

氮化硼纳米管同质结中的声子极化激元

王璇^{1, 2*}, 戴小康^{1, 2*}, 郭相东^{1, 2}, 李宁^{3, 4}, 高鹏^{3, 4*}, 杨晓霞^{1, 2*}, 戴庆^{1, 2*}

1. 国家纳米科学中心, 中科院纳米卓越中心, 中科院纳米光子材料与器件重点实验室(筹), 纳米标准与检测重点实验室, 北京, 100190.
2. 中国科学院大学材料与光电研究中心, 北京, 100049.
3. 北京大学物理学院, 量子材料科学研究中心, 北京, 100871.
4. 北京大学物理学院, 电子显微镜实验室, 北京, 100871.

※同等贡献

* 联系人, e-mail: daiq@nanoctr.cn; yangxx@nanoctr.cn; p-gao@pku.edu.cn.

国家杰出青年科学基金(51925203, 52125307)和国家自然科学基金(52022025, 51972074, 52102160, 11974023, 52021006)资助

摘要 六方氮化硼中支持的双曲声子极化激元可以将光波长高度压缩到几纳米尺度, 由六方氮化硼卷曲形成的一维氮化硼纳米管可作为高质量天然纳腔支持双曲声子极化激元的回音壁模式, 为纳米尺度下的光传感和光操控提供了重要的材料结构基础。但是目前只有对氮化硼纳米管中声子极化激元基本模式的报道。本文研究了不同粗细氮化硼纳米管同质结中的声子极化激元性质, 通过高能电子能量损失谱技术有效探测到了同质结的极化激元光学模式, 并基于有限元方法进行了数值模拟, 区分和指认了具体的回音壁模式(WGM)、法布里-珀里(FP)模式和表面模式基模(SM0), 特别地, 在低频区观察到高阶回音壁模式。本文的研究对推进一维材料氮化硼纳米管在超小型化光子学器件中的应用具有重要意义。

关键词 声子极化激元 氮化硼纳米管 回音壁模式 同质结

光与物质的相互作用一直以来是凝聚态物理领域研究热点, 分析和探测光与物质的相互作用特征对于激光、传感、量子信息处理以及腔电动力学研究具有重要的推动作用[1-4], 极化激元作为一种由光与物质耦合产生的电磁模式, 有望为这些领域研究提供新的途径。1951年, Huang(黄昆先生)在研究双原子离子晶体与入射电磁场的相互作用问题时, 首次提出了声子极化激元的概念[5,6]: 当宏观电磁场与离子晶体中晶格振动发生耦合时会形成一种新的振动模式, 即为声子极化激元。二维材料支持种类丰富的声子极化激元, 是目前极化激元领域研究热点[7-10]。其中, 二维材料六方氮化硼是由氮原子和硼原子在面内形成六方晶格结构, 面外由微弱的范德华力结合, 按一定方式堆叠形成的[11-13], 具有高度的面内面外各向异性, 支持双曲型的声子极化激元[14-16], 能有效增强

光与物质的相互作用。

极化激元由于能够将光的波长高度压缩到纳米尺度，可应用于纳米级的光学谐振腔。在过去几十年里，基于金属等离激元的纳米光学谐振腔已经被广泛研究[17]。最近，Guo 等研究人员发现，将二维材料六方氮化硼卷曲成氮化硼纳米管[18]，可以形成天然的双曲声子极化激元回音壁谐振腔，较此前已经被广泛研究的基于贵金属等离激元的纳米谐振腔，不仅内在损耗更低，具有更高的品质因子，而且电磁场的压缩能力更强，其光学谐振器的归一化模式体积可到达 10^{-10} 量级，这使得它在纳米尺度增强光与物质的相互作用以及量子纳米光学调控方面具有很好的应用前景。然而，氮化硼一维谐振腔的研究刚刚起步，单纳米管形貌单一、参数简单，还远不能满足其在波导、调制器、耦合器等应用领域的发展，需要进一步研究纳米管同质结等复合结构以具有更高的集成意义。

同时，近几年快速发展的电子探测技术，特别是基于扫描透射电子显微镜(STEM)的电子探测技术[19,20]，相较于基于散射光收集信号的散射式近场光学显微镜(s-SNOM)技术[21]，不仅具有更好的空间分辨率和能量分辨率，而且可探测远红外到近红外全范围的高动量电子能量损失信号[19]，在探测纳米尺度光学结构的光学模式方面发挥着越来越重要的作用。

因此，本研究利用基于 STEM 的电子能量损失谱(EELS)探测技术，首先在实验上 Aloof（在样品附近真空中）激发获得了不同管径的一维材料氮化硼纳米管同质结在同质结处的光学谐振模式信号，并与仿真计算结果进行了对比，实验和仿真结果得到较好的一致性。之后，本文通过仿真进一步分析和讨论，指认了氮化硼同质结处存在的声子极化激元高阶回音壁。本文对于氮化硼纳米管同质结处光学模式的研究对推进一维材料氮化硼纳米在超小型化光子学器件中的应用具有重要意义。

1 实验与仿真

1.1 材料与结构

二维层状材料六方氮化硼的结构示意图如图 1(a)所示，该材料支持中红外波段的极化声子，当声子极化时其横向振动模式（TO）和纵向振动模式（LO）频率分离，在 TO 和 LO 声子频率之间会形成所谓的剩余射线带（Reststrahlen band），在剩余射线带内声子振动方向上的介电常数为负。如图 1(c)所示，六方氮化硼材料在红外波段具有两个剩余射线带，下剩余射线带在 $780\sim 830\text{ cm}^{-1}$ 频率范围左右，此时面外方向介电常数为负；上剩余射线带在 $1370\sim 1610\text{ cm}^{-1}$ 频率范围左右，此时面内方向介电常数为负。其介电常数特征可用下式洛伦兹谐振模型描述[22-24]：

$$\varepsilon_a(\omega) = \varepsilon_{a,\infty} \left(1 + \frac{\omega_{a,LO}^2 - \omega_{a,TO}^2}{\omega_{a,TO}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_a} \right), a = \perp, \parallel \quad (1.1)$$

其中， $a = \perp, \parallel$ 分别表示面外方向或面内方向， $\varepsilon_{a,\infty}$ 为高频介电常数， $\omega_{a,TO}^2$ 和 $\omega_{a,LO}^2$ 分别为声子

的 TO 和 LO 频率, γ_a 是阻尼常数。根据其介电常数特征, 利用下式可以推导其在动量空间的等频轮廓特征[25-27]:

$$\frac{k_{\parallel}^2}{\varepsilon_{\perp}(\omega)} + \frac{k_{\perp}^2}{\varepsilon_{\parallel}(\omega)} = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \quad (1.2)$$

由该式可推知, 在二维材料六方氮化硼在其下剩余射线带中, 面外介电常数为负面内介电常数为正, 此时支持 I 型双曲声子极化激元, 也称为介质型双曲声子极化激元; 而在上剩余射线带中, 面外介电常数为正面内介电常数为负, 此时支持 II 型双曲声子极化激元, 也称为金属型双曲声子极化激元[28-30]。不同类型的双曲声子极化激元都具有高度的光学各向异性, 在其靠近双曲渐进线方向都能支持非常大动量的波矢, 具有高度局域电磁场能力。

通过化学气相沉积方法制备如图 1(b)所示的氮化硼纳米管[18], 形成天然的双曲声子极化激元回音壁谐振腔, 具有原子级平整的表面、很少的缺陷和杂质, 内在损耗低、品质因子高、电磁场的压缩能力强, 在纳米尺度增强光与物质的相互作用以及量子纳米光学调控方面具有很好的应用前景。本文研究对象为如图 1(d)示意的化学气相沉积方法制备的内管外半径约 60nm、外管外半径约 100nm、内部空心半径约 10nm 的同质结, 以探测同质结处存在的光学模式, 进一步推进氮化硼一维复合光学谐振结构的集成研究。

1.2 实验仪器与装置

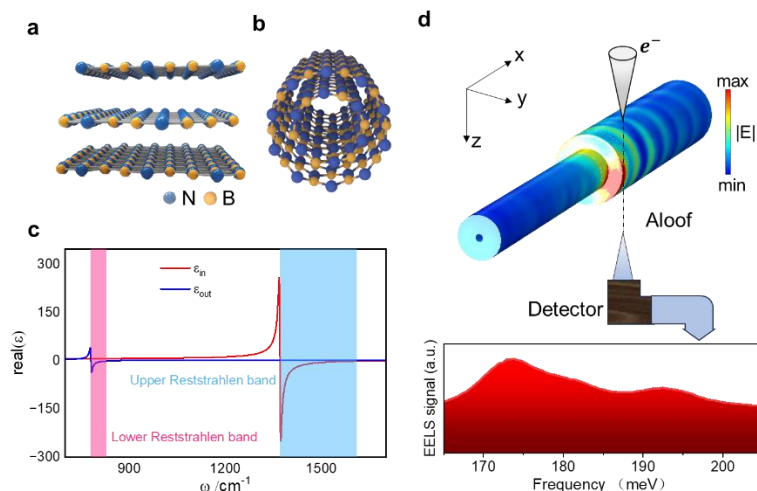


图 1 六方氮化硼材料卷曲形成氮化硼纳米管. (a) 二维层状材料六方氮化硼结构示意图, 原子层间距为 0.34 nm. (b) 由氮化硼材料卷曲形成的氮化硼纳米管示意图. (c) 二维材料六方氮化硼面内和面外介电常数, 及其上下剩余射线带. (d) 电子激发氮化硼纳米管同质结的示意图, 图中上半部分为仿真计算的同质结表面电场分布, 下半部分 EELS 信号数据为实验信号, 电子束在样品表面附近约 10nm

真空处 Aloof 激发。

实验所用仪器为 Nion U-HERMES200 单色电子显微镜，EELS 装置如图 1(d)上图所示，使经约 60kV 高压电场加速的高能电子打在样品旁真空中 Aloof 激发氮化硼纳米管同质结的声子极化激元光学模式，从而有效避免氮化硼声子信号的干扰，准确获得图 1(d)下图典型的声子极化激元电子能量损失信号。

具体操作过程为：1）利用高角度环形暗场(High-Angle Annular Dark Field, HAADF)模式得到如图 2(a)所示的实验样品电镜图像，沿图 2(a)中两蓝色横框分别测量得到图 2(b-c)所示的样品厚度数据，掌握样品位置和形貌；2）利用 EELS 技术，在样品旁约 10nm 的真空中，沿图 2(a)彩色箭头所示方向扫描，得到一系列电子能量损失谱。

1.3 实验数据处理

目前，电子能量损失谱技术的能量分辨率可高达 6meV，但是由于电子显微镜的球差效应、色差效应以及接收器的灵敏度等问题，理论上能够测得的信号能够达到更高的精度，实际上现在测试得到的结果是引入一系列随机误差的结果，数学上可以通过退卷积的方式消除部分效果。

实验数据处理使用软件 GMS 3（Gatan Microscopy Suite 3）和 matlab，通过互相关（Cross correlation）和归一化（Normalize）使零损失峰（Zero-Loss Peak，简称 ZLP）归零后再将信号恢复到 ZLP 强度，采用三维块匹配滤波（Block-Matching and 3D filtering，简称 BM3D）算法降噪，以 Pearson 函数为基准减去背景，最后进行退卷积减小仪器分辨率不足带来的误差。处理后的光谱沿管轴的方向积分，得到信噪比良好的 EELS 线扫描数据[11,31]，如图 2(d)所示。不过由于难以用准确的函数描述引入的误差展宽，退卷积的方式也只能获得一些近似结果。

1.4 仿真实验参数

仿真所用软件为基于有限元方法的 COMSOL Multiphysics®仿真软件。参考实验样品尺寸参数构建仿真模型如图 1(d)所示，仿真的同质结处接口非常锐利，与实验样品在结处的形状有所不同。空气的相对磁导率、电导率和相对介电常数分别取 1、0S/m、1，hBN 的相对电导率和磁导率分别为 1、0S/m，相对介电常数如公式(1.1)。

根据已非常完备的电子能谱电场分析[32]，确定在数值模拟中用线电流[33,34]：

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega) = -e\hat{z}\delta(x-x_0)\delta(y-y_0)\exp\left(\frac{i\omega z}{v}\right) \quad (1.3)$$

可等效模拟实验中以元电荷 e 沿 z 方向以速度 v 运动的高能电子束，并设 $\mathbf{r}_0 = (x_0, y_0, 0)$ 为电子束

在 $t=0$ 时刻激发样品的位置。具体地，三维模型中设置线电流

$$I_0 = -e * \exp\left(-i * 2\pi\omega * \frac{z}{0.446c}\right) \quad (1.4)$$

二维模型中设置平面电流密度

$$J_{sy} = -e * \exp\left(-i * 2\pi\omega * \frac{y}{0.446c}\right) \quad (1.5)$$

在非弛豫近似下，基于傅里叶变换以及环形对称的几何分析等方法[22]，线电流在材料中激发的电场 $E_{ind}(r, \omega)$ 可从数值上求解，继而得到有限元仿真中的 EELS 信号强度由

$$\Gamma_{EELS}(\omega) = \frac{e}{\pi\hbar\omega} \text{Re} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} dz \exp\left(-\frac{i\omega z}{v}\right) \hat{\mathbf{z}} \cdot \mathbf{E}_{ind}(x_0, y_0, z, \omega) \right\} \quad (1.6)$$

计算。

考虑到 EELS 实验测试中存在的误差对实验数据的展宽，对仿真信号在计算结果的基础上与 5meV 半峰宽的高斯函数进行卷积

$$\Gamma_{EELS}^{\text{broadened}}(\omega) = \int d\omega' \Gamma_{EELS}(\omega - \omega') \text{ZLP}(\omega') \quad (1.7)$$

得到的仿真谱线如图 2(e)所示，从而与已有的实验数据图 2(d)进行比较。

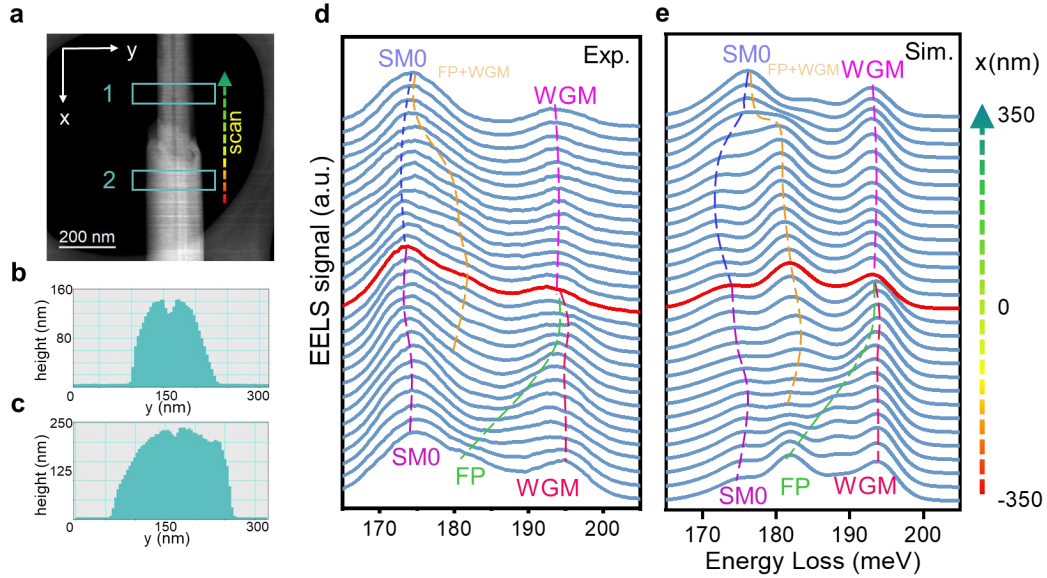


图 2 电子探测的实验和仿真. (a) 实验样品电镜图像. (b-c) 沿横线电镜测量的样品厚度数据，显示为中空 BN 管. (d) 实验数据与 (e) 仿真数据的对比，图中橘黄色虚线所示实验信号可能为声子极化激元的 FP 模式和 WGM 模式的混合信号。

2、结果与分析

2.1 氮化硼纳米管同质结的电子能量损失谱

扫描获得的随电子束空间位置变化的 EELS 数据与基于有限元方法进行的数值仿真结果对比如图 2(d-e)所示, 基于实验和仿真结果中可以看出以下分析: (1) 最左侧蓝色和紫色虚线所示的模式, 随着电子束从粗管径部分移向细管径部分位置进行扫描, 频率基本维持在 175meV 左右, 且在同质结处频率信号有所波动, 应该源于最基本的氮化硼双曲声子极化激元表面模式, 如图标记为 SM0; (2) 最右侧洋红色和大红色虚线所示的模式, 随着电子束从粗管径部分向细管径部分位置进行扫描, 频率发生红移, 从原本的 195meV 左右变为 194meV 左右, 是氮化硼纳米管同质结体回音壁模式(WGM), 图中标记为 WGM; (3) 图中绿色虚线所示模式, 随着电子束在粗管部分接近同质结处, 频率渐渐蓝移, 是粗管支持的法布里-珀里 (FP) 模式, 标记为 FP; (4) 图中橘黄色虚线所示模式, 随着电子束从同质结处向细管位置进行扫描, 频率逐渐蓝移, 符合 FP 模式特征, 同时又反常在同质结处具有很强的信号, 且在电子束移动的情况下变化微弱, 符合 WGM 模式特征, 可能为 FP 模式和 WGM 模式混合的模式, 需要进一步仿真分析论证。

3.2 氮化硼同质结光学模式的仿真分析

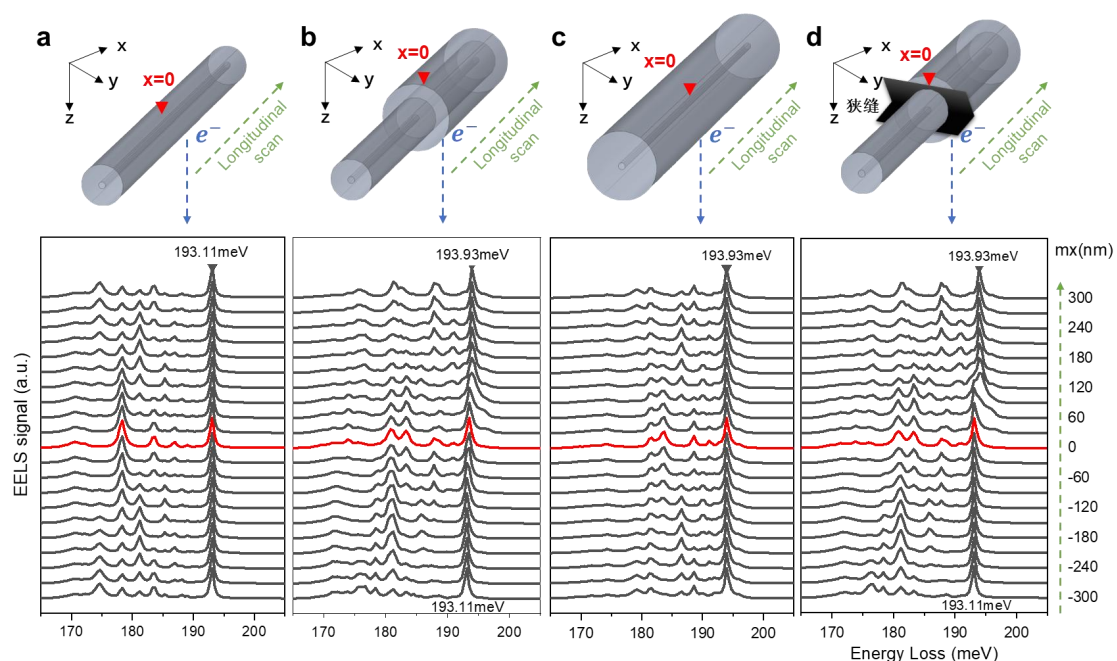


图 3 同质结处光学模式的仿真分析. (a) 单根细管的仿真数据. (b) 同质结的仿真数据. (c) 单根粗管的仿真数据. (d) 拼接管的仿真数据, 狭缝 10nm. 内外管沿径向具有 10nm 狭缝的拼接管。

本文基于有限元仿真, 分别计算了氮化硼纳米管同质结中, 单根细管、单根粗管的 EELS 仿真数据, 与同质结卷积前的数据比较, 结果如图 3 (a-c) 所示。图 3(a, c)所示的细管模型和粗管模型,

与图 3(b)所示同质结比较，同质结体回音壁模式由细管的 193.11meV 向粗管的 193.93meV 蓝移，在同质结处虽然管径发生突变，但体回音壁模式呈现平缓的过渡，而将粗细管部分断开 10nm 狭缝时，过渡呈现如图 3(d)所示的突变，说明同质结存在简单拼接不具有的模式平缓过渡特征。

数值模拟构建二维模型可以有效地屏蔽因轴向干涉产生的法布里珀罗(FP)模式和材料内部本征激发的表面模式基模(SM0)，因此从图 3 中提取出激发位置为 0 的曲线，与相应的二维模型对比，如图 4 所示，可突显出回音壁模式。粗细单管中分别存在 193.93meV、193.11meV 的体回音壁基本模式，而同质结 193.52meV 的体回音壁基本模式则正在二者间平缓过渡。在低频区域，三者均观察到更高阶的回音壁模式，即：中间峰位相比体回音壁沿环形方向阶数不变，而沿直径方向则多出一级；最低频率的回音壁模式可在同质结中沿直径方向形成三阶。在粗管和细管中均具有较高的级数和阶数，只不过细管中信号相对弱很多。

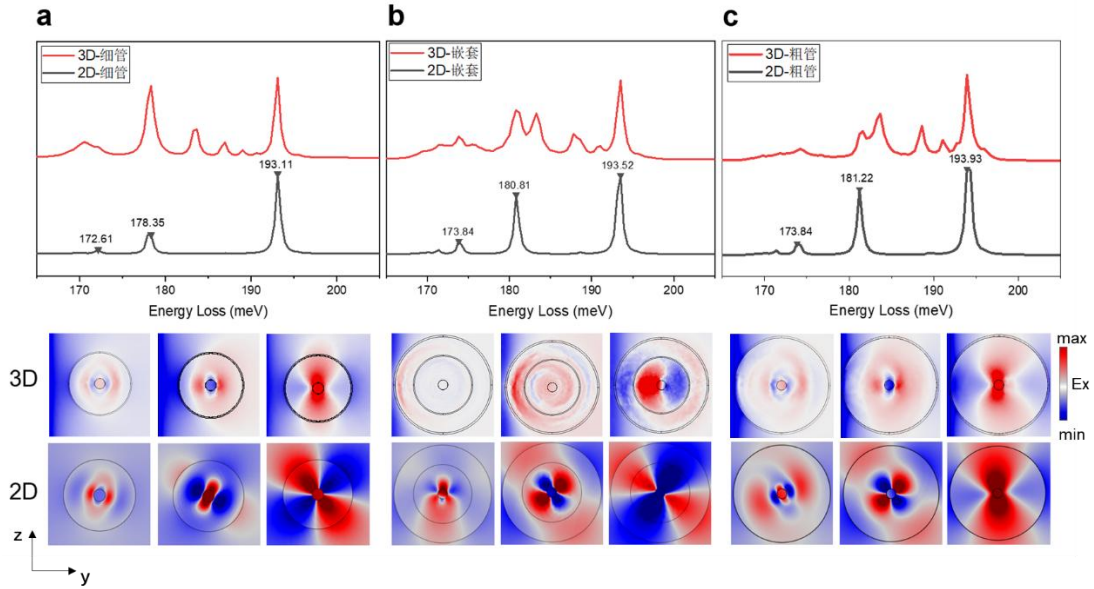


图 4 同质结二维及三维模型计算的 EEL 数据及电场分布对比. (a) 细管中部仿真数据. (b) 同质结处仿真数据. (c) 粗管中部的仿真数据。

高阶回音壁频率在更低的频率，这一反常谐振频率特征源于声子极化激元的双曲特性，这一反常特征也早就在双曲超材料 FP 微腔中观察到了[30]。利用二维仿真数据对三维仿真的 EELS 数据进行分析，可以得出在单根粗管的 3D 谱线中存在 2D 谱线中高阶回音壁对应的峰，并且从提取的电场分布对比结果中可以进一步验证高阶回音壁的存在(在 181meV 左右)，如图 4(c)所示。而单根细管的 3D 谱线和 2D 谱线对比中，在高阶回音壁模式所在信号相对较弱，且容易被 FP 模式信号覆盖，但是提取相应频率的电场分布可以得到一定的吻合程度，如图 4(a)所示。在图 4(b)所示的同质结处 3D

谱线和 2D 谱线的对比中，高阶回音壁所对应的频率峰似乎能够对应，但是其同质结界面处的电场分布完全不能吻合，如图 4(b)下图所示。这意味着说明在同质结界面处并不存在界面上稳定形成的高阶回音壁，3D 中高阶回音壁信号可能来源与粗管体内的高阶回音壁模式信号。对这一猜测的验证需要未来更加理想的样品以及更先进的探测分析技术。

3、总结

二维材料双曲声子极化激元具有丰富的物理性质，由二维材料构建的光学纳米谐振腔，具有优异的性质和良好的应用前景，基于二维材料光学纳米谐振腔的研究有望给纳米光子学带来突破。目前，电子探测技术在探测二维材料构筑的光学纳米谐振腔方面具有独特的优势，不仅具有极高空间分辨率和较好的能量分辨率，而且可以深入研究各种纳米结构变化引起光学模式变化的规律。本文基于 EELS 技术，基于实验测试数据分析了氮化硼纳米管同质结的光学模式，并与仿真结果相验证。基于实验观察和仿真分析，本文指认了氮化硼纳米管同质结中存在的各种双曲声子极化激元光学模式，这对于氮化硼纳米管应用与光学纳米谐振腔具有重要意义。本文的研究为未来极化激元在纳米激光器、纳米传感器、光学逻辑器件等领域奠定了一定的基础，为推动极化激元向多元应用领域的进步提供了一定的助力。

参考文献

- [1] Frisk Kockum A, Miranowicz A, De Liberato S, et al. Ultrastrong coupling between light and matter. *Nature Reviews Physics*, 2019, 1: 19-40
- [2] Jiang X, Qavi AJ, Huang SH, et al. Whispering-gallery sensors. *Matter*, 2020, 3: 371-392
- [3] Niemczyk T, Deppe F, Huebl H, et al. Circuit quantum electrodynamics in the ultrastrong-coupling regime. *Nature Physics*, 2010, 6: 772-776
- [4] Vahala KJ. Optical microcavities. *nature*, 2003, 424: 839-846
- [5] Huang K. On the interaction between the radiation field and ionic crystals. *Proceedings of the Royal Society of London Series A Mathematical and Physical Sciences*, 1951, 208: 352-365
- [6] Huang K. Lattice vibrations and optical waves in ionic crystals. *Nature*, 1951, 167: 779-780
- [7] Jacob Z. Hyperbolic phonon-polaritons. *Nature materials*, 2014, 13: 1081-1083
- [8] Low T, Chaves A, Caldwell JD, et al. Polaritons in layered two-dimensional materials. *Nature materials*, 2017, 16: 182-194
- [9] Guo X, Lyu W, Chen T, et al. Polaritons in van der waals heterostructures. *Advanced Materials*, 2023, 35: 2201856
- [10] Basov D, Fogler M, García de Abajo F. Polaritons in van der waals materials. *Science*, 2016, 354: aag1992
- [11] Caldwell JD, Aharonovich I, Cassabois G, et al. Photonics with hexagonal boron nitride. *Nature Reviews Materials*, 2019, 4: 552-567
- [12] Jin X-T, Yan X-W, Gao M. First-principles calculations of monolayer hexagonal boron nitride: Possibility of superconductivity. *Physical Review B*, 2020, 101: 134518
- [13] Wickramaratne D, Weston L, Van de Walle CG. Monolayer to bulk properties of hexagonal boron nitride. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122: 25524-25529
- [14] Dai S, Fei Z, Ma Q, et al. Tunable phonon polaritons in atomically thin van der waals crystals of boron nitride. *Science*, 2014, 343: 1125-1129
- [15] Lee IH, He M, Zhang X, et al. Image polaritons in boron nitride for extreme polariton confinement with low losses. *Nat Commun*, 2020, 11: 3649
- [16] Brown LV, Davanco M, Sun Z, et al. Nanoscale mapping and spectroscopy of nonradiative hyperbolic modes in hexagonal boron nitride nanostructures. *Nano letters*, 2018, 18: 1628-1636

- [17] Chen Y, Yin Y, Ma L, et al. Recent progress on optoplasmonic whispering-gallery-mode microcavities. *Advanced Optical Materials*, 2021, 9: 2100143
- [18] Guo X, Li N, Yang X, et al. Hyperbolic whispering-gallery phonon polaritons in boron nitride nanotubes. *Nature Nanotechnology*, 2023, 18: 529–534
- [19] Li N, Guo X, Yang X, et al. Direct observation of highly confined phonon polaritons in suspended monolayer hexagonal boron nitride. *Nat Mater*, 2021, 20: 43-48
- [20] Govyadinov AA, Konečná A, Chuvilin A, et al. Probing low-energy hyperbolic polaritons in van der waals crystals with an electron microscope. *Nature Communications*, 2017, 8: 95
- [21] Caldwell JD, Vurgaftman I, Tischler JG. Probing hyperbolic polaritons. *Nature Photonics*, 2015, 9: 638-640
- [22] Phillips C, Lai Y-F, Walker GC. Fabry–pérot phonon polaritons in boron nitride nanotube resonators. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, 12: 11683-11687
- [23] Álvarez-Pérez G, Folland TG, Errea I, et al. Infrared permittivity of the biaxial van der waals semiconductor α -moo₃ from near-and far-field correlative studies. *Advanced Materials*, 2020, 32: 1908176
- [24] Giles AJ, Dai S, Vurgaftman I, et al. Ultralow-loss polaritons in isotopically pure boron nitride. *Nature materials*, 2018, 17: 134-139
- [25] Gjerding MN, Petersen R, Pedersen TG, et al. Layered van der waals crystals with hyperbolic light dispersion. *Nature communications*, 2017, 8: 1-8
- [26] Poddubny A, Iorsh I, Belov P, et al. Hyperbolic metamaterials. *Nature photonics*, 2013, 7: 948-957
- [27] Guo Y, Newman W, Cortes CL, et al. Applications of hyperbolic metamaterial substrates. *Advances in OptoElectronics*, 2012, 2012: 1-9
- [28] Lee D, So S, Hu G, et al. Hyperbolic metamaterials: Fusing artificial structures to natural 2d materials. *eLight*, 2022, 2: 1-23
- [29] Yao J, Yang X, Yin X, et al. Three-dimensional nanometer-scale optical cavities of indefinite medium. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2011, 108: 11327-11331
- [30] Yang X, Yao J, Rho J, et al. Experimental realization of three-dimensional indefinite cavities at the nanoscale with anomalous scaling laws. *Nature Photonics*, 2012, 6: 450-454
- [31] Hu G, Shen J, Qiu C, et al. Phonon Polaritons and Hyperbolic Response in van der Waals Materials. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8: 1901393.1-1901393.19
- [32] Abajo FJGD. Optical excitations in electron microscopy. *Review of Modern Physics*, 2010, 82:

- [33] Raza S, Stenger N, Pors AL, et al. Extremely confined gap surface-plasmon modes excited by electrons. *Nature Communications*, 2014, 5: 4125/1-4125/8.
- [34] Konečná A, Venkatraman K, March K, et al. Vibrational electron energy loss spectroscopy in truncated dielectric slabs. *Physical Review B*, 2018, 98: 205409