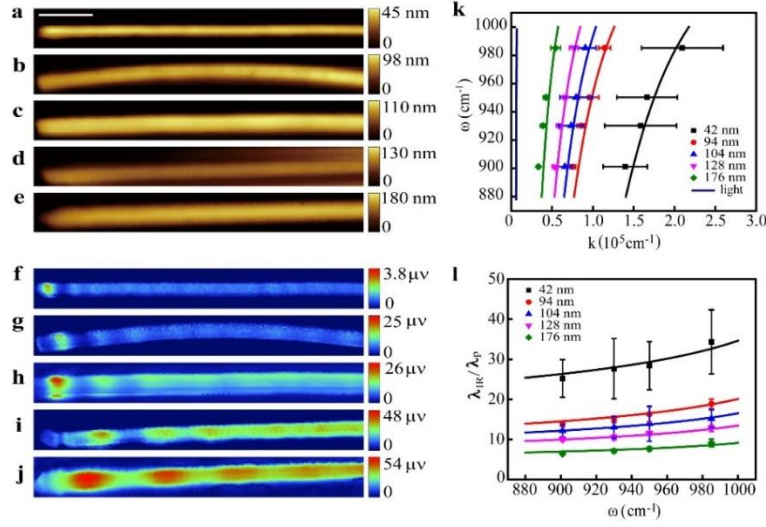


图 3.9 InAs 纳米线表面等离激元实验结果。

(a)-(e) 不同直径的 InAs 纳米线表面形貌图；(f)-(j) (a)-(e) 中 InAs 纳米线表面等离激元近场成像，入射光频率：950 cm^{-1} ；(k) 不同直径 InAs 纳米线表面等离激元色散关系；(l) 不同直径 InAs 纳米线表面等离激元局域因子。比例尺：1 μm 。

Figure 3.9 Experimental results of surface plasmons in InAs nanowire.

(a)-(e) The topography of different diameters of InAs nanowire; (f)-(j) Surface plasmons imaging in different diameters of InAs nanowire in (a)-(e). Frequency of incident light: 950 cm^{-1} ; (k) Dispersion of surface plasmons in different diameters of InAs nanowire; (l) The confinement factor of surface plasmons in different diameters of InAs nanowire. Scale bar: 1 μm .

近场光学实验中，金属针尖在入射光的激发下可以等效为一个电偶极子。据此，我们利用 Comsol 对近场光学实验进行三维模型的模拟分析。根据实验条件，我们考虑这样的模型：设置与实验相同的直径和长度的纳米线，衬底为 SiO_2 衬底，金属针尖利用点电偶极子替代。计算过程中通过扫描偶极子的位置并探测偶极子下方 20 nm 的电场强度，得到纳米线表面的电场分布。如图 3.10 所示，我们给出了高度 104 nm，长度 9.7 μm 的纳米线的近场电场强度与实验中得到的近场光学信号的比较。从图 3.10(c)中，可以看到模拟得到的表面等离激元电场强度与实验结果一样同样出现了明暗相间的节点，对纳米线上归一化的电场强度曲

线图进行比较,如图 3.10(d)所示,可以看到模拟结果与实验结果一致,进一步证明了实验中纳米线上激发的条纹节点是一维表面等离激元驻波干涉结果。

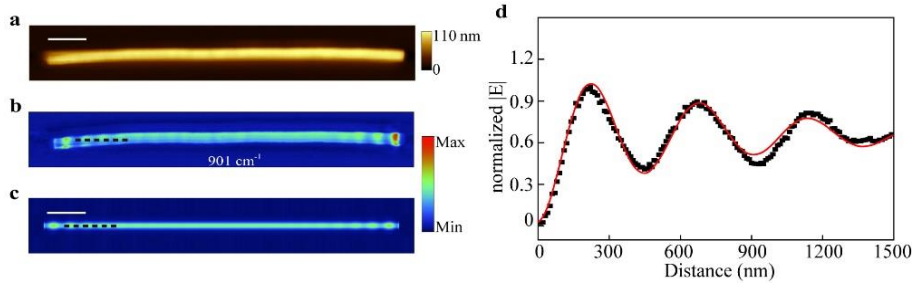


图 3.10 实验结果和三维模拟结果比较。

(a) InAs 纳米线表面形貌图; (b) 入射光 901 cm^{-1} 时纳米线表面等离激元成像; (c) 纳米线表面等离激元计算结果; (d) (b)和(c)中虚线代表的表面等离激元电场强度曲线。标尺: $1\text{ }\mu\text{m}$ 。

Figure 3.10 Comparison of experimental and simulation result.

(a) The topography of InAs nanowire with diameter of 104 nm ; (b) Imaging of surface plasmons in nanowire at the frequency of 901 cm^{-1} ; (c) Simulation result of surface plasmon in nanowire. (d) The normalized intensity of electric field profile extracted from (b) and (c). Scale bar: $1\text{ }\mu\text{m}$.

对于纳米线中的一维表面等离激元,其传播表面等离激元的电场方程可以写为⁽¹⁰⁶⁾ $E = a * \exp(i2k_p x) + b$, 其中 $k_p = \text{Re}(k_p) + i * \text{Im}(k_p)$, 因此表面等离激元传播过程中的衰减因子 $\gamma = \text{Im}(k_p)/\text{Re}(k_p)$, 通常我们也用其倒数 $\gamma^{-1} = \text{Re}(k_p)/\text{Im}(k_p)$, 来表示等离激元的传播衰减, γ^{-1} 越大表示表面等离激元传播过程中的衰减越小。图 3.11(a)是直径为 128 nm 的纳米线在 930 cm^{-1} 下表面等离激元电场的拟合, 需要注意的是, 实验的表面的等离激元电场是经过傅里叶滤波去掉纳米线端头激发的等离激元信号, 忽略纳米线端头激发的等离激元的影响。可以看到, 纳米线中的表面等离激元衰减因子倒数 $\gamma^{-1} \approx 22$, 传播损耗要小于金属纳米线($\gamma^{-1} \approx 10$)⁽¹⁰⁷⁾和二维石墨烯($\gamma^{-1} \approx 10$)^(8, 108)中的表面等离激元传播损耗, 同时可以和氮化硼中的体积限域的声子极化激元的传播能力($\gamma^{-1} \approx 30$)⁽¹⁰⁹⁾相比。

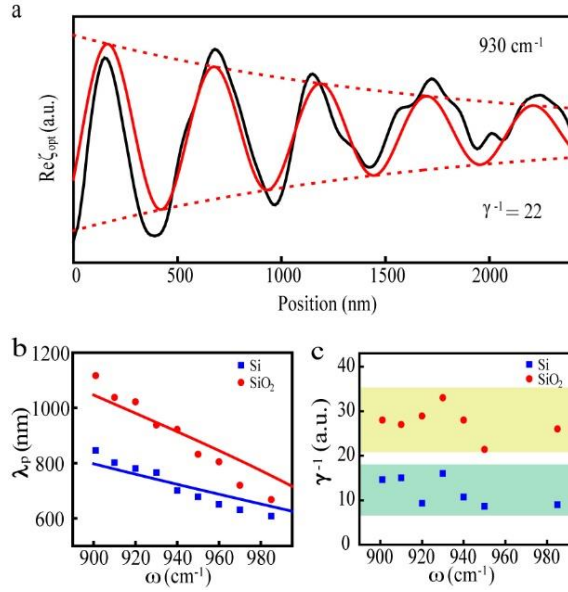


图 3.11 InAs 纳米线表面等离激元衰减。

(a) InAs 纳米线表面等离激元传播拟合；(b) 直径 135 nm 的 InAs 纳米线在 SiO₂ 和 Si 衬底上的色散关系；(c) InAs 纳米线表面等离激元在 SiO₂ 和 Si 衬底上的衰减。

Figure 3.11 The damping of surface plasmons in InAs nanowire.

(a) The propagation fitting of surface plasmons in InAs nanowire; (b) Dispersion of surface plasmons in InAs nanowire with diameter of 135 nm on SiO₂ and Si substrate, respectively; (c) The damping of surface plasmons in InAs nanowire with diameter of 135 nm on SiO₂ and Si substrate, respectively.

此外我们还对 Si 衬底上的纳米线表面等离激元进行研究，可以看到由于 Si 的介电常数在中红外波段要大于 SiO₂ 衬底的介电常数，因而从理论计算的角度，Si 衬底上纳米线表面等离激元具有更大的波矢和更强的电场的局域能力。同时实验结果图 3.11(b)中，不同衬底上的表面等离激元色散关系也证明了这一点，Si 衬底上的纳米线表面等离激元具有更大的波矢。另一方面我们对两种衬底上的纳米线表面等离激元的传播损耗进行了分析，如图 3.11(c)所示。可以看到由于具有更高的表面等离激元波矢和更强电场具有能力，Si 衬底上的纳米线表面等离激元传播损耗也比 SiO₂ 上的损耗大一些。

3.3 小结

本章中,我们对 InAs 纳米线中的表面等离激元从理论计算到数值模拟方面,证明了通过掺杂实现金属化的介电常数的 InAs 半导体纳米线可以支持表面等离激元的传播。基于掺杂的 InAs 半导体纳米线的近场光学实验,我们首次在实验上得到了半导体纳米线上的表面等离激元实空间成像。表明了 InAs 半导体纳米线可以作为新型的半导体表面等离激元材料实现表面等离激元光子学 and 现代微电子器件的融合,构建电学调控的表面等离激元微纳光学器件,可以避免传统电子器件中的欧姆损耗,同时实现高速的信息处理速度,促进微纳光学领域与光信息领域的发展。

第 4 章 二维结构极化激元研究

相较于纳米结构或者一维纳米线,二维的结构可以支持极化激元在二维平面内的传播。本章中我们给出了石墨烯和氮化硼两种代表性的二维材料中极化激元的研究方法,从极化激元的激发、色散和传播方面给出了理论、模拟计算和实验研究,为其它二维材料中的极化激元研究提供了具体的研究手段和方法。首先我们对二维单层石墨烯中表面等离激元进行研究,在理论上通过计算石墨烯表面的反射系数等到了石墨烯在不同条件下的色散关系,同时根据平面波展开法,研究了在偶极子激发的条件下,石墨烯表面等离激元的电场强度,进一步针对 SiC 上外延生长的石墨烯表面等离激元在褶皱处的传播行为进行研究,论证了石墨烯表面等离激元在褶皱处发生反射的物理机制,提出外延石墨烯褶皱处局域化的电导特性是造成石墨烯表面等离激元反射的主要原因。其次我们对二维层状的六方氮化硼(hBN)中的声子极化激元进行研究。对于二维氮化硼上的声子极化激元,我们利用近场光学显微镜研究了氮化硼褶皱处的声子极化激元的激发和传播情况。结果表明氮化硼褶皱可以激发氮化硼体积声子极化激元,得到非干涉的声子极化激元成像,同时褶皱激发的体积声子极化激元不存在额外的几何传播损耗,其传播衰减因子 $\gamma \approx 0.04$ 低于针尖激发的声子极化激元传播损耗,可以直接反映氮化硼体积声子极化激元的本征传播性质。

4.1 石墨烯表面等离激元研究

金属表面等离激元是金属界面自由电子气体的集体振荡与光子耦合的准粒子。对于金银等贵金属的表面等离激元在近红外到紫外波段都可以实现激发,但是其对电磁场的局域能力不强,同时在可见光波段还存在额外的带间跃迁吸收,增大了表面等离激元的损耗,不利于实现各种表面等离激元器件。石墨烯是单层碳原子组成的二维晶体材料,相较于金属表面等离激元,石墨烯表面等离激元表现出许多显著的优势。首先石墨烯作为一种零带隙的半金属材料,具有线性的电子能带结构,从太赫兹到可见光波段都具有表较强的响应(110)。同时石墨烯载流子浓度还可以通过化学掺杂、电学调控以及光学调控等手段实现(7,8)。由于其线性的半金属能带结构,石墨烯载流子浓度一般约为 0.01 每个原子(10^{13} cm^{-2}),相

较于金中 1 每个原子具有较低的载流子浓度, 因此其电子间库伦相互作用和电声耦合相互作用也比较弱, 从而使得石墨烯具有极高的本征载流子迁移率(110), 其载流子迁移率最高可达 $10^6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 量级。通过散射型扫描近场光学显微镜, 人们首次观察到了石墨烯表面等离激元的实空间成像及其传播行为, 如图 1.10(a) 所示(7)。与金属材料相比, 石墨烯表面等离激元具有更高的电磁场的局域能力, 同时具有多种可调控方法, 使其响应频率范围可以从太赫兹到可见光, 因此石墨烯表面等离激元受到了广泛的关注(111-115)。

4.1.1 石墨烯随机相位近似(RPA)模型

石墨烯表面等离激元是石墨烯自由电子与入射电磁场的耦合, 是表面电流的密度波。根据线性响应理论平面电场和石墨烯表面电流关系为: $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$ 。因此我们需要对石墨烯电导率 σ 进行表征, 进而研究石墨烯的电导率与外界电磁场的响应。石墨烯电导率是极化率的函数: $\sigma(q, \omega) = ie^2 \omega P(q, \omega)/q^2$, 石墨烯极化率可以根据随机相位近似得出, 若石墨烯中自由电子弛豫时间为 τ , 则石墨烯电导率可以写为(116):

$$\sigma(q, \omega) = \sigma_0(q, \omega) \left[1 + \Re \left(\frac{\hbar \varpi + 2E_F}{\hbar v q} \right) - \Re \left(\frac{\hbar \varpi - 2E_F}{\hbar v q} \right) \right] - \frac{2ie^2 \omega E_F}{\pi (\hbar v q)^2} \dots\dots\dots (4.1)$$

其中 $\varpi = \omega + i\tau^{-1}$, $\sigma_0(q, \omega) = -i \frac{e^2}{4\hbar} \frac{\varpi}{\sqrt{(vq)^2 - \varpi^2}}$ 表示未掺杂的石墨烯电导率, 函数 $\Re(x) = -\frac{1}{\pi} (x\sqrt{1-x^2} - \arccos x)$ 。

在长波极限下 (即 $q \rightarrow 0$) 石墨烯电导率可以用局域 RPA 近似表示(117):

$$\sigma(\omega) = \frac{2e^2 T}{\pi \hbar} \frac{i}{\omega + i\tau^{-1}} \log \left[2 \cosh \left(\frac{E_F}{2k_B T} \right) \right] + \frac{e^2}{4\hbar} \left[H \left(\frac{\omega}{2} \right) + \frac{4i\omega}{\pi} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{H(\varepsilon) - H(\frac{\omega}{2})}{\omega^2 - 4\varepsilon^2} \right] \quad (4.2)$$

$$H(\varepsilon) = \frac{\sinh(\hbar \varepsilon / k_B T)}{\cosh(E_F / k_B T) + \cosh(\hbar \varepsilon / k_B T)} \dots\dots\dots (4.3)$$

进一步在零温下, 方程(4.2)可化为:

$$\sigma(\omega) = \frac{e^2 E_F}{\pi \hbar^2} \frac{i}{\omega + i\tau^{-1}} + \frac{e^2}{4\hbar} \left[\theta(\hbar \omega - 2E_F) + \frac{i}{\pi} \log \left| \frac{\hbar \omega - 2E_F}{\hbar \omega + 2E_F} \right| \right] \dots\dots\dots (4.4)$$

式中第一项对应石墨烯导带内电子跃迁电导率, 第二项为价带至导带的电子贡献。可以看到当入射电子能量 $\hbar \omega > 2E_F$ 时, 石墨烯电导率会产生一个额外的电导率实部项即 $\text{Re}\{\sigma(\omega)\} = \frac{e^2}{4\hbar}$, 额外的电导率实部即表示石墨烯带间电子的吸收损耗。根据跃迁定则, 带间电子跃迁过程中要保持能量与动量守恒, 所以当只有

竖直跃迁项满足动量守恒条件即当入射电磁波能量满足 2 倍费米能级能量时竖

直跃迁成立，即公式中的阶梯函数项 $\theta(\hbar\omega - 2E_F)$ 。对于一般情况下，极性衬底上的外延、手撕、转移石墨烯都会因为衬底的相互作用造成一定的掺杂(~ 0.2 eV)，所以对太赫兹至中红外波段我们可以直接用石墨烯电导率的带内跃迁项，也就是用自由电子的 Drude 模型表示其电导率：

$$\sigma(\omega) = \frac{e^2 E_F}{\pi \hbar^2} \frac{i}{\omega + i\tau^{-1}} \dots\dots\dots (4.5)$$

4.1.2 石墨烯表面等离激元计算方法

石墨烯表面等离激元是石墨烯中自由载流子与入射光光子的耦合形成的准粒子。因此石墨烯表面等离激元实际上是入射光将能量耦合到表面等离激元中去。我们知道 s 极化的偏振光不能实现表面等离激元的激发，对此我们可以计算出 p 极化的入射光在二维石墨烯平面的反射系数(见附录)，

$$r_p = \frac{\varepsilon_2 k_{1z} - \varepsilon_1 k_{2z} + \sigma k_{1z} k_{2z} / \varepsilon_0 \omega}{\varepsilon_2 k_{1z} + \varepsilon_1 k_{2z} + \sigma k_{1z} k_{2z} / \varepsilon_0 \omega} \dots\dots\dots (4.6)$$

而石墨烯表面反射系数的虚部即表示入射光在经过石墨烯后的损耗情况，也表示入射光能量耦合到石墨烯中，据此我们就可以得到石墨烯表面等离激元的色散情况。如图 4.1 所示，表示不同费米能级情况下，悬空的石墨烯反射系数虚部表示的表面等离激元的色散关系。

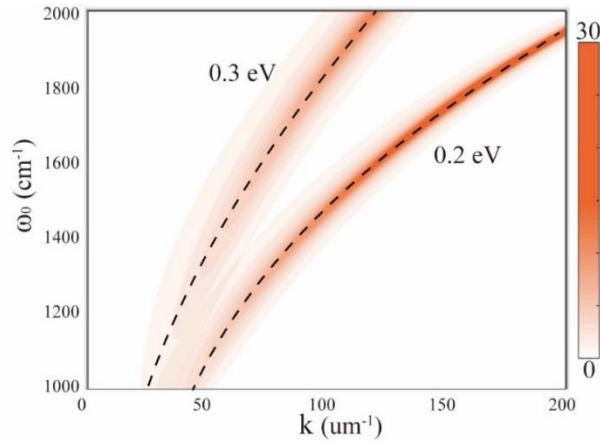


图 4.1 不同掺杂的石墨烯表面等离激元色散关系。

Figure 4.1 Dispersion of graphene surface plasmons with different doping levels.

此外石墨烯表面等离激元的波矢 k 也可以通过求解麦克斯韦方程组获得解析解即(118)

$$\frac{\varepsilon_1}{\sqrt{q^2 - \frac{\varepsilon_1 \omega^2}{c^2}}} + \frac{\varepsilon_2}{\sqrt{q^2 - \frac{\varepsilon_2 \omega^2}{c^2}}} = -\frac{i\sigma(q, \omega)}{\omega \varepsilon_0} \dots\dots\dots (4.7)$$

其中, $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ 为石墨烯两侧的介质介电常数, $\sigma(q, \omega)$ 为石墨烯电导率, ε_0 是真空介电常数, q 为表面等离激元波矢, c 为真空光速, ω 为入射光角频率。一般的, 石墨烯表面等离激元波矢远大于介质中波矢, 因此方程可以简化为:

$$q = \frac{i\varepsilon_0(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)\omega}{\sigma(q, \omega)} \dots\dots\dots (4.8)$$

图 4.1 中的虚线即表示石墨烯表面等离激元理论色散公式计算结果, 可以看到两种方式结果具有一致性。石墨烯表面等离激元的电场还可以通过平面波展开法来对偶极子激发的电场大小进行理论计算。根据平面波展开法, 我们可以得到石墨烯表面等离激元的局域电场 $E_z(x)$

$$E_z(x) = \frac{i\omega^2 \mu_0 \mu_1}{8\pi^2 k_1^2} p_z \int_{q=0}^{\infty} r_p(q) \frac{q^3}{k_{1z}} e^{ik_{1z}|z-z_d|} 2\pi [J_0(qx)] dq \dots\dots (4.9)$$

对于 1000 cm^{-1} 的入射光, 掺杂浓度为 0.2 eV 的悬空石墨烯, 激发偶极子位于石墨烯上 50 nm , 石墨烯上方 10 nm 处的局域电场 E_z 如图 4.2 所示。

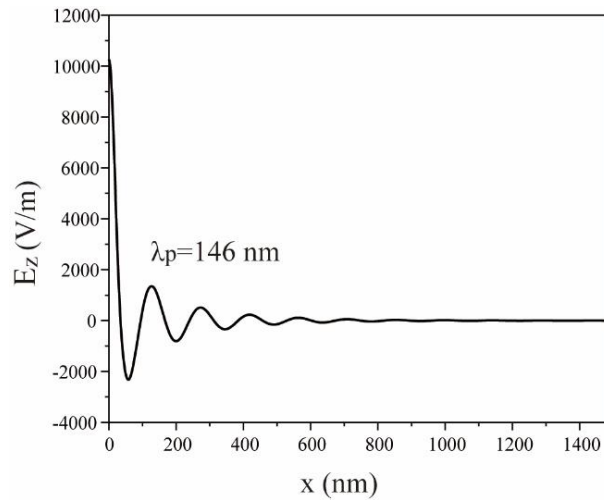


图 4.2 偶极子激发下石墨烯上方 10 nm 处表面等离激元局域电场 E_z , 激发频率: 1000 cm^{-1} 。

Figure 4.2 The localized electric field E_z of graphene surface plasmons 10 nm above the graphene excited by a dipole, excite frequency: 1000 cm^{-1} .

4.1.3 石墨烯褶皱处表面等离激元

石墨烯表面等离激元在石墨烯边界(7)、台阶(52)、晶界(44)和凸起(119)处的反射现象已经得到证实。然而外延石墨烯中广泛存在的纳米尺寸的褶皱对石墨烯

表面等离激元的传播影响还未见报道。外延生长方法是大规模制造石墨烯的重要手段，同时外延生长过程中产生的褶皱如何影响石墨烯表面等离激元的传播，研究表面等离激元在褶皱处的传播对基于石墨烯表面等离激元的光子学器件的制造有着重要的意义。本小节中，我们基于散射型扫描近场光学显微镜，实验上观测到了由于石墨烯表面等离激元在褶皱处的反射造成的干涉条纹。

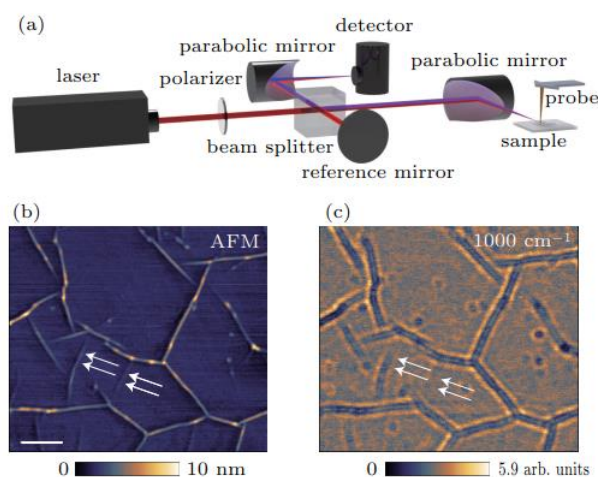


图 4.3 SiC 衬底上石墨烯表面等离激元近场红外成像。

(a) 散射型近场光学显微镜示意图；(b) SiC 衬底上石墨烯褶皱原子力显微镜成像；(c) (b) 中区域近场红外成像。入射光频率： 1000 cm^{-1} ，比例尺：500 nm。

Figure 4.3 Near field infrared imaging of graphene plasmons on SiC substrate.

(a) The schematic diagram of s-SNOM experiment. (b) AFM topography image of graphene wrinkles on SiC substrate. (c) The corresponding infrared near field amplitude image of (b) at the frequency of 1000 cm^{-1} . The scale bar is 500 nm.

图 4.3(a)给出了近场光学实验装置示意图，原子力显微镜针尖尺寸约为 25 nm 为激发石墨烯表面等离激元提供动量补偿。入射光经过分束镜被分为两束光，一束聚焦到针尖和样品上针尖将信号散射原路返回和另一束经过振镜反射的参考光通过膺外差干涉法得到 3 阶解调的近场信号(57)。图 4.3(b)是散射型扫描近场光学显微镜得到的外延石墨烯的形貌图，可以看到在外延生长的石墨烯上大量存在着高度不超过 10 nm 的条形凸起。为了表征外延石墨烯的晶体质量，我们测量了样品的拉曼光谱，如图 4.4 所示。

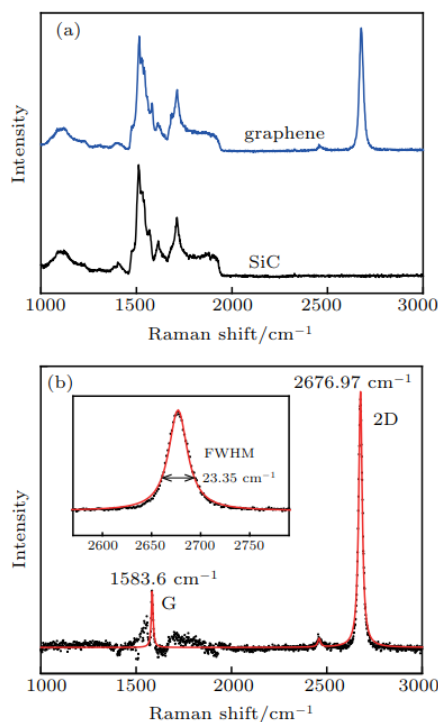


图 4.4 SiC 外延生长的石墨烯拉曼光谱。

(a) 石墨烯和 SiC 衬底的拉曼光谱；(b) 减去 SiC 背景信号后的单层石墨烯拉曼光谱，插图：石墨烯 2D 峰 lorentz 拟合。

Figure 4.4 The Raman spectroscopy of epitaxial monolayer graphene on SiC substrate.

(a) Raman spectra of graphene and SiC substrate, respectively. (b) Raman spectra of monolayer graphene on SiC after subtracting the SiC background. The inset is Lorentz fitting of 2D band.

图 4.4(a)是 SiC 上外延生长的石墨烯和 SiC 的拉曼光谱(蓝色)和 SiC 衬底的拉曼光谱(黑色)。通过减掉 SiC 衬底的拉曼信号，如图 4.4(b)所示，我们得到了石墨烯拉曼光谱。可以看到，石墨烯 2D 峰与 G 峰的比值 $I_{2D}/I_G \approx 5$ ，同时 2D 峰半高全宽仅为 23.25 cm^{-1} ，证明了外延生长的石墨烯是单层的石墨烯(120-122)。另一方面，在拉曼光谱中我们并没有看到明显的 D 峰($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$)信号，证明了外延生长的石墨烯具有良好的晶格质量(120, 123)，表明外延石墨烯形貌图中的条形凸起也具有良好的晶格结构，是外延石墨烯上具有良好晶格质量的褶皱而不是衬底上的凸起或者其它缺陷。

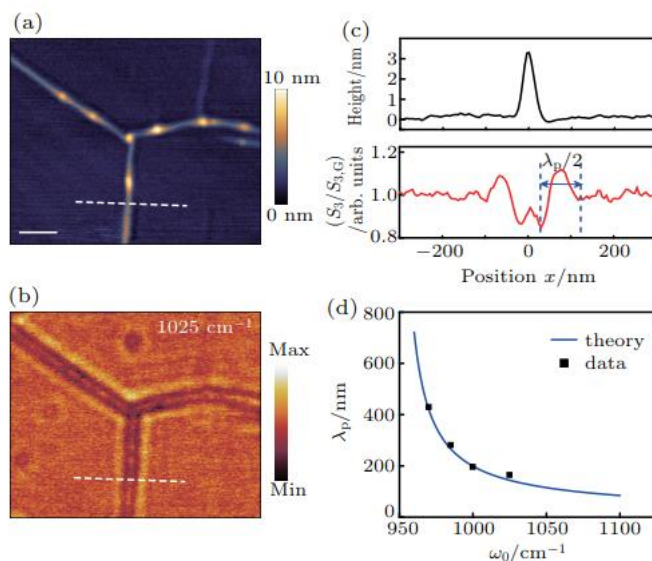


图 4.5 SiC 衬底上石墨烯表面等离激元色散。

(a) 图 4.3b 中 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 区域表面形貌；(b) (a) 中区域近场红外成像，入射光频率： 1025 cm^{-1} ；(c) (a) 和 (b) 中虚线部分的强度曲线；(d) 石墨烯表面等离激元色散，蓝色实线表示理论结果，黑色点表示实验结果。比例尺：200 nm。

Figure 4.5 The dispersion of graphene plasmons on SiC substrate.

(a) Topography image of a $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ area in Fig. 4.3b. (b) The infrared near field imaging of (a) at the frequency of 1025 cm^{-1} . (c) Topography height (upper) and normalized near field amplitude (lower) of line profiles taken along the white dash lines in (a) and (b). (d) Relationship of graphene plasmons wavelength and incident frequency. The blue curve and black square represent the theoretical result and experimental data, respectively. The scale bar is 200 nm.

图 4.3(c) 是 (b) 中区域在激光波数为 1000 cm^{-1} 下外延石墨烯样品的近场光学成像图，在石墨烯褶皱处我们可以看到清晰的沿褶皱两侧分布的条纹，与此前报道的石墨烯台阶和晶界处反射的表面等离激元干涉条纹一致(43, 44)。为了研究褶皱两侧条纹与石墨烯表面等离激元的关系，我们选取了样品上 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 的区域进行更加细致的近场成像研究，图 4.5(a) 和图 4.5(b) 分别为其表面形貌图和近场光学成像图。我们沿垂直石墨烯褶皱的白色虚线提取了石墨烯褶皱的高度分布和石墨烯等离激元的归一化近场电场强度（以平坦的石墨烯等离激元近场电场强度做归一），如图 4.5(c) 所示。其中，黑色曲线代表石墨烯褶皱的高度分布，红色曲线代表石墨烯等离激元归一化近场电场强度。从图 4.5(c) 中我们可以清楚的看到，石墨烯褶皱高度约为 3 nm，同时条纹对称的分布在褶皱两侧。根据不同波

数下的石墨烯近场光学成像，我们画出了条纹宽度和激发光波数的对应关系，如图 4.5(d)中的黑色方点所示，符合石墨烯表面等离激元的理论色散曲线(蓝色实线) $\lambda_p(\omega) = \frac{\pi\sigma(\omega)}{i\omega\epsilon_0\kappa(\omega)}$ ，其中 $\kappa(\omega) = [1 + \epsilon_{sub}(\omega)]/2$ ， $\epsilon_{sub}(\omega)$ 为 SiC 衬底介电常数，证明了石墨烯褶皱处的条纹是由于石墨烯表面等离激元在褶皱处的反射并与针尖激发的表面等离激元形成的干涉条纹。

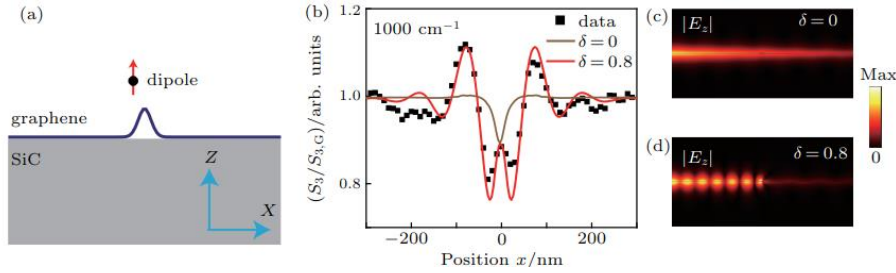


图 4.6 石墨烯表面等离激元在褶皱处反射的数值模拟。

(a) 数值模拟模型示意图；(b) 不同费米能级变化下石墨烯褶皱处电场强度的实验和模拟结果比较；(c) 不同费米能级变化下石墨烯表面局域电场强度 $|E_z|$ 空间分布。

Figure 4.6 The simulation of graphene plasmons reflected by the wrinkle.

(a) The schematic of simulation model. (b) Comparison of experimental data (black square) and simulation results (solid line) with different variation of Fermi energy. (c), (d) The spatial distribution of $|E_z|$ corresponding to different variation of Fermi energy.

为了进一步研究石墨烯褶皱对表面等离激元的反射现象，我们利用 Comsol 对石墨烯褶皱处的表面等离激元反射现象进行了数值模拟研究。通过构建这样的一个模型，如图 4.6(a)所示：在二维模型体系中，石墨烯褶皱用一条与实验褶皱高度变化一致的曲线表征。由于实验的激光波数在中红外波段，因此石墨烯电导率公式可以用 Drude 模型表示即： $\sigma(\omega) = i \frac{e^2}{\pi \hbar^2} \frac{E_F}{\omega + i\tau^{-1}}$ ，其中石墨烯的费米能级 $E_F = 0.18 \text{ eV}$ 通过石墨烯理论色散曲线确定，其对应的载流子浓度 $n = 2.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ，这也与报道的 SiC 外延生长的石墨烯掺杂一致(124)。而对近场光学实验中的针尖我们可以用一个偶极矩取向向上的电偶极子代替，并通过改变偶极子位置在模型中的位置来模拟针尖在样品上的扫描过程，在扫描的过程中同时记录下偶极子下方电场，以此模拟针尖扫描过程中对样品表面等离激元信号的探测。如图 4.6(b)中的棕色实线所示，我们对石墨烯褶皱处的表面等离激元进行模拟，可以

看到模拟结果与实验(黑色数据点)相差较大, 可以看出来石墨烯褶皱的几何形状上的凸起并不能引起石墨烯表面等离激元明显的反射。另一方面, 本征的单层石墨烯是非掺杂的石墨烯, 而 SiC 上外延生长的石墨烯中由于极性衬底的相互作用, 会使得石墨烯实现较低浓度的掺杂。同时由于石墨烯褶皱的形成是由于其生长过程中衬底与石墨烯的应力应变不一致, 使得石墨烯在冷却过程中发生应力形变而突起形成褶皱, 因此石墨烯褶皱处一定程度上是悬空在衬底上的(125)。所以我们推测在石墨烯褶皱处会存在非均匀的掺杂现象。据此我们假设石墨烯褶皱处的掺杂是与其高度相关的量即: $E_F(x) = E_F(\infty) * (1 - \delta e^{-x^2/w^2})$, 其中 $E_F(\infty) = 0.18 \text{ eV}$ 表示远离石墨烯褶皱的平坦处的石墨烯费米能级, δ 为石墨烯费米能级的改变量, w 为表示褶皱形状的参量。改变石墨烯费米能级的改变量, 可以看到当我们设置 $\delta = 0.8$, 即表示石墨烯褶皱处费米能级较平坦处石墨烯下降了 80%, 此时数值模拟结果与实验结果一致。

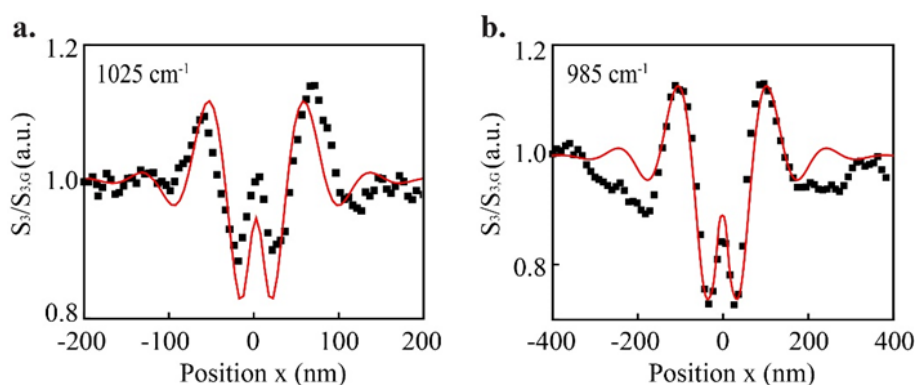


图 4.7 费米能级改变模型下其它模拟结果与实验结果比较。

费米能级改变模型下其它模拟结果(红线)与实验结果(黑点)比较, (a) 入射光波数在 1025 cm^{-1} 时模拟得到的电场强度比较; (b) 入射光波数在 985 cm^{-1} 时模拟得到的电场强度比较。

Figure 4.7 Comparison of experimental data and simulation results.

Comparison of experimental data (black square) and simulation results (red line) with 1025 cm^{-1} and 985 cm^{-1} in (a) and (b), respectively.

如此, 我们模拟了相同条件下不同入射光波数下的其它实验结果, 如图 4.7 所示。可以看到根据费米能级在石墨烯褶皱处变化的模型能够很好的拟合实验结果, 并能提供一个合理并自洽的物理解释。为了直观地理解石墨烯表面等离激元在褶皱处的反射现象, 我们模拟了石墨烯表面等离激元在遇到褶皱时的传播行为,

如图 4.6(c)和(d)所示。我们用石墨烯表面的电场的 z 方向分量来代表石墨烯表面等离激元的强度(119)。忽略掉石墨烯表面等离激元的传播损耗(即不考虑石墨烯电导率实部产生的损耗)，石墨烯表面等离激元由一个偶极子激发并向右传播分别遇到一个费米能级不变和费米能级下降 80%的 3 nm 高石墨烯褶皱。可以看到表面等离激元在遇到费米能级不变的褶皱时会直接透射过去同时几乎不产生任何反射。另一方面，当表面等离激元遇到费米能级下降 80%的褶皱时，则可以看到表面等离激元几乎被褶皱全部反射回来，并与行进的表面等离激元形成干涉条纹，进一步证明了褶皱处的局域化的费米能级是造成表面等离激元反射的主要原因。

此外如图 4.8(a)所示，SiC 外延生长的石墨烯样品上存在许多不同尺寸不一的褶皱。从图 4.8(c)不同位置的褶皱表面形貌曲线图中可以看到，这些不同的褶皱具有不同的高度，而在其对应的表面光学成像图中我们还可以看到，不同的高度的褶皱两侧的条纹强度明显不同。如图 4.8(d)中归一化的近场强度曲线图中可以看到，对于高度小于 2 nm 的褶皱，其两侧基本看不到表面等离激元的干涉条纹，而随着褶皱高度的增高，干涉条纹强度逐渐增强。由此我们可以断定，外延石墨烯上由于应力应变产生的褶皱与衬底产生了结构性的分离使得褶皱处的石墨烯相较于衬底上的石墨烯掺杂不同而产生了载流子浓度的不均匀性，造成了石墨烯表面等离激元在褶皱处的反射。

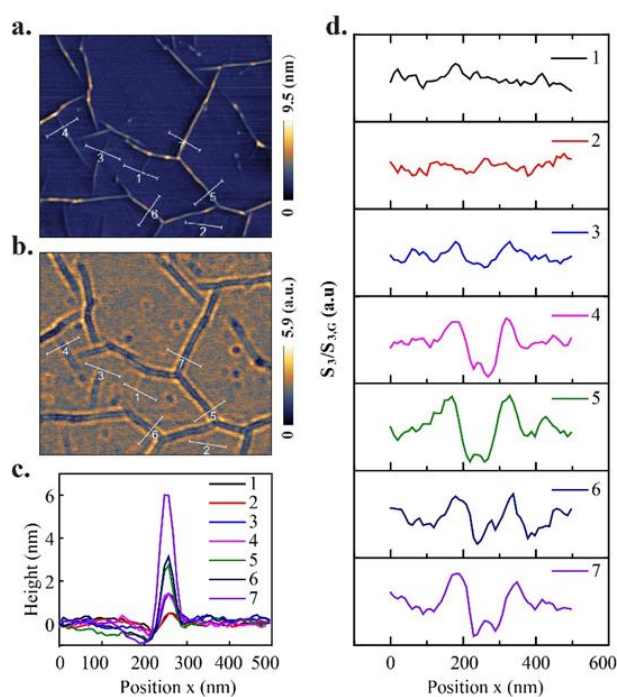


图 4.8 SiC 衬底上不同高度的石墨烯褶皱对表面等离激元的反射。

(a) SiC 衬底上石墨烯样品表面形貌; (b) (a) 中区域近场红外成像。入射光频率: 1000 cm^{-1} ; (c) (a) 中不同位置处褶皱高度曲线; (d) (b) 中不同位置处条纹强度曲线。

Figure 4.8 Graphene plasmon reflection by different height of graphene wrinkles on SiC substrate.

(a) The AFM topography image of graphene on SiC substrate. (b) The corresponding infrared near field amplitude image of (a) at the frequency of 1000 cm^{-1} . (c) The topography height line profiles taken along the white lines from 1-7 in (a). (d) The normalized near field amplitude line profiles taken along the white lines from 1-7 in (b).

石墨烯中的载流子是理想的二维电子气体体系,而在缺陷,褶皱或者边界上的不连续造成了石墨烯二维电子气体的变化,进一步导致了其光学、电学性质的变化。在中红外光范围内,自然掺杂石墨烯中的自由载流子会在入射光的激发下产生表面等离激元,我们利用表面等离激元对石墨烯光电导的敏感性,通过近场光学成像技术对石墨烯表面等离激元近场性质进行研究,我们总结了石墨烯表面等离激元在石墨烯褶皱处反射的一般规律,并通过数值模拟计算系统论证了造成表面等离激元反射的原因,进一步揭示了外延石墨烯褶皱处局域化的电导特性,表明石墨烯褶皱可作为一个可调谐的表面等离激元调制器件,为石墨烯褶皱处的电学性质研究和新型的石墨烯表面等离激元光子学器件设计提供了新的思路。

4.2 氮化硼声子极化激元研究

我们知道石墨烯等电子气体材料中的表面等离激元是电子与光子耦合的准粒子,表面等离激元的求解过程其实就是通过求解麦克斯韦方程组得到材料表面电场。而表面等离激元产生的必要条件是材料必须拥有负的介电常数实部,因此理论上只要可以实现负的介电常数实部都可以激发出表面等离激元。对于声子晶体材料,在其光学声子附近声子对入射光的强烈响应,产生负的介电常数。此时入射光也可以与声子耦合形成一种表面局域的电磁场模式,区别于电子与光子耦合的表面等离激元,这种声子与光子耦合形成的电磁场模式被称为表面声子极化激元。声子晶体中的表面声子极化激元模式也已经在碳化硅(126)、氮化硼(50)等声子晶体材料中通过实验手段验证。由于声子不像电子一样会存在电声耦合,电子-电子库仑相互作用,因此声子散射寿命一般都在皮秒量级,远大于自由电子

飞秒量级的寿命(10)。所以表面声子极化激元在声子晶体中由于声子散射造成的表面等离激元衰减一般要远小于电子气体的表面等离激元衰减,也就意味着表面声子极化激元拥有更长的传播距离,在极化激元的波导器件中具有更加重要的应用。

4.2.1 氮化硼声子极化激元的计算

在第二章中我们已经讨论过氮化硼是一种天然范德瓦尔斯层状结构材料,但是由于其层间相互作用与层内的相互作用不一致,出现了面内与面外各向异性的异号的介电常数。正是由于这种各向异性的介电常数,因此 hBN 晶体中会产生另一种局域在 hBN 晶体内部的体积局域的声子极化激元,而 hBN 表面局域的声子极化激元则在有限尺寸的 hBN 天线(47)、条带等结构(49)以及单层 hBN(127)中出现。

对于二维无限大的氮化硼平面,其体积限域的声子极化激元的色散关系我们同样可以通过计算氮化硼表面的反射系数得到,根据各个界面的菲涅尔反射系数,我们可以得到 p 极化的入射光在氮化硼表面的反射系数 r_p :

$$r_p = \frac{r_1 + r_2 e^{i2k_e^z d}}{1 + r_1 r_2 e^{i2k_e^z d}} \dots\dots\dots(4.10)$$

$$r_2 = \frac{\varepsilon^\perp k_1^z - \varepsilon_1 k_e^z}{\varepsilon^\perp k_1^z + \varepsilon_1 k_e^z} \dots\dots\dots(4.11)$$

$$r_2 = \frac{\varepsilon_2 k_e^z - \varepsilon^\perp k_2^z}{\varepsilon_2 k_e^z + \varepsilon^\perp k_2^z} \dots\dots\dots(4.12)$$

$$k_e^z = \sqrt{\varepsilon^\perp (\omega/c)^2 - \frac{\varepsilon^\perp}{\varepsilon^\parallel} q^2} \dots\dots\dots(4.13)$$

其中 r_1, r_2 分别为氮化硼上下界面上的反射系数; $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ 分别为氮化硼上下两侧的介质的介电常数; $k_i^z = \sqrt{\varepsilon_i (\omega/c)^2 - q^2}$ 为介质内 z 方向上的波矢分量; $\varepsilon^\perp, \varepsilon^\parallel$ 分别为垂直及平行面内的介电常数, k_e^z 为氮化硼中 z 方向上的波矢分量。对于一块 50 nm 厚的悬空氮化硼薄膜,其反射系数虚部表示的色散曲线如图 4.9 所示:

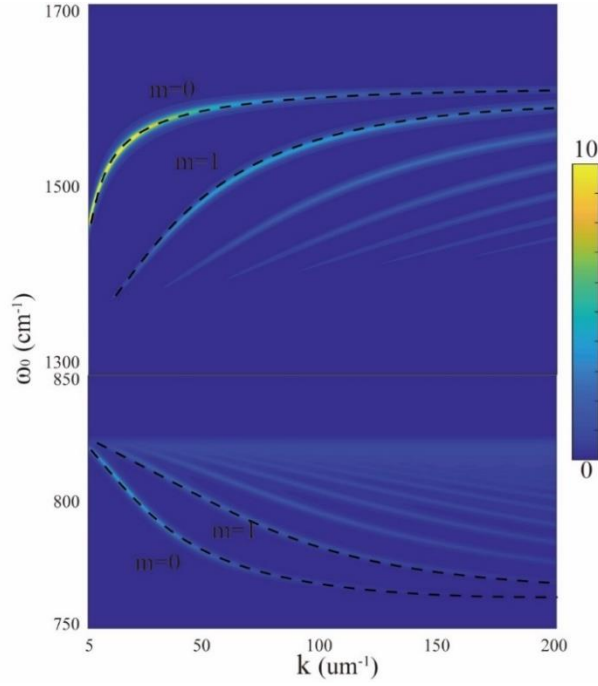


图 4.9 50 nm 厚度的悬空氮化硼体积声子极化激元色散关系。

Figure 4.9 Dispersion of volume confined phonon polaritons in a 50 nm thickness suspended hBN

根据不同模式 m 的声子极化激元在氮化硼晶体中的相位匹配条件：

$$2k_e^z d + 2\phi_1 + 2\phi_2 = 2m\pi \cdots \cdots (4.14)$$

$$\phi_i = \arctan\left(\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon^\perp \psi}\right) \cdots \cdots (4.15)$$

所以对于不同模式的体积限域的声子极化激元其色散关系的解析解为(50)：

$$q(\omega) + i\kappa(\omega) = -\frac{\psi}{d} \left(\arctan\left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon^\perp \psi}\right) + \arctan\left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon^\perp \psi}\right) + m\pi \right), \psi = i\sqrt{\frac{\varepsilon^\parallel}{\varepsilon^\perp}} \cdots \cdots (4.16)$$

图线性中黑色虚线即为根据相位匹配条件计算的氮化硼体积限域的声子极化激元的色散关系。

4.2.2 氮化硼褶皱激发声子极化激元

利用散射型扫描近场光学显微镜来研究二维材料如石墨、氮化硼的极化激元时，极化激元在被针尖直接激发的同时向外传播形成行波形式的极化激元，针尖此时散射的电场是氮化硼对入射光的响应，因此并不能探测到极化激元的电场。只有当针尖激发的极化激元遇到边界、缺陷等障碍物时反射回去与针尖激发的极化激元形成稳定的干涉的驻波条纹，针尖才能探测到与极化激元相关的干涉条纹

(7)。对于针尖激发的氮化硼体积限域的声子极化激元，由于其是柱面波形式传播的极化激元，在传播过程中会出现一个额外的几何衰减因子 $(128)1/\sqrt{x}$ 。另一方面，氮化硼中还会存在另一种氮化硼边界激发体积限域的声子极化激元，其波前平行于边界是垂直边界传播的平面波 (128) ，因此传播过程中不存在额外的几何衰减项，因而可以传播更长的距离。同时由于边界激发的极化激元可以在传播的过程中被针尖探测，因此其近场光学成像的条纹间距等于极化激元波长。

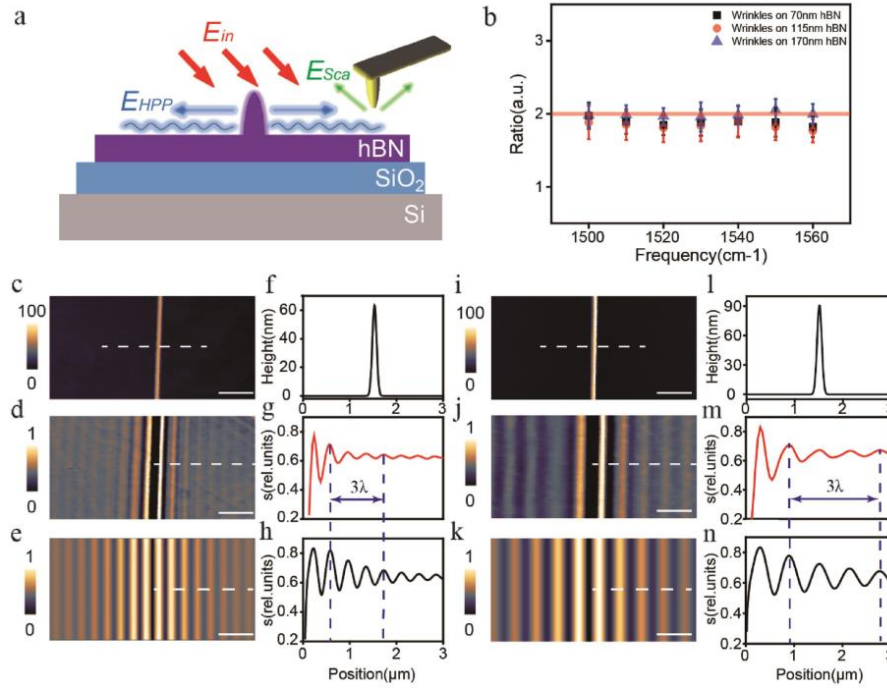


图 4.10 氮化硼褶皱激发的体积声子极化激元。

(a) 实验装置示意图；(b) 褶皱和边界处近场条纹宽度比值；(c), (i)样品上氮化硼褶皱表面形貌；(f), (l) (c)和(i)中氮化硼褶皱高度曲线；(d), (j) 样品(c)和(i)中褶皱处近场成像；(g), (m) (d)和(j)中条纹强度曲线；(e), (k)褶皱激发氮化硼体积声子极化激元模拟结果；(h), (n) (e)和(k)中体积声子极化激元电场强度曲线。入射光频率： 1550 cm^{-1} ，比例尺： $1\text{ }\mu\text{m}$ 。

Figure 4.10 Volume confined phonon polaritons excited by hBN wrinkle.

(a) Schematic of experiment; (b) The ratio between the distance of adjacent fringe at the wrinkle and edge; (c), (i) Topography of hBN wrinkle on the sample; (f), (l) (c) The line profile extracted from the dashed line in (c) and (i), respectively; (d), (j) The experimental infrared near-field image of the wrinkle; (g) (m) The line profile extracted from the dashed line in (d) and (j), respectively; (e), (k) Simulation results of volume confined phonon polaritons excited by hBN wrinkle; (h) (n) Electric field intensity curves of the polaritons.

The line profile extracted from the dashed line in (e) and (k), respectively. Incident frequency: 1550 cm^{-1} , Scale bar: $1\text{ }\mu\text{m}$.

针对边界激发极化激元无几何衰减因子, 非干涉成像的特点, 氮化硼中边界激发的声子极化激元更能反映氮化硼中声子极化激元的本征属性。然而, 在散射型扫描近场光学成像实验中, 在氮化硼晶体边界处, 边界激发的极化激元还是会与针尖激发的极化激元形成杂化的条纹图案, 且边界激发的声子极化激元强度远小于针尖激发的声子极化激元强度, 不易被观察到。本节中我们将对氮化硼褶皱激发的体积限域的声子极化激元进行研究。如图 4.10 所示, 二维氮化硼晶体通过机械剥离法制备并转移到 SiO_2 衬底上, 氮化硼褶皱被随机地引入。在入射光的激发下, 氮化硼褶皱激发体积限域的声子极化激元, 沿垂直褶皱方向传播并被针尖所探测。同时针尖激发的体积限域的声子极化激元会在氮化硼体内传播并直接通过褶皱而不发生明显的发射, 因而不会产生干涉的驻波条纹, 影响褶皱激发的声子极化激元的观测。图 4.10(c)和(i)给出了两个氮化硼样品上高度为 62.7 nm 和 90 nm 的褶皱的原子力显微镜成像, 其褶皱高度曲线分别由图 4.10(f)和(l)给出。而其近场光学强度成像分别由图 4.10(d)和(j)给出, 其中白色虚线对应的近场强度曲线图如图 4.10(g)和(m)所示。

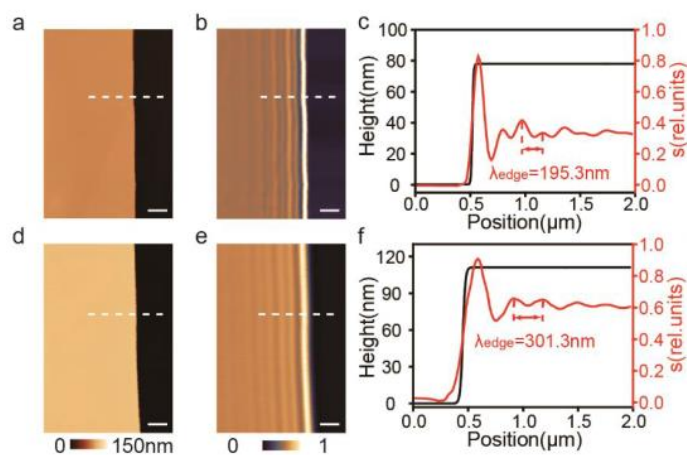


图 4.11 氮化硼中边界处声子极化激元。

(a), (d) 厚度分别为 77 nm 和 115 nm 的氮化硼样品表面形貌; (b), (e) (a)和(d)中氮化硼样品近场成像; (c), (f) 氮化硼样品表面形貌曲线(黑色)和近场强度(红色)曲线。入射光: 1550 cm^{-1} , 比例尺: $1\text{ }\mu\text{m}$ 。

Figure 4.11 The hBN phonon polaritons at the edge of sample.

(a) and (d) Topography of 77 nm-hBN and 115 nm-hBN sample; (b) and (e) The corresponding near-field images of hBN shown in (a) and (d); The AFM (black line) and near-field amplitude (red line) line profile along the white dashed line in (a), (b), (d) and (e). Incident frequency: 1550 cm^{-1} , Scale bar: $1\text{ }\mu\text{m}$.

另一方面，在图 4.11 中我们给出了两块氮化硼样品边界上杂化的声子极化激元的近场光学成像以及原子力显微镜表面形貌图。可以看到高度为 62.7 nm 和 90 nm 的褶皱的氮化硼厚度分别为 77 nm 和 115 nm 。原子力显微镜形貌图表明氮化硼样品具有原子级平坦的表面形貌，机械剥离的氮化硼样品晶格质量良好。在图 4.11(b)和(e)近场光学成像中及其近场强度曲线图 4.11(c)和(f)中，我们可以看到明显非均匀传播的杂化的声子极化激元条纹，其杂化的条纹波长主要是针尖激发的声子极化激元的干涉条纹，条纹间距为声子极化激元波长的一半。同时对于褶皱激发的声子极化激元，如图 4.10(g)和(m)的近场强度分布曲线所示，其条纹间距正好等于理论计算的声子极化激元波长。如图 4.12 所示，我们分别计算了两块 77 nm 和 115 nm 的氮化硼薄膜的声子极化激元色散关系，其中黑色虚线是解析解，而二维伪色图是反射系数虚部表示的色散关系，黄色圆点为褶皱两侧不同激发频率下的条纹间距，可以看到实验结果与理论得到的声子极化激元一致。其条纹间距刚好等于对应厚度的氮化硼中的体积声子极化激元波长。对比边界处针尖激发的声子极化激元的干涉条纹我们也可以看到，如图 4.10(b)所示，褶皱激发的近场条纹间距正好为边界处条纹间距的 2 倍。

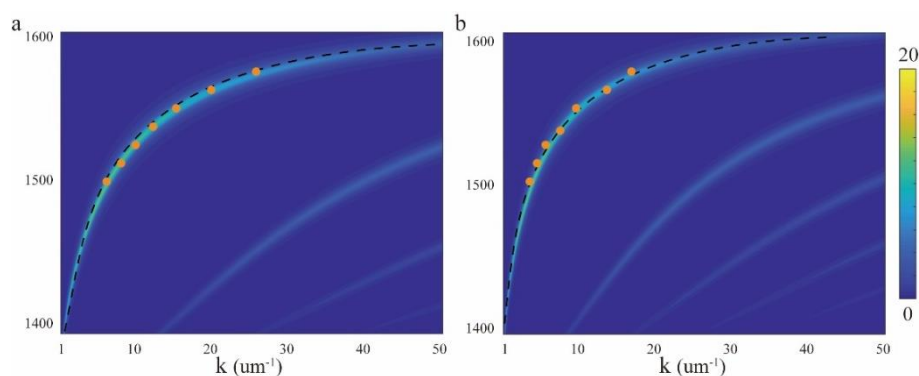


图 4.12 SiO_2 衬底上不同厚度 hBN 样品色散关系。

(a) SiO_2 衬底上 77 nm 厚氮化硼样品反射系数虚部；(b) SiO_2 衬底上 115 nm 厚氮化硼样品反射系数虚部。其中黄色点表示实验数据，黑色虚线表示理论解析结果。

Figure 4.12 Dispersion of different thickness of hBN on SiO_2 substrate.

(a) The imaginary part of reflectivity of a 77 nm hBN sample on SiO₂ substrate; (b) The imaginary part of reflectivity of a 115 nm hBN sample on SiO₂ substrate. The yellow dots represent experimental data, the black dashed line is the theoretical results.

根据有限元法，我们利用 Comsol 对厚度为 77 nm 和 115 nm 的氮化硼样品分别在有无褶皱的情况下对其激发的声子极化激元进行模拟，结果如图 4.13 所示，其褶皱高度分别为 62.7 nm 和 90 nm，与实验样品的褶皱情况相对应。如图 4.13 所示，我们利用一个电偶极子激发氮化硼中的声子极化激元，在没有褶皱存在的情况下，局域的声子极化激元电场 E_z 沿两侧传播并逐渐衰减。当我们引入褶皱后，体积限域的声子极化激元同样向两侧传播并且几乎无反射地通过褶皱，传播长度与无褶皱时的传播长度一样。因此，我们可以断定针尖激发的声子极化激元直接透过褶皱传播，实验中褶皱两侧的条纹即为褶皱激发的声子极化激元强度分布。进一步我们利用一束波数为 1550 cm^{-1} 的平面波代替入射激光照射在氮化硼样品上，此时可以完全排除针尖的激发效果，氮化硼样品上的局域声子极化激元电场强度 E_z 如图 4.10(e)和(k)所示，表示褶皱激发的声子极化激元强度。可以看到褶皱直接激发的体积限域的声子极化激元与实验结果吻合，其激发波长也等于理论声子极化激元波长。

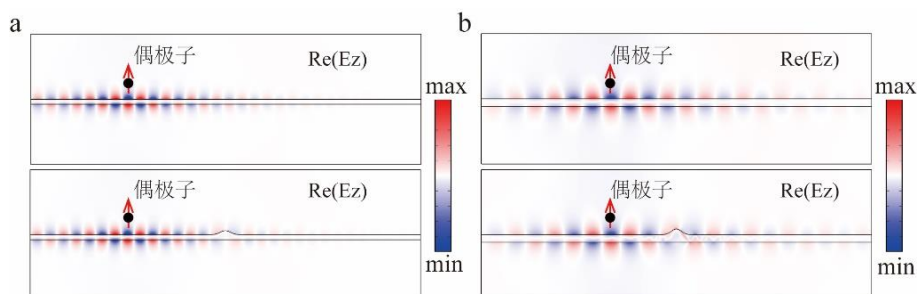


图 4.13 氮化硼体积限域的声子极化激元的传播模拟结果。

(a) 77 nm 厚度氮化硼体积声子极化激元有无褶皱时的传播情况，褶皱高度 62.7 nm; (b) 115 nm 厚度氮化硼体积声子极化激元有无褶皱时的传播情况，褶皱高度 90 nm。入射光频率： 1550 cm^{-1} 。

Figure 4.13 Simulation results of the propagation of volume confined phonon polaritons.

(a) Propagation of volume confined phonon polaritons in 77 nm-thickness hBN with or without a 62.7 nm height wrinkles; (b) Propagation of volume confined phonon polaritons in 115 nm-thickness hBN with or without a 90 nm height wrinkles. Incident frequency: 1550 cm^{-1} .

对于边界激发的极化激元而言，其传播以平面波的形式传播，不存在额外的几何传播损耗，具有更长的传播长度，同时也更能反映出本征的声子极化激元的信息。据此褶皱激发的声子极化激元强度可以表示为(52)：

$$E_{total} = E_1 + E_w(x) = E_1(1 + ae^{iqx}) \dots\dots\dots(4.17)$$

其中 E_1 表示离褶皱足够远处的近场信号强度， $E_w(x)$ 为褶皱激发的声子极化激元近场信号强度， $q = q' + iq''$ 是声子极化激元波矢，而 $\gamma = \frac{q''}{q'}$ 用来表征声子极化激元的传播损耗。

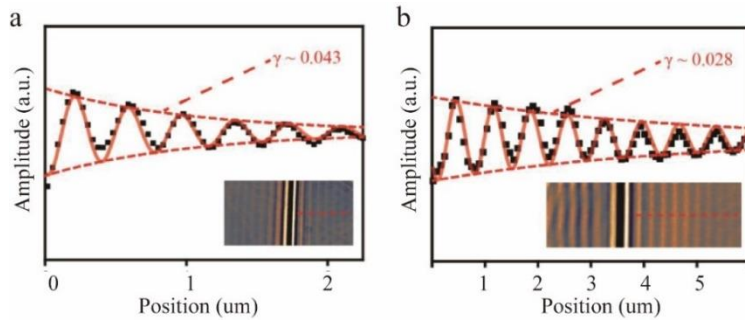


图 4.14 氮化硼体积声子极化激元传播损耗拟合。

(a) 62.7 nm 高的褶皱样品上的体积声子极化激元传播拟合；(a) 90 nm 高的褶皱样品上的体积声子极化激元传播损耗拟合。入射光频率：1550 cm^{-1} 。

Figure 4.14 The propagation losses of volume confined phonon polaritons in different hBN sample.

(a) The propagation losses of volume confined phonon polaritons on a 62.7 height wrinkle of hBN sample; (a) The propagation losses of volume confined phonon polaritons on a 90 height wrinkle of hBN sample. Incident frequency: 1550 cm^{-1} .

根据公式(4.17)，我们对图 4.10(d)和(j)中的声子极化激元强度进行拟合，得到褶皱激发的声子极化激元损耗因子 γ 分别为 0.043 和 0.028，小于针尖激发的声子极化激元的损耗因子 0.07。

4.3 小结

本章中我们主要介绍了石墨烯和氮化硼两种热门的二维材料中的极化激元的性质。石墨烯中的载流子是理想的二维电子气体，而在缺陷，褶皱或者边界上的不连续造成了石墨烯二维电子气体的变化，导致了其光学、电学性质的变化。

我们利用表面等离激元对石墨烯光电导的敏感性,通过近场光学成像技术对石墨烯表面等离激元近场性质进行研究,我们总结了石墨烯表面等离激元在石墨烯褶皱处反射的一般规律,并通过数值模拟计算系统论证了造成表面等离激元反射的原因,进一步揭示了外延石墨烯褶皱处局域化的电导特性,表明石墨烯褶皱可作为一个可调谐的表面等离激元调制器件,为石墨烯褶皱处的电学性质研究和新型的石墨烯表面等离激元光子学器件设计提供了新的思路。对于二维氮化硼上传播的声子极化激元,我们利用散射型扫描近场光学显微镜研究了氮化硼褶皱处的声子极化激元的传播情况。结合有限元的模拟结果,我们可以看到氮化硼褶皱可以直接激发体积限域的声子极化激元,同时氮化硼褶皱与石墨烯褶皱不同,不会反射针尖激发的体积声子极化激元,因此在散射型近场光学实验中可以得到非干涉型的声子极化激元成像。另一方面,由氮化硼褶皱激发的声子极化激元不存在柱面波传播过程中的几何损耗,其损耗因子 $\gamma \approx 0.04$,小于针尖激发的声子极化激元的损耗因子 0.07,可以直接反映氮化硼声子极化激元波的本征属性。

第 5 章 总结与展望

对于极化激元的研究包括局域和传播型两种类型的研究。其中不管是什么类型的极化激元包括电子-光子耦合的等离激元，声子-光子耦合的声子极化激元再或者是电子空穴对-光子耦合的激子极化激元等，其本质都是求解麦克斯韦方程组方程组的过程，都是由材料自由电子响应、声子响应或者是激子等响应引起的负的介电常数实部与入射光电磁场的相互作用，从而形成的一种新的电磁模式的准粒子。本文中我们给出了纳米结构、一维纳米线体系、二维体系中的极化激元研究的一般方法。

对于纳米结构中局域型的极化激元主要是研究局域型极化激元的光谱响应以及由局域型的极化激元共振造成的吸收峰及在共振峰位置出的电磁场增强。本文中我们研究了金银纳米颗粒中的局域表面等离激元共振行为和氮化硼纳米圆盘中的声子极化激元造成的不同的消光机制，给出了研究纳米颗粒中的局域性的极化激元性质的一般方法。首先我们利用边界元法对不同形状的银纳米三角片的消光光谱进行研究，结合实验 DNA 分子刻蚀的银纳米三角片的消光光谱，我们得到了 DNA 分子在刻蚀过程中的具体线路以及不同的 DNA 分子在刻蚀银纳米三角片中的作用。研究表明了 DNA 在银纳米三角片介导塑形中的作用，有利于进一步的 DNA 生物传感器的设计制造。本研究工作提供了一种精确且量的控制非各向对称金属纳米材料形态的方法。

其次，我们利用边界元法模拟计算了金纳米团簇的电子损失能谱，得到了团簇局域表面等离激元电子损失峰随团簇直径变化的实验和计算结果，利用局域表面等离激元偶极共振的条件，我们对团簇电子损失能谱峰位的红移给出了相应的解释。结果表明在 4-15 nm 直径范围内，金纳米团簇的局域表面等离激元吸收峰随直径减小红移，这是由团簇尺寸限制的表面散射引起的介电常数的变化造成的。同时我们也应该注意到，这也表明了团簇直径在 4-15 nm 范围内时，表面等离激元机制的经典电磁场物理解释还能适用，说明了在这一尺寸范围内的金纳米团簇的对外界电磁场的主要相互作用机制还是局域表面等离激元能量的吸收，这对各种纳米尺寸表面等离激元研究有重要意义。

最后，我们给出了利用有限元法通过 Comsol 软件计算介电常数各向异性的氮化硼圆盘的消光光谱，揭示了其在中红外波段 $1400\text{-}1614\text{cm}^{-1}$ 范围内的两种不同的消光机制。其一是体积限域的声子极化激元在圆盘内部传播形成 Fabry-Perot 共振造成的不同 Fabry-Perot 共振阶数的消光。其二是 hBN 圆盘上局域的表面声子极化激元的偶极共振模式造成的强烈的共振消光峰，同时其消光强度比 Fabry-Perot 共振的体积声子极化激元造成的消光强度大近 3 个数量级。另外局域表面声子极化激元消光峰表现出 190 的高品质因子，可以实现对波长精确调控；在其共振位置，电场增强因子为 40，可以在中红外波段实现如传感器、增强光谱等纳米尺度的电磁场增强应用。

对于传播型的极化激元，主要包括对一维及二维的极化激元的研究。针对一维等离激元，我们首先对均匀介质中的圆柱形金属纳米线的一维表面等离激元进行研究，得到了基模模式的表面等离激元在金属纳米线中电场分布以及色散关系。而对于砷化铟半导体纳米线中的一维传播型极化激元，我们首先通过有限元法，理论上证明了金属化的砷化铟(InAs)纳米线中可以激发和支持表面等离激元的传播。其次我们利用近场光学显微镜首次在实验上观察到了 InAs 纳米线中一维表面等离激元的实空间成像，并与有限元计算结果相互印证。研究结果表明 InAs 作为一种新型的半导体表面等离激元器件，可以同时具备较高电场局域能力和较低的传播损耗的特点，并且可以通过掺杂、衬底介质、纳米线尺寸来调节表面等离激元的波长，具有多维度的调节能力。

针对石墨烯中的表面等离激元，我们利用散射型近场光学显微镜研究了 SiC 外延生长的石墨烯褶皱处的表面等离激元传播情况并揭示了褶皱处中的载流子不均匀性造成了石墨烯二维电子气体的变化，进一步导致了其光学、电学性质的变化。在中红外光范围内，自然掺杂石墨烯中的自由载流子会在入射光的激发下产生表面等离激元，我们利用表面等离激元对石墨烯光电导的敏感性，通过近场光学成像技术对石墨烯表面等离激元近场性质进行研究，我们总结了石墨烯表面等离激元在石墨烯褶皱处反射的一般规律，并通过数值模拟计算系统论证了造成表面等离激元反射的原因，进一步揭示了外延石墨烯褶皱处局域化的电导特性，表明石墨烯褶皱可作为一个可调谐的表面等离激元调制器件，为石墨烯褶皱处的电学性质研究和新型的石墨烯表面等离激元光子学器件设计提供了新的思路。

对于二维氮化硼上的声子极化激元,我们利用近场光学显微镜研究了氮化硼褶皱处的声子极化激元的传播情况。结果表明氮化硼褶皱可以代替近场光学显微镜中的金属针尖激发声子极化激元,得到非干涉结果的声子极化激元成像,同时褶皱激发的体积声子极化激元不存在额外的传播几何损耗,其传播衰减因子为 0.04 左右低于针尖激发的声子极化激元传播损耗,可以直接反映氮化硼体积声子极化激元的本征传播性质。

综上,我们给出了研究低维材料中的极化激元性质的一般方法。以上的许多研究还具有更大的扩展潜力。如对于局域型极化激元的研究,虽然金属纳米颗粒的研究已经很多,但是对其它类型的极化激元的研究还很少。例如我们还可以计算面内各项异性材料(MoO_3 等)的局域型声子极化激元,实现面内各向异性的共振吸收,进而实现中红外的偏振选择。另外通过计算二维材料反射系数计算极化激元色散关系的方法还可以应用在其它二维材料中或者是其它二维异质结材料上,进而我们可以通过平面波展开法来计算其偶极子激发电场,实现理论的研究。而利用有限元的方法我们可以实现任意结构的极化激元的计算,对极化激元研究具有重要意义。不管是局域型还是传播型的极化激元都在物理、化学、生物、能源、信息领域有着重要的发展前景。

第 6 章 附录

6.1 二维石墨烯体系的菲涅尔反射系数

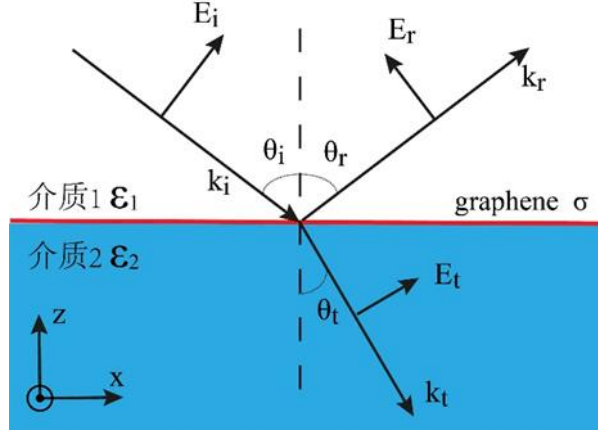


图 6.1 石墨烯在半无限衬底上结构示意图。

Figure 6.1 Schematic of graphene on a semi-infinite substrate.

对于入射光在二维电子气体材料上的相互作用，以石墨烯为例，我们考虑一束频率为 ω 的 p 极化的平面波在石墨烯表面的传播情况。如图 6.1 所示，二维电子气体石墨烯位于介质 1、2 的界面处，入射光、反射光、透射光的时谐电场强度可以表示为：

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t) = E_i e^{-i(\omega t + \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} \dots\dots\dots (6.1)$$

$$\mathbf{E}_r(\mathbf{r}, t) = E_r e^{-i(\omega t + \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} \dots\dots\dots (6.2)$$

$$\mathbf{E}_t(\mathbf{r}, t) = E_t e^{-i(\omega t + \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} \dots\dots\dots (6.3)$$

其中 E_i 、 E_r 、 E_t 分别为入射、反射、透射电场振幅。而在介质 1、2 内的电场强度可表示为：

$$\mathbf{E}_1 = \mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t) + \mathbf{E}_r(\mathbf{r}, t) \dots\dots\dots (6.4)$$

$$\mathbf{E}_2 = \mathbf{E}_t(\mathbf{r}, t) \dots\dots\dots (6.5)$$

考虑连续性边界条件，可以得到：

$$\mathbf{E}_{1,x} - \mathbf{E}_{2,x} = 0 \dots\dots\dots (6.6)$$

$$\mathbf{D}_{1,z} - \mathbf{D}_{2,z} = \rho \dots\dots\dots (6.7)$$

其中 ρ 为表面自由电荷密度。由方程(6.4)及(6.5),可以得到,

$$E_i(\mathbf{r}, t) \cos \theta_i - E_r(\mathbf{r}, t) \cos \theta_r = E_t(\mathbf{r}, t) \sin \theta_t \dots\dots\dots (6.8)$$

设平面波在界面的反射系数和透射系数分别为 r_p 、 t_p ，则方程(6.8)可化为

$$(1 - r_p) \cos \theta_i = t_p \sin \theta_t \quad \cdots \cdots \cdots (6.9)$$

根据电流连续性条件，考虑二维平面条件的表面电流 J 及表面电荷密度 ρ ，二维表面电流连续性条件可以表示为：

$$\nabla \cdot J + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad \cdots \cdots \cdots (6.10)$$

位移电流的边界连续性条件方程，

$$J = \sigma \mathbf{E} \quad \cdots \cdots \cdots (6.11)$$

$$J_x = \sigma E_x \quad \cdots \cdots \cdots (6.12)$$

$$\varepsilon_0 \varepsilon_1 (1 + r_p) \sin \theta_i - \varepsilon_0 \varepsilon_2 t_p \sin \theta_t = \frac{\sigma k_x (1 - r_p) \cos \theta_i}{\omega} \quad \cdots \cdots \cdots (6.13)$$

而根据 $\theta_i = \theta_r$ ， $\cos \theta_i = \frac{k_{1z}}{k_1}$ 和 $\sin \theta_t = \frac{k_{1x}}{k_2}$ ，我们可以得到：

$$r_p = \frac{\varepsilon_2 k_{1z} - \varepsilon_1 k_{2z} + \sigma k_{1z} k_{2z} / \varepsilon_0 \omega}{\varepsilon_2 k_{1z} + \varepsilon_1 k_{2z} + \sigma k_{1z} k_{2z} / \varepsilon_0 \omega} \quad \cdots \cdots \cdots (6.14)$$

$$t_p = \frac{2 \varepsilon_1 k_{1z} k_2 / k_1}{\varepsilon_2 k_{1z} + \varepsilon_1 k_{2z} + \sigma k_{1z} k_{2z} / \varepsilon_0 \omega} \quad \cdots \cdots \cdots (6.15)$$

6.2 二维氮化硼薄膜菲涅尔反射系数

一般情况下，考虑空气-氮化硼-衬底三层结构体系，入射光在空气-氮化硼界面的菲涅尔反射系数为 r_a ，在氮化硼-衬底界面的反射系数是 r_s ，根据菲涅尔反射原理：

$$r_a = \frac{\varepsilon^\perp k_a^z - \varepsilon_a k_e^z}{\varepsilon^\perp k_a^z + \varepsilon_a k_e^z} \quad \cdots \cdots \cdots (6.16)$$

$$r_s = \frac{\varepsilon_s k_e^z - \varepsilon^\perp k_a^z}{\varepsilon_s k_e^z + \varepsilon^\perp k_a^z} \quad \cdots \cdots \cdots (6.17)$$

又由于上下两界面的多次反射，根据叠加原理，总的反射系数 r_p 为：

$$r_p = \frac{r_a + r_s e^{i2k_e^z d}}{1 + r_a r_s e^{i2k_e^z d}} \quad \cdots \cdots \cdots (6.18)$$

$$k_e^z = \sqrt{\varepsilon^\perp (\omega/c)^2 - \frac{\varepsilon^\perp}{\varepsilon^\parallel} q^2} \quad \cdots \cdots \cdots (6.19)$$

其中 ε_a ， ε_s ， $\varepsilon^\perp$ ， $\varepsilon^\parallel$ 分别为空气，衬底，氮化硼面外和面内的介电常数； k_e^z 为氮化硼中 z 方向上的波矢分量。

6.3 平面波分解法

对于一个电偶极子 $\mathbf{p}$ ，其空间位置为 $\mathbf{r}_0 = (0, 0, z_d)$ ，位于均匀的介质 ε_1 中，那么电偶极子在 $\mathbf{r}(x, y, z)$ 产生的电场为(54):

$$\mathbf{E}_{inc}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_1} \{k^2(\vec{\mathbf{u}} \times \mathbf{p}) \times \vec{\mathbf{u}} \frac{e^{ik \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|} + [3\vec{\mathbf{u}}(\vec{\mathbf{u}} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}](\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|^3} - \frac{ik}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|^2})e^{ik \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)}\} \dots\dots\dots(6.20)$$

其中 ε_0 为真空介电常数， $\mathbf{k}$ 为自由空间光波矢， $\vec{\mathbf{u}}$ 是沿传播方向的单位矢量，通过平面波分解法，电偶极子产生的辐射场可以用不同频率分量的平面波的积分的形式表示。此时对于角频率为 ω 的平面波，电偶极子位于 $\mathbf{r}_0$ 处，则距离电偶极子距离为 $\mathbf{r}$ 的电场可以表示为:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \omega^2\mu_0\mu_1\vec{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0)\mathbf{p} \dots\dots\dots(6.21)$$

其中 μ_0 ， μ_1 分别为真空磁导率和介质的相对磁导率， $\vec{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0)$ 为动态格林函数，可以被分解为前向和后向传播的平面波形式:

$$\vec{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) = \frac{i}{8\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{\mathbf{M}} e^{i[k_x x + k_y y + k_{1z}|z-z_d|]} dk_x dk_y \dots\dots(6.22)$$

其中， k_x ， k_y 和 k_{1z} 波矢 k_1 在介质 1 中 x, y, z 方向的分量，而矩阵 $\vec{\mathbf{M}}$ 的值为:

$$\vec{\mathbf{M}} = \frac{1}{k_1^2 k_{1z}} \begin{bmatrix} k_1^2 - k_x^2 & -k_x k_y & \mp k_x k_{1z} \\ -k_x k_y & k_1^2 - k_y^2 & \mp k_y k_{1z} \\ \mp k_x k_{1z} & \mp k_y k_{1z} & k_1^2 - k_{1z}^2 \end{bmatrix} \dots\dots\dots(6.23)$$

其中负号表示向上传播的平面波($z > z_d$)，正号表示向下传播的平面波($z < z_d$)。在只考虑电偶极子 z 方向取向情况下，

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \omega^2\mu_0\mu_1\vec{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ p_z \end{bmatrix} =$$

$$\frac{i\omega^2\mu_0\mu_1}{8\pi^2 k_1^2} p_z \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \begin{bmatrix} \mp k_x \\ \mp k_y \\ (k_x^2 + k_y^2)/k_{1z} \end{bmatrix} e^{i[k_x x + k_y y + k_{1z}|z-z_d|]} dk_x dk_y \dots\dots(6.24)$$

令 $k_x = q \cos \theta$ ， $k_y = q \sin \theta$ ， $x = \rho \cos \varphi$ ， $y = \rho \sin \varphi$ ，其中 θ 和 φ 分别为平面波矢 q 及平面位置 ρ 与 x 轴的夹角，则 $dk_x dk_y = q dq d\theta$ ，上式可化为:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{i\omega^2\mu_0\mu_1}{8\pi^2 k_1^2} p_z \int_{q=0}^{\infty} q^2 e^{ik_{1z}|z-z_d|} \left(\int_0^{2\pi} \begin{bmatrix} \mp \cos \theta \\ \mp \sin \theta \\ q/k_{1z} \end{bmatrix} e^{iq\rho \cos(\theta-\varphi)} d\theta \right) dq \dots\dots(6.25)$$

令 $\theta - \varphi = \alpha$ ，上式变为

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{i\omega^2\mu_0\mu_1}{8\pi^2k_1^2} p_z \int_{q=0}^{\infty} q^2 e^{ik_{1z}|z-z_d|} \left(\int_{\alpha=-\pi}^{\pi} \begin{bmatrix} \mp \cos(\alpha + \varphi) \\ \mp \sin(\alpha + \varphi) \\ q/k_{1z} \end{bmatrix} e^{iq\rho\cos\alpha} d\alpha \right) dq \quad \cdots(6.26)$$

所以对于 x 分量:

$$E_x(\mathbf{r}) = \mp \frac{i\omega^2\mu_0\mu_1}{8\pi^2k_1^2} p_z \int_{q=0}^{\infty} q^2 e^{ik_{1z}|z-z_d|} \left(\int_{\alpha=-\pi}^{\pi} \cos(\alpha + \varphi) e^{iq\rho\cos\alpha} d\alpha \right) dq \quad \cdots(6.27)$$

其中

$$\begin{aligned} \int_{\alpha=-\pi}^{\pi} \cos(\alpha + \varphi) e^{iq\rho\cos\alpha} d\alpha &= \int_{\alpha=-\pi}^{\pi} \cos\alpha \cos\varphi e^{iq\rho\cos\alpha} d\alpha - \\ \int_{\alpha=-\pi}^{\pi} \sin\alpha \sin\varphi e^{iq\rho\cos\alpha} d\alpha &= \cos\varphi \int_{\alpha=-\pi}^{\pi} \cos\alpha e^{iq\rho\cos\alpha} d\alpha = \cos\varphi [2\pi J_1(q\rho)] \end{aligned} \quad (6.28)$$

由于正弦函数是奇函数, $\int_{\alpha=-\pi}^{\pi} \sin\alpha \sin\varphi e^{iq\rho\cos\alpha} d\alpha = 0$, $J_1(q\rho)$ 为一阶贝塞尔函数。所以

$$E_x(\mathbf{r}) = \mp \frac{i\omega^2\mu_0\mu_1}{8\pi^2k_1^2} p_z \int_{q=0}^{\infty} q^2 e^{ik_{1z}|z-z_d|} \cos\varphi 2\pi [J_1(q\rho)] dq \quad \cdots\cdots(6.29)$$

同理 y,z 方向的电场分量分别为:

$$E_y(\mathbf{r}) = \mp \frac{i\omega^2\mu_0\mu_1}{8\pi^2k_1^2} p_z \int_{q=0}^{\infty} q^2 e^{ik_{1z}|z-z_d|} \sin\varphi 2\pi [J_1(q\rho)] dq \quad \cdots\cdots(6.30)$$

$$E_z(\mathbf{r}) = \frac{i\omega^2\mu_0\mu_1}{8\pi^2k_1^2} p_z \int_{q=0}^{\infty} \frac{q^3}{k_{1z}} e^{ik_{1z}|z-z_d|} 2\pi [J_0(q\rho)] dq \quad \cdots\cdots(6.31)$$

$J_0(q\rho)$ 为零阶贝塞尔函数。

对于半无限衬底上的偶极子产生的电场, 还需要考虑界面的反射, 因此对于 p 极化的入射光可以得到:

$$E_{rx}(\mathbf{r}) = \mp \frac{i\omega^2\mu_0\mu_1}{8\pi^2k_1^2} p_z \int_{q=0}^{\infty} r_p(q) q^2 e^{ik_{1z}|z-z_d|} \cos\varphi 2\pi [J_1(q\rho)] dq \quad \cdots\cdots(6.32)$$

$$E_{ry}(\mathbf{r}) = \mp \frac{i\omega^2\mu_0\mu_1}{8\pi^2k_1^2} p_z \int_{q=0}^{\infty} r_p(q) q^2 e^{ik_{1z}|z-z_d|} \sin\varphi 2\pi [J_1(q\rho)] dq \quad \cdots\cdots(6.33)$$

$$E_{rz}(\mathbf{r}) = \frac{i\omega^2\mu_0\mu_1}{8\pi^2k_1^2} p_z \int_{q=0}^{\infty} r_p(q) \frac{q^3}{k_{1z}} e^{ik_{1z}|z-z_d|} 2\pi [J_0(q\rho)] dq \quad \cdots\cdots(6.34)$$

参考文献

1. D. N. Basov, M. M. Fogler, F. J. Garc ía de Abajo, Polaritons in van der Waals materials. *Science* **354**, aag1992 (2016).
2. P. G. Kik, M. L. Brongersma, Surface Plasmon Nanophotonics. (2007).
3. Mulvaney, Paul, Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles. **12**, 788-800 (1996).
4. B. Lamprecht, J. R. Krenn, G. Schider, H. Ditlbacher, M. Salerno, N. Felidj, A. Leitner, F. R. Aussenegg, J. C. Weeber, Surface plasmon propagation in microscale metal stripes. *Applied Physics Letters* **79**, 51 (2001).
5. D. M. Schaadt, B. Feng, E. T. Yu, Enhanced semiconductor optical absorption via surface plasmon excitation in metal nanoparticles. *Applied Physics Letters* **86**, 63106-63100 (2005).
6. Y. Zhou, R. Chen, J. Wang, Y. Huang, M. Li, Y. Xing, J. Duan, J. Chen, J. D. Farrell, H. Q. Xu, J. Chen, Tunable Low Loss 1D Surface Plasmons in InAs Nanowires. *Advanced Materials* **30**, 1802551 (2018).
7. J. Chen, M. Badioli, P. Alonso-Gonzalez, S. Thongrattanasiri, F. Huth, J. Osmond, M. Spasenovic, A. Centeno, A. Pesquera, P. Godignon, Optical nano-imaging of gate-tunable graphene plasmons. *Nature* **487**, p.77-81 (2012).
8. Z.Fei, A.S.Rodin, G.O.Andreev, W.Bao, A.S.McLeod, M.Wagner, L.M.Zhang, Z.Zhao, M.Thiemens, G.Dominguez, Gate-tuning of graphene plasmons revealed by infrared nano-imaging. *Nature* **487**, 82-85 (2012).
9. T. Low, R. Roldán, H. Wang, F. Xia, P. Avouris, L. M. Moreno, F. Guinea, Plasmons and Screening in Monolayer and Multilayer Black Phosphorus. *Physical Review Letters* **113**, 106802 (2014).
10. J. D. Caldwell, L. Lindsay, V. Giannini, I. Vurgaftman, T. L. Reinecke, S. A. Maier, O. J. Glembocki, Low-loss, infrared and terahertz nanophotonics using surface phonon polaritons. *Nanophotonics* **4**, 44-68 (2015).
11. R. Hillenbrand, T. Taubner, F. Keilmann, Phonon-enhanced light-matter interaction at the nanometre scale. *Nature* **418**, 159-162 (2002).
12. C. J. D, G. O. J, e. a. Francescato Y, Low-Loss, Extreme Subdiffraction Photon Confinement via Silicon Carbide Localized Surface Phonon Polariton Resonators. *Nano Letters* **13**, 3690-3697 (2013).
13. S. Dai, Q. Ma, T. Andersen, A. S. McLeod, Z. Fei, M. K. Liu, M. Wagner, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. Thiemens, F. Keilmann, P. Jarillo-Herrero, M. M. Fogler, D. N. Basov, Subdiffractional focusing and guiding of polaritonic rays in a natural hyperbolic material. *Nature Communications* **6**, 6963 (2015).

14. A. J. Giles, S. Dai, I. Vurgaftman, T. Hoffman, J. D. Caldwell, Ultralow-loss polaritons in isotopically pure boron nitride. *Nature Materials* **17**, 134-139 (2018).
15. W. Ma, P. Alonsogonzalez, S. Li, A. Y. Nikitin, J. Yuan, J. Martinsanchez, J. Taboadagutierrez, 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).
16. Z. Fei, M. E. Scott, D. J. Gosztola, J. J. Foley, J. Yan, D. G. Mandrus, H. Wen, P. Zhou, D. W. Zhang, Y. Sun, Nano-optical imaging of WSe₂ waveguide modes revealing light-exciton interactions. *Phys. Rev. B* **94**, 081402 (2016).
17. A. Tsiatmas, V. A. Fedotov, F. J. Garc á de Abajo, N. I. Zheludev, Low-loss terahertz superconducting plasmonics. *New Journal of Physics* **14**, 115006 (2012).
18. D. Zhang, X. Luo, Y. Wang, T. Li, J. Q. You, Observation of the exceptional point in cavity magnon-polaritons. *Nature Communications* **8**, 1368 (2017).
19. 黄昆, 韩汝琦改, *固体物理学*. (1988).
20. L. G. Schulz, An Experimental Confirmation of the Drude Free Electron Theory of the Optical Properties of Metals for Silver, Gold, and Copper in the Near Infrared. **57**, 451-456 (1954).
21. J. A. Scholl, A. L. Koh, J. A. Dionne, Quantum plasmon resonances of individual metallic nanoparticles. *Nature* **483**, 421-427 (2012).
22. E. Huber, M. Frost, Light scattering by small particles. *Journal of Water Supply Research and Technology-aqua* **47**, 87-94 (1998).
23. P. W. Barber, Absorption and scattering of light by small particles. *Journal of Colloid and Interface Science* **98**, 290-291 (1984).
24. K. M. Mayer, J. H. Hafner, Localized Surface Plasmon Resonance Sensors. **111**, 3828-3857 (2011).
25. A. D. McFarland, R. P. Van Duyne, Single Silver Nanoparticles as Real-Time Optical Sensors with Zeptomole Sensitivity. *Nano Letters* **3**, 1057-1062 (2003).
26. K. M. Mayer, F. Hao, S. Lee, P. Nordlander, J. H. Hafner, A single molecule immunoassay by localized surface plasmon resonance. *Nanotechnology* **21**, 255503 (2010).
27. K. A. Willets, R. P. Van Duyne, Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. *Annual Review of Physical Chemistry* **58**, 267-297 (2007).
28. E. Petryayeva, U. J. Krull, Localized surface plasmon resonance: Nanostructures, bioassays and biosensing—A review. *Analytica Chimica Acta* **706**, 0-24 (2011).
29. H. Wei, F. Hao, Y. Huang, W. Wang, P. Nordlander, H. Xu, Polarization Dependence of Surface-Enhanced Raman Scattering in Gold Nanoparticle-Nanowire Systems. *Nano Letters* **8**, 2497-2502 (2008).
30. B. K. Canfield, H. Hsu, Janne Laukkanen, Benfeng Bai, Markku Kuittinen, A. Jari Turunen, M. Kauranen, Local field asymmetry drives second-harmonic generation in noncentrosymmetric nanodimers. *Nano Lett* **7**:1251-1255. **7**, 1251-1255 (2007).

31. L. Qiao, D. Wang, L. Zuo, Y. Ye, J. Qian, H. Chen, S. He, Localized surface plasmon resonance enhanced organic solar cell with gold nanospheres. *Applied Energy* **88**, p.848-852 (2011).
32. T. A. El-Brolossy, T. Abdallah, M. B. Mohamed, S. Abdallah, K. Easawi, S. Negm, H. Talaat, Shape and size dependence of the surface plasmon resonance of gold nanoparticles studied by Photoacoustic technique. *European Physical Journal Special Topics* **153**, 361-364 (2008).
33. P. Zijlstra, J. W. M. Chon, M. Gu, Five-dimensional optical recording mediated by surface plasmons in gold nanorods. *Nature* **459**, 410-413 (2009).
34. R. H. Ritchie, Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films. *Physical Review* **1**, 874-881 (1957).
35. C. J. Powell, J. B. Swan, Origin of the Characteristic Electron Energy Losses in Aluminum. *Physical Review* **115**, 869-875 (1959).
36. A. V. Zayats, I. I. Smolyaninov, A. A. Maradudin, Nano-optics of surface plasmon polaritons. *Physics Reports* **408**, 131-314 (2005).
37. J. M. Pitarke, V. M. Silkin, E. V. Chulkov, P. M. Echenique, Theory of surface plasmons and surface-plasmon polaritons. *Reports on Progress in Physics* **70**, 1-87 (2007).
38. D. K. Gramotnev, S. I. Bozhevolnyi, Plasmonics beyond the diffraction limit. *Nature Photonics* **4**, 83-91 (2010).
39. H. Wei, Z. Li, X. Tian, Z. Wang, F. Cong, N. Liu, S. Zhang, P. Nordlander, N. J. Halas, H. Xu, Quantum Dot-Based Local Field Imaging Reveals Plasmon-Based Interferometric Logic in Silver Nanowire Networks. *Nano Letters* **11**, 471-475 (2011).
40. Y. Liu, X. Zhang, Metasurfaces for manipulating surface plasmons. *Applied Physics Letters* **103**, 141101-141101-141105 (2013).
41. A. A. High, R. C. Devlin, A. Dibos, M. Polking, H. Park, Visible-frequency hyperbolic metasurface. *Nature* **522**, 192-196 (2015).
42. A. Y. Nikitin, F. Guinea, F. J. Garcıaıdal, L. Martinmoreno, Edge and waveguide terahertz surface plasmon modes in graphene microribbons. *Physical Review B* **84**, 161407 (2011).
43. J. Chen, M. L. Nesterov, A. Y. Nikitin, S. Thongrattanasiri, P. Alonso-González, T. M. Slipchenko, F. Speck, M. Ostler, T. Seyller, I. Crassee, Strong Plasmon Reflection at Nanometer-Size Gaps in Monolayer Graphene on SiC. *Nano Letters* **13**, 6210-6215 (2013).
44. Z. Fei, A. S. Rodin, W. Gannett, S. Dai, W. Regan, M. Wagner, M. K. Liu, A. S. McLeod, G. Dominguez, M. Thiemens, Electronic and plasmonic phenomena at graphene grain boundaries. *Nature Nanotechnology* **8**, 821-825 (2013).
45. S. Foteinopoulou, G. C. R. Devarapu, G. S. Subramania, S. Krishna, D. Wasserman, Phonon-polaritonics: enabling powerful capabilities for infrared photonics. *Nanophotonics* **8**, 2129-2175 (2019).

46. S. Dai, Q. Ma, T. I. Andersen, A. Mcleod, Z. Fei, M. Liu, M. Wagner, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. H. Thiemens, Subdiffractive focusing and guiding of polaritonic rays in a natural hyperbolic material. *Nature Communications* **6**, 6963-6963 (2015).
47. F. J. Alfaromozaz, P. Alonsogonzalez, S. Velez, I. Dolado, M. Autore, S. Mastel, F. Casanova, L. E. Hueso, P. Li, A. Y. Nikitin, Nanoimaging of resonating hyperbolic polaritons in linear boron nitride antennas. *Nature Communications* **8**, 15624-15624 (2017).
48. I. Dolado, F. J. Alfaromozaz, P. Li, E. Nikulina, A. Bylinkin, S. Liu, J. H. Edgar, F. Casanova, L. E. Hueso, P. Alonsogonzalez, Nanoscale Guiding of Infrared Light with Hyperbolic Volume and Surface Polaritons in van der Waals Material Ribbons. *Advanced Materials*, 1906530 (2020).
49. Z. W. Zhao, H. W. Wu, Y. Zhou, Surface-confined edge phonon polaritons in hexagonal boron nitride thin films and nanoribbons. *Optics Express* **24**, 22930-22942 (2016).
50. S. Dai, Z. Fei, Q. Ma, A. S. 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).
51. S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. (2007).
52. L. Wang, R. Chen, M. Xue, S. Liu, J. Edgar, J. Chen, Manipulating Phonon Polaritons in Low Loss ^{11}B enriched Hexagonal Boron Nitride with Polarization Control. *Nanoscale* (2020).
53. Z. Lei, F. Xiuli, Y. Junzhong, Excitation of Propagating Plasmons in Semi-Infinite Graphene Layer by Free Space Photons. *Communications in Theoretical Physics* **61**, 751-754 (2014).
54. J. D. Jackson, Classical Electrodynamics. *Physics Today* **67**, 78-78 (1999).
55. L. Novotny, B. Hecht, *Principles of Nano-Optics*. (Cambridge University Press, Cambridge, ed. 2, 2012).
56. P. Alonso-Gonzalez, A. Y. Nikitin, F. Golmar, A. Centeno, A. Pesquera, S. Velez, J. Chen, G. Navickaite, F. Koppens, A. Zurutuza, Controlling graphene plasmons with resonant metal antennas and spatial conductivity patterns. *Science* **344**, 1369-1373 (2013).
57. N. Ocelic, Quantitative Near-field Phonon-polariton Spectroscopy. (2007).
58. 薛孟飞, 陈佳宁, 基于扫描探针技术的超分辨光学成像和谱学研究进展. *物理* **48**, 662-676 (2019).
59. C. Sönnichsen, Plasmons in metal nanostructures[D]. *Imu*. (2001).
60. F. J. G. De Abajo, Optical excitations in electron microscopy. *Rev.mod.phys* **82**, 209-275 (2009).
61. R. Fuchs, Theory of the optical properties of ionic crystal cubes. *Physical Review B* **11**, 1732-1740 (1975).
62. F. D. Abajo, A. Howie, Retarded field calculation of electron energy loss in inhomogeneous dielectrics. *Physical Review B* **65**, 115418 (2002).
63. U. Hohenester, A. Trügler, MNPBEM – A Matlab toolbox for the simulation of plasmonic nanoparticles. *Computer Physics Communications* **183**, 370-381 (2012).

-
64. P. Liu, R. Qin, G. Fu, N. Zheng, Surface Coordination Chemistry of Metal Nanomaterials. *Journal of the American Chemical Society* **139**, 2122-2131 (2017).
65. N. S. R. Satyavolu, L. H. Tan, Y. Lu, DNA-Mediated Morphological Control of Pd-Au Bimetallic Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* **138**, 16542-16548. (2016).
66. X. Wang, S. Li, P. Zhang, F. Lv, L. Liu, L. Li, S. Wang, An Optical Nanoruler Based on a Conjugated Polymer-Silver Nanoprism Pair for Label-Free Protein Detection. *Advanced Materials* **27**, 6040-6045 (2015).
67. V. Myroshnychenko, J. Rodríguez-Fernández, I. Pastoriza-Santos, A. M. Funston, C. Novo, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzán, F. J. García de Abajo, Modelling the optical response of gold nanoparticles. *Chemical Society Reviews* **37**, 1792-1805 (2008).
68. U. Hohenester, A. Trugler, Interaction of Single Molecules With Metallic Nanoparticles. **14**, 1430-1440 (2008).
69. R. Fuchs, S. H. Liu, Sum rule for the polarizability of small particles. *Physical Review B* **14** (1976).
70. Z. Li, Y. Yin, Stimuli-Responsive Optical Nanomaterials. *Advanced Materials* **31**, 1807061 (2019).
71. Q. Zhang, N. Li, J. Goebel, Z. Lu, Y. Yin, A Systematic Study of the Synthesis of Silver Nanoplates: Is Citrate a 'Magic' Reagent. *Journal of the American Chemical Society* **133**, 18931-18939 (2011).
72. W. Zhou, R. Saran, J. Liu, Metal Sensing by DNA. *Chemical Reviews* **117**, 8272-8325 (2017).
73. F. O. K. Guedje, M. Giloan, M. Potara, M. N. Hounkonnou, S. Astilean, Optical properties of single silver triangular nanoprism. *Physica Scripta* **86**, 055702 (2012).
74. F. P. Schmidt, H. Ditlbacher, F. Hofer, J. R. Krenn, U. Hohenester, Morphing a Plasmonic Nanodisk into a Nanotriangle. *Nano Letters* **14**, 4810-4815 (2014).
75. U. Kreibig, and, L. Genzel, Optical absorption of small metallic particles. 678-700 (1985).
76. P. B. Johnson, R. W. Christy, Optical Constants of the Noble Metals. *Physical Review B* **6**, 4370-4379 (1972).
77. Pena-Rodriguez, Ovidio, Modelling the dielectric function of Au-Ag alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 857-863 (2017).
78. E. Ozbay, Plasmonics: merging photonics and electronics at nanoscale dimensions. *Science* **311**, 189-193 (2006).
79. H. A. Atwater, A. Polman, Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nature Materials* **9**, 205-213 (2010).
80. M. L. Brongersma, V. M. Shalaev, Applied physics. The case for plasmonics. *Science* **328**, 440-441 (2010).

81. B. D. Gupta, R. Kant, [INVITED] Recent advances in surface plasmon resonance based fiber optic chemical and biosensors utilizing bulk and nanostructures. *Optics and Laser Technology* **101**, 144-161 (2018).
82. E. Kazuma, N. Sakai, T. Tatsuma, Nanoimaging of localized plasmon-induced charge separation. *Chemical Communications* **47**, 5777-5779 (2011).
83. V. Amendola, R. Pilot, M. Frascioni, O. M. Maragò, M. A. Iatì Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review. *Journal of Physics Condensed Matter An Institute of Physics Journal* **29**, 203002 (2017).
84. Egerton, R. F, Electron energy-loss spectroscopy in the TEM. *Reports on Progress in Physics* **72** (2009).
85. R. F, K. A, e. a. Fink J, Electron energy-loss spectroscopy: A versatile tool for the investigations of plasmonic excitations. *Journal of Electron Spectroscopy & Related Phenomena* **195**, 85-95 (2014).
86. Hohenester, Ulrich, Simulating electron energy loss spectroscopy with the MNPBEM toolbox. *Computer Physics Communications* **185**, 1177-1187 (2014).
87. D. Rioux, S. Vallières, S. Besner, P. Mu?oz, E. Mazur, M. Meunier, An Analytic Model for the Dielectric Function of Au, Ag, and their Alloys. *Advanced Optical Materials* **2**, 176-182 (2014).
88. U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters*. (1995).
89. H. Hovel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig, M. Vollmer, Width of cluster plasmon resonances: Bulk dielectric functions and chemical interface damping. *Physical Review B* **48**, 18178-18188 (1993).
90. M. M. Alvarez, J. T. Khoury, T. G. Schaaff, M. N. Shafigullin, I. Vezmar, R. L. Whetten, Optical Absorption Spectra of Nanocrystal Gold Molecules. *Journal of Physical Chemistry B* **101**, 3706-3712 (1997).
91. 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. *Journal of Physical Chemistry C* **114**, 7341-7345.
92. R. L. Olmon, P. M. Krenz, A. C. Jones, G. D. Boreman, M. B. Raschke, Near-field imaging of optical antenna modes in the mid-infrared. *Optics Express* **16**, 20295-20305 (2009).
93. R. Adato, H. Altug, In-situ ultra-sensitive infrared absorption spectroscopy of biomolecule interactions in real time with plasmonic nanoantennas. *Nature Communications* **4**, 2154 (2013).
94. Z. Y. Li, Y. Xia, Metal Nanoparticles with Gain toward Single-Molecule Detection by Surface-Enhanced Raman Scattering. *Nano Letters* **10**, 243-249 (2010).
95. Y. H. Ye, J. Y. Zhang, Middle-infrared transmission enhancement through periodically perforated metal films. *Applied Physics Letters* **84**, 2977-2979 (2004).

96. M. Ameen, A. Garciaetxarri, M. Schnell, R. Hillenbrand, J. Aizpurua, Infrared phononic nanoantennas:Localized surface phonon polaritons in SiC disks. *Chinese Science Bulletin* **55**, 2625-2628 (2010).
97. 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).
98. P. Li, I. Dolado, F. J. Alfaromozaz, F. Casanova, L. E. Hueso, S. Liu, J. H. Edgar, A. Y. Nikitin, S. Velez, R. Hillenbrand, Infrared hyperbolic metasurface based on nanostructured van der Waals materials. *Science* **359**, 892-896 (2018).
99. Q. Bai, M. Perrin, C. Sauvan, J. P. Hugonin, P. Lalanne, Efficient and intuitive method for the analysis of light scattering by a resonant nanostructure. *Optics Express* **21**, 27371-27382 (2013).
100. R. Zia, J. A. Schuller, A. Chandran, M. L. Brongersma, Plasmonics: the next chip-scale technology. *Materials Today* **9**, 20-27 (2006).
101. D. E. Chang, A. S. Sorensen, P. R. Hemmer, M. D. Lukin, Strong coupling of single emitters to surface plasmons. *Physical Review B* **76** (2007).
102. S. Zhang, H. Wei, K. Bao, U. H?kanson, N. Halas, P. Nordlander, H. Xu, Chiral Surface Plasmon Polaritons on Metallic Nanowires. *Physical Review Letters* **107**, (2011).
103. S. B. Radhia, K. Boujdaria, S. Ridene, H. Bouchriha, G. Fishman, Band structures of GaAs, InAs, and Ge: A 24-k.p model. *Journal of Applied Physics* **94**, 5726-5731 (2003).
104. 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).
105. D. V. Seletskiy, M. P. Hasselbeck, J. G. Cederberg, A. Katzenmeyer, M. E. Toimil-Molares, FrancoisLeonard, A. AlecTalin, M. Sheik-Bahae, Efficient terahertz emission from InAs nanowires. *Physical Review B Condensed Matter* **84** (2011).
106. 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).
107. H. Wei, S. Zhang, X. Tian, H. Xu, Highly tunable propagating surface plasmons on supported silver nanowires. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **110**, 4494-4499 (2013).
108. J. Chen, M. Badioli, P. Alonsogonzalez, S. Thongrattanasiri, F. Huth, J. Osmond, M. Spasenovic, A. Centeno, A. Pesquera, P. Godignon, Optical nano-imaging of gate-tunable graphene plasmons. *Nature* **487**, 77-81 (2012).
109. 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**, 38, 1702494 (2017).

110. 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 (2017).
111. A. N. Grigorenko, M. Polini, K. S. Novoselov, Graphene plasmonics. *Nature Photonics* **6**, 749-758 (2012).
112. F. Rana, Graphene Terahertz Plasmon Oscillators. *IEEE Transactions on Nanotechnology* **7**, 91-99 (2008).
113. C. Shu, M. Autore, L. Jian, P. Li, A. Y. Nikitin, Acoustic Graphene Plasmon Nanoresonators for Field Enhanced Infrared Molecular Spectroscopy. *ACS Photonics* **4**, (2017).
114. J. Kim, H. Son, D. J. Cho, B. Geng, W. Regan, S. Shi, K. Kim, A. Zettl, Y.-R. Shen, F. Wang, Electrical Control of Optical Plasmon Resonance with Graphene. *Nano Letters* **12**, 5598-5602 (2012).
115. S. Xiao, X. Zhu, B. H. Li, N. A. Mortensen, Graphene-plasmon polaritons: From fundamental properties to potential applications. *物理学前沿 (英文版)* **11**, 117801 (2016).
116. Z. Fei, G. O. Andreev, W. Bao, L. M. Zhang, A. S. McLeod, C. Wang, M. K. Stewart, Z. Zhao, G. Dominguez, M. Thieme, Infrared Nanoscopy of Dirac Plasmons at the Graphene-SiO₂ Interface. *Nano Letter* **11**, 4701-4705 (2011).
117. F. H. L. Koppens, D. E. Chang, F. J. Garcia de Abajo, Graphene Plasmonics: A Platform for Strong Light-Matter Interactions. *Nano Letters* **11**, 3370-3377 (2011).
118. M. Jablan, H. Buljan, M. Soljacic, Plasmonics in graphene at infrared frequencies. *Physical review* **80**, 245435 (2009).
119. T. Slipchenko, M. L. Nesterov, R. Hillenbrand, A. Y. Nikitin, L. Martín-Moreno, Graphene Plasmon Reflection by Corrugations. *Acs Photonics* **4**, 3081-3088 (2017).
120. A. C. Ferrari, D. M. Basko, Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology* **8**, 235-246 (2013).
121. L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Raman Spectroscopy in Graphene. *Physics Reports* **473**, 51-87 (2009).
122. D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold, L. Wirtz, Spatially Resolved Raman Spectroscopy of Single- and Few-Layer Graphene. *Nano Letters* **7**, 238-242 (2007).
123. A. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications* **143**, 47-57 (2007).
124. B. Jabakhanji, N. Camara, A. Caboni, C. Consejo, B. Jouault, P. Godignon, J. Camassel, Almost Free Standing Graphene on SiC(000-1) and SiC(11-20). *Materials Science Forum* **711**, 235-241 (2012).
125. S. Deng, V. Berry, Wrinkled, rippled and crumpled graphene: An overview of formation mechanism, electronic properties, and applications. *Materials Today* **19**, (2015).

126. A. J. Huber, N. Ocelic, R. Hillenbrand, Local excitation and interference of surface phonon polaritons studied by near-field infrared microscopy. *Journal of Microscopy* **229**, 389-395 (2008).
127. S. Dai, W. Fang, N. Rivera, Y. Stehle, D. N. Basov, Phonon Polaritons in Monolayers of Hexagonal Boron Nitride. *Advanced Materials*, 1806603 (2019).
128. G. Cheng, D. Wang, S. Dai, X. Fan, F. Wu, X. Li, C. Zeng, Nano-imaging of an edge-excited plasmon mode in graphene. *Nanoscale* **10**, 16314-16320 (2018).

作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果

作者简历:

2010 年 09 月——2014 年 06 月, 在北京科技大学数理学院(应用物理系)获得学士学位。

2014 年 09 月——2020 年 06 月, 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, 中科院物理研究所长奖学金表彰奖

2018-2019 学年度, 中国科学院大学三好学生

工作经历:

无

已发表(或正式接受)的学术论文:

1. C. Yang, **R. Chen**, Y. Jia, L. Guo, J. Chen, Asymmetrical plasmon reflections in tapered graphene ribbons with wrinkle edges. *Chinese Physics B* **26**, 074220 (2017).
2. 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).
3. J. Duan, **R. Chen**, J. Chen, Nano-infrared imaging of localized plasmons in graphene nano-resonators. *Chinese Physics B* **26**, 117802 (2017).
4. X. Tian, Q. Gu, J. Duan, **R. Chen**, H. Liu, Y. Hou, J. Chen, Improving Luttinger-liquid plasmons in carbon nanotubes by chemical doping. *Nanoscale* **10**, 6288-6293 (2018).
5. J. Duan, **R. Chen**, Y. Cheng, T. Yang, F. Zhai, Q. Dai, J. Chen, Optically Unraveling the Edge Chirality-Dependent Band Structure and Plasmon Damping in Graphene Edges. *Advanced Materials* **30**, 1800367 (2018).
6. Y. Zhou, **R. Chen**, J. Wang, Y. Huang, M. Li, Y. Xing, J. Duan, J. Chen, J. D. Farrell, H. Q. Xu, J. Chen, Tunable Low Loss 1D Surface Plasmons in InAs Nanowires. *Advanced Materials* **30**, 1802551 (2018).
7. M. Xue, Q. Zheng, **R. Chen**, L. Bao, S. Du, J. Chen, Tin diselenide van der Waals materials as new candidates for mid-infrared waveguide chips. *Nanoscale* **11**,

14113-14117 (2019).

8. **R. Chen**, C. Yang, Y. Jia, L. Guo, J. Chen, Plasmon reflection reveals local electronic properties of natural graphene wrinkles. *Chinese Physics B* **28**, 117302 (2019).
9. J. Li, **R. Chen**, Q. Zhang, J. Chen, L. Gu, J. Zhao, Z. Wang, Z. Dai, Spectrum-Quantified Morphological Evolution of Enzyme-Protected Silver Nanotriangles by DNA-Guided Postshaping. *Journal of the American Chemical Society* **141**, 19533-19537 (2019).
10. L. Wang, **R. Chen**, M. Xue, S. Liu, J. Edgar, J. Chen, Manipulating Phonon Polaritons in Low Loss 11B enriched Hexagonal Boron Nitride with Polarization Control. *Nanoscale*, doi.org/10.1039/D0NR01067G (2020).
11. **R. Chen**, J. Chen, Extinction Mechanisms of Hyperbolic hBN Nanodisk. *Chinese Physics B* **29**, 057802 (2020).

申请或已获得的专利:

无

参加的研究项目及获奖情况:

致 谢

感谢各位阅读到这的老师同学！

论文中的实验部分结果为课题组内及其它合作课题组同学工作。其中银纳米三角片工作为南京师范大学王兆寅老师课题组李俊瑶同学工作；金纳米团簇电子损失能谱实验为南京大学宋凤麒老师课题组陆思齐同学及南方科技大学何佳清老师课题组谢林同学工作；半导体纳米线近场光学实验为本课题组内周怡汐同学工作；石墨烯部分是实验工作为组内杨翠师姐工作，样品由郭丽伟老师课题组贾玉萍师姐提供；氮化硼褶皱的声子极化激元激发实验为段嘉华师兄工作。

感谢各位老师同学的工作！

感谢陈佳宁老师！有幸得入恩师门下，陈老师严谨的学术态度和认真饱满的科研热情使我受益匪浅。感谢陈老师博士期间对我学业上的指导，同时十分感谢陈老师在我生活上遇到困难时的帮助与支持。

感谢实验室的李竞成老师，程元老师，谷庆元老师的指导！

感谢光物理实验室高原老师，王纯老师学习和生活上的关心和帮助！

感谢研究生部李凡老师，郑岩老师的帮助！

感谢西班牙交流学习期间 CFM 的 Javier 教授，DIPC 的 Ruben 教授以及 Nanogune 的 Alexey 教授的指导，以及张尧师兄，李培宁师兄，李健师兄生活及学习上的帮助。

感谢实验室的王露师妹，田晓玲师妹，邵菁敏师妹，张涵师妹，廖莹师妹，张骁晰师弟，薛孟飞师弟，赵永潜师弟，刘星辉师弟，感谢大家在学习生活上的关心与帮助！

感谢杨盛焱，宋飞龙，孙思白，李建军，谢奇峰，刘浩，王博同学生活学习上的帮助！

最后感谢我的家人的关心与支持！

以上