专题:二维转角莫尔超晶格

叠层/转角二维原子晶体结构与 极化激元的近场光学表征^{*}

徐琨淇† 胡成 沈沛约 马赛群 周先亮 梁齐 史志文‡

(上海交通大学物理与天文学院,人工结构及量子调控教育部重点实验室,上海 200240)

(2022年11月10日收到; 2022年12月7日收到修改稿)

极化激元是一种光与物质发生强相互作用形成的准粒子,可以极大地压缩光波长,提供一种突破衍射极限的光调制方式,为纳米光子学、非线性光学、量子光学等相关学科的发展提供了重要支持.范德瓦耳斯二 维原子晶体是研究极化激元的理想平台,通过叠层、转角可以为极化激元的调控提供额外的自由度,从而展 示出新颖的光学结构和极化激元特性.本文以近场光学为主要研究方法,对近几年出现的叠层及转角二维原 子晶体的各种光学结构及极化激元进行综述.综述内容包括叠层石墨烯的畴结构、转角二维原子晶体的莫尔 超晶格结构、转角二维拓扑极化激元、转角石墨烯手性等离激元等.最后,对叠层/转角二维原子晶体及其极 化激元的未来发展进行展望.

关键词:转角二维原子晶体,极化激元,莫尔超晶格,扫描近场光学显微技术 PACS: 71.36.+c, 07.79.Fc **DOI:** 10.7498/aps.72.20222145

1 引 言

极化激元是光与物质中携带电偶极或磁偶极 的元激发之间发生强耦合形成的准粒子^[1].极化激 元可以大幅度压缩光波长,是一种有效突破衍射极 限的光调制方式,为纳米光子学等前沿学科的发展 提供了重要的支持,在未来信息传输与存储、光学 传感检测等领域具有广泛的应用前景.

范德瓦耳斯二维原子晶体是研究极化激元的 理想平台,一方面因为材料尺寸减小带来了新颖的 光学性质,另一方面因为二维原子晶体能非常容易 地通过层数、化学掺杂、外场等条件调控其能带结 构、载流子浓度、介电环境等光学依赖的因素^[2].不 仅如此,通过堆叠、组装可以进一步丰富二维原子 晶体结构,双层或多层二维原子晶体通过转角提供 了一个额外的自由度,使范德瓦耳斯层间发生轻微 晶格失配,引入层间杂化或耦合^[3,4].因此,叠层及 转角操作允许两个二维原子晶体重新组合并展示 出单层材料所不具备的光学结构,并表现出新的极 化激元性质.比如,叠层石墨烯中出现的畴结构、 转角二维原子晶体中出现的莫尔超晶格网络、转角 二维材料中出现的拓扑极化激元等.

根据二维原子晶体中偶极子类型的不同,极化 激元主要包含以下几种类型:自由电子体系中电子 振荡为主导的表面等离极化激元^[6],极性晶体中晶 格振动为主导的声子极化激元^[6],半导体中电子-空穴对激发过程中的激子极化激元^[7,8]等.实验上 用于研究极化激元的技术手段主要包括电子能量 损失谱^[9]、远场光学成像及光谱^[10]、扫描近场光学 显微技术 (scanning near-field optical microscopy, SNOM)等.其中, SNOM 技术在研究极化激元方面

^{*} 松山湖材料实验室开放课题基金 (批准号: 2021SLABFK07)、国家重点研发计划 (批准号: 2021YFA1202902)、国家自然科学基金 (批准号: 12074244) 和中国博士后科学基金 (批准号: 2022M712087) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: xukunqi@sjtu.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: zwshi@sjtu.edu.cn

^{© 2023} 中国物理学会 Chinese Physical Society

具有其独特优势.首先, SNOM 是一种实空间成像 技术,可以直接对极化激元波进行成像,并具有优 秀的分辨率和解析力^[11].由于倏逝场的局域性, SNOM 空间分辨率远超远场光学衍射极限达到 纳米尺度^[12,13].其次,借助于原子力显微镜纳米尺 度的针尖,倏逝光场具有很宽的动量范围,可以激 发不同动量能量的极化激元,实现激发检测同步进 行.此外, SNOM 可在大气环境中工作、操作简单 且对被测样品无损.因此, SNOM 技术已广泛用于 低维材料极化激元的探索研究中.

本文拟对叠层及转角二维原子晶体所形成的 各种光学结构及其极化激元进行综述,重点关注基 于散射型扫描近场显微技术的极化激元性质研究. 内容主要涵盖如下几个方面:首先是对散射型扫描 近场光学显微镜的结构和工作原理进行简要介绍; 然后介绍几种常用的叠层及转角样品制备方法;接 下来详细介绍不同转角及叠层二维原子晶体的结 构特性和对应的等离激元性质,包括双层和三层石 墨烯构成的堆叠畴和畴壁结构以及借助探针技术 对其光学畴壁的纳米尺度操纵、几种转角二维原子 晶体的莫尔超晶格结构、转角双层二维原子晶体的 拓扑极化激元、转角双层石墨烯的手性等离激元; 最后展望叠层及转角二维原子晶体的潜在应用及 未来可能的发展方向.

2 扫描近场光学显微技术介绍

扫描近场光学显微技术是研究极化激元的主

要方法之一,其装置以原子力显微镜 (AFM) 为基础,硬件系统主要由激光光源、扫描探针显微镜和光信号收集单元构成.早期的扫描近场光学显微镜采用光纤探针作为红外光激励源,后来被更高分辨率和信噪比的针尖散射型设计所取代^[14,15].散射型扫描近场光学显微镜 (scattering-type SNOM 或s-SNOM)的结构及工作原理如图 1 所示,红外光汇聚到针尖-样品微区,散射的部分近场信号沿原路返回,经分束片反射,最终到达光探测器.

需要指出的是,由于散射式扫描近场光学显微 镜的光路是开放的, 探测器收集到的光不仅包含针 尖散射出来的样品近场光信号,还含有探针悬臂及 样品散射的远场背景光. 为了得到纯净的近场光信 号,通常采用针尖轻敲 (tapping) 模式,并利用锁 相放大器解调将近场光与远场光分离.具体地,让 AFM 探针以其谐振频率 ω 振动, 振幅约 50-100 nm. 考虑到近场光主要分布在针尖尖端几纳 米的空间范围内,因此每个振动周期仅在针尖和样 品接触的一瞬间会散射出近场信号,所以近场信号 的波形是快速变化的周期性脉冲序列,其傅里叶变 换频谱中包含较多高阶分量 (见图 2). 而来自准静 态样品的远场散射背景光则近似为一个不随时间 变化的常数;来自简谐振动针尖散射的远场背景光 主要表现为简谐函数波形,其傅里叶变换频谱主要 成分在针尖振动的基频 ω_0 上 (见图 2). 因此, 提取 散射光中高阶频率 $(2\omega_0, 3\omega_0 \text{ of } 4\omega_0)$ 成分,即可有 效地抑制远场背景光,得到较纯净的具有高空间分 辨的近场光信号.





Fig. 1. Schematic diagram of a scattering-type scanning near-field optical microscope (s-SNOM).





Fig. 2. Schematic diagram of the waveforms and Fourier components of near-field optical signal and far-field background noise.

运用 s-SNOM 探测材料极化激元的工作原理 如下.将激光汇聚在纳米尺度的金属针尖上,在针 尖场增强效应作用下产生场强数百倍的局域光场. 该局域光场由于空间受限而包含一个宽动量范围, 有助于实现极化激元与自由传播光之间的动量匹 配,从而有效地激发被测试样品中的极化激元.针 尖局域光场激发的极化激元将沿着样品传播,并在 边界处发生反射.反射的极化激元波与针尖尖端处 的局域光场发生干涉,干涉的局域光场会改变针尖 尖端处散射的光信号强度.该散射信号可被置于远 场位置的光探测器检测到^[2,16],再结合 AFM 的面 扫描功能就可实现样品中极化激元干涉图案的实 空间成像.基于所测干涉图案可计算出极化激元的 波长和品质因子等信息,进而获得极化激元的色散 关系.

3 叠层及转角二维原子晶体的制备 和调控

叠层/转角二维原子晶体可以通过多种方案制备,包括干法和湿法转移技术、生长合成技术、折叠技术及转角二维原子晶体的原位调控技术.不同的制备方案各有利弊,且各自具有不同的适用范围,接下来将依次简要介绍几种实验室常用的制备技术.

3.1 转移技术

转移技术主要分为干法转移以及湿法转移,该 技术可以在转移的过程中实现叠层操作和调整转 角,是实验室制备叠层及转角二维原子晶体最为常 用的技术方案之一.

干法转移主要是以高分子有机物 (如聚碳酸亚 丙酯 PPC、聚碳酸酯 PC、聚二甲基硅氧烷 PDMS 等) 作为转移媒介,利用不同温度下与高分子有机 物的黏度变化来实现转移^[17].由于材料只有其中 一侧与有机物接触, 在制备完成后这层有机物残留 最终可以被等离子体退火过程处理, 这使得所制备 的叠层二维材料界面较为干净, 非常有利于后续 研究, 其流程原理如图 3(a)—(h) 所示. 基于干法 转移发展而来的"撕裂堆叠"(shear and stacking) 技术可实现二维材料更为精准的转移 (最高 0.1°的 转角控制), 界面也较为洁净^[17]. 干法转移是目前 制备高质量叠层/转角二维原子晶体优先考虑的 方法.

湿法转移的主要操作方法是通过刻蚀材料 基底使其悬浮在液体表面,然后使用待转移的基 底将材料从液体中取出.在制备转角二维材料时, 可在材料生长合成前先将衬底的某个区域进行 疏水处理,在生长出大面积二维材料后,将材料 浸入液体中.在液体的作用下,疏水区域的二维 材料依然可以附着在衬底上,而在亲水侧会悬浮 在液体中,再将衬底缓慢从亲水侧拉出,从而完成 材料的制备^[18].这种方法通常适用于大面积材料 的转移,其缺点是需要与刻蚀液体接触,这就不 可避免地使残留的有机污染物被封装在材料与 衬底之间.

3.2 生长合成技术

转移技术目前已被广泛使用,然而该技术对污染物、尺寸和晶格方向的精确控制依然存在一定的不足,从而限制了许多实际应用.为了弥补这些不足,生长合成技术提供了一种自下而上的生长策略,可以带来理想的效果.生长合成技术包括物理 气相沉积 (PVD)、化学气相淀积 (CVD)、原子层 沉积 (ALD)、分子束外延生长 (MBE)等.最近,Liu 等^[19]使用 CVD 方法制备出任意转角的大面积双 层石墨烯.到目前为止,生长合成技术被认为是低 成本、大面积、高质量的制备叠层/转角二维原子 晶体极有前景的技术方案.



图 3 干法转移制备转角石墨烯的流程原理图 (a),(e) 二维材料拾取示意图, 红色框表示半球形基板的放大视图; (b)—(d) 和 (f)—(h) 连续堆叠步骤的示意图和相应光学显微照片^[17]

Fig. 3. Schematic diagram of the dry transfer to fabricate twisted bilayer graphene^[17]: (a),(e) Schematic diagram of layer pick-up, the red box represents a zoom-in view of the hemispherical handle substrate; (b)–(d) and (f)–(h) the schematic diagrams and optical micrographs of successive stacking steps^[17].



图 4 基于微型半球状聚合物凝胶的二维材料薄片折叠技术原理图^[21] (a) PDMS 微型半球状聚合物凝胶结构示意图; (b)—(e) 二维材料薄片折叠连续操作示意图和相应光学显微照片

Fig. 4. Schematic diagram of two-dimensional material sheet folding technology based on microdome polymer $gel^{[21]}$: (a) Schematic diagram of the structure of PDMS microdome polymer gel; (b)–(e) the schematic illustrations of folding two-dimensional material sheet and corresponding optical micrographs of successive steps.

3.3 折叠技术

折叠技术是一种获得同质叠层二维原子晶体 结构的一种快速且相对容易的方法.二维材料通过 相对较弱的范德瓦耳斯力相互作用结合在衬底上, 因此二维材料与衬底表面之间的相互作用可以通 过其他更强的力来打破.早期的研究发现,SiO₂衬 底上的薄层石墨烯材料可以在被水冲洗后发生折 叠^[20],但这种方案并不可控.为了克服这个问题, 研究人员发展出了通过高分子有机薄膜吸附二维 材料折叠的方案,这使得折叠过程变得更加可控, 同时制备出的样品层间也非常干净(见图 4)^[21].最 近,折叠技术又得到了进一步的发展,即使用扫描 隧道显微镜探针吸附二维材料的一角,然后进行堆 叠,该技术具有原子级的堆叠精度、不引入杂质以 及可重复操作的优点^[22].

3.4 转角二维原子晶体的原位调控技术

使用以上方案制备出的材料与器件,一旦制备

完成,通常很难再对其转角进行调控,为此,研究 人员发展出了多种二维原子晶体转角原位调控的 技术.其中,采用高分子有机薄膜吸附叠层二维材 料并操纵其转角是实验室较为常用的技术.该技术 在叠层二维材料上使用电子束光刻(EBL)工艺制 作聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)层,并用 PDMS 微型 半球状凝胶作为操纵器,接触并操纵 PMMA 层旋 转,进而使叠层二维材料实现转角操作(如图 5(a)— (c))^[23].最近,Hu等^[24]发展出了一种使用 AFM 探 针操纵双层二维原子晶体转角的原位调控技术(如 图 5(d),(e)).利用二维原子晶体在非公度状态下 的超滑效应,可以使得其层间轻易发生相对滑动^[25,26]. 该技术的独特之处在于,在上下两层石墨烯之间, 插入了原子级厚的 hBN 空心齿轮结构,在齿轮的 中间空心区域,上下两层石墨烯接触,形成转角区 域.使用 AFM 探针推动 hBN 齿轮,能够精确地控 制石墨烯重叠区域的扭转角度.这一技术为研究双 层石墨烯的转角效应提供了机会,可以在很大程度 上推进转角光电子学的研究.

4 二维原子晶体堆叠次序及堆叠畴 壁的近场光学表征

叠层二维原子晶体会因为不同的堆叠形式产 生线缺陷或原子重构等现象,这可能会出现由于层



图 5 转角二维原子晶体的原位调控技术 (a)—(c) 使用 PDMS 微型半球状聚合物凝胶操纵叠层二维材料实现转角操作, (a), (b) 为方法示意图, (c) 展示了样品转角前后的光学成像, 标尺为 40 µm^[23]; (d), (e) 使用 AFM 探针操纵双层二维原子晶体转角的 原位调控技术, (d) 为方法示意图, (e) 为样品转角前后的 AFM 成像^[24]

Fig. 5. In situ manipulation of twisted two-dimensional atomic crystals. (a)–(c) Applying PDMS microdome polymer gel to manipulate the stacked two-dimensional materials to twist. (a), (b) Schematic diagrams of the method. (c) The optical images of the sample before and after twisting. Scale bar is 40 μ m^[23]. (d), (e) In situ manipulation of twisted bilayer two-dimensional atomic crystals using AFM probes. (d) A schematic diagram of the method. (e) The AFM images before and after twisting^[24].

间效应和面内应变导致的有趣特性.石墨烯是一种 备受关注的二维材料,由于其半金属特性,以及近 乎完美的二维自由电子气体系,为等离激元学及相 关光电器件的发展提供了良好的平台.目前,单层 石墨烯边界^[2,16,27]、晶界^[5]、台阶^[28]的极化激元性 质已有大量的研究,可以预见,叠层石墨烯会提供 更丰富的光电性质.

4.1 双层石墨烯中的堆叠畴壁

双层石墨烯中存在两个等价的最低能量堆叠 次序 AB 和 BA^[29,30]. AB 和 BA 堆叠的双层石墨 烯畴区之间的过渡区域会形成类似孤子的一维畴 壁^[31],该畴壁是一种独特的线缺陷,拥有受拓扑保 护的谷量子霍尔绝缘体的手性边缘态^[32,33],可形成 一维谷极化导电通道,有助于增强畴壁对于红外光 的响应^[34].

Ju 等^[35]使用 s-SNOM 对双层石墨烯层堆叠 畴壁进行原位成像 (如图 6(a), (b)), AFM 形貌图 (如图 6(a))中无法显示表面畴壁的缺陷, 而在对应 的近场红外成像中 (如图 6(b))显示出了光电导率 增强的一维亮线, 即一维畴壁. 不仅如此, 叠层石 墨烯的畴壁处可以观察到较强的表面等离激元反 射^[36]. 双层石墨烯中可以存在不同类型的孤子畴 壁, 具体取决于孤子畴壁相对于过渡区位错矢量的



图 6 堆叠双层石墨烯中的孤子畴壁 (a) 双层石墨烯样品在 SiO₂/Si 衬底上的 AFM 形貌图, 右下角的小三角形区域对应于单 层石墨烯; (b) 与图 (a) 对应的近场光学成像^[35]; (c) 剪切 (上图) 和拉伸 (下图) 畴壁孤子的示意图, 虚线勾勒出 AB 堆叠平滑过渡 到 BA 堆叠的畴壁区域, 箭头表示位错方向; (d) 双层石墨烯的近场光学成像, 展示了弯曲的 L 形畴壁; (e) 不同栅极电压下双层 石墨烯中剪切孤子和拉伸孤子的近场光学成像, 标尺为 300 nm; (f) 对应图 (e) 中白色虚线处的扫描线, 展示了在拉伸孤子处栅 极依赖的等离激元干涉行为, 用虚线表示的两个峰对应于两条亮线, 它们的分离随着载流子密度的增大而增加^[36]

Fig. 6. Soliton domain walls in stacked bilayer graphene: (a) AFM topography of the bilayer graphene sample on SiO_2/Si substrate, the small triangular area in the lower right corner corresponds to the monolayer graphene; (b) near-field optical image corresponding to Fig. (a)^[35]; (c) schematic diagrams of shear (top) and tensile (bottom) domain wall solitons, the dashed line outlines the domain wall region where the AB stacking domain smoothly transitions to the BA stacking domain, arrows indicate dislocation directions; (d) near-field optical imaging of bilayer graphene, showing L-shaped domain walls; (e) near-field optical images of shear and tensile solitons in bilayer graphene at different gate voltages, scale bar is 300 nm; (f) corresponds to the scan line at the white dashed line in Fig. (e), showing gate-dependent plasmon interference behavior at the tensile soliton, the two peaks represented by dashed lines correspond to two bright lines, and their separation increases with increasing carrier density^[36]. 方向:平行于位错矢量的是剪切应变,而垂直于位 错矢量的是拉伸或压缩应变 (如图 6(c),(d)). 机械 剥离制备的双层石墨烯中天然存在多种畴壁结构, 并且等离激元的性质表现出对畴壁孤子类型的显 著差异性. 如图 6(d) 所示,剪切型畴壁展示出单亮 线特征,拉伸型畴壁展示出双亮线特征. 剪切应变 畴壁与正应变畴壁相比,其反射相位相差 π/2;由 于剪切孤子畴壁比正应变孤子畴壁宽度更薄,因 此反射率更低^[36]. 此外,随着栅极电压从 60 V 到 -80 V 的调控,拉伸畴壁孤子处的双亮线特征增强 且线分离增加;对于剪切畴壁孤子,单亮线特征变 强,并逐渐变成三亮线,表现出畴壁处等离激元对 栅极电压调控的强烈依赖性^[34,36](如图 5(e),(f)).

4.2 三层石墨烯堆叠畴

在三层及以上的多层石墨烯中,每层石墨烯都 会提供额外的自由度,且不同堆叠顺序意味着构建 新的结构对称性,会强烈影响其光电子特性,包括 能带结构^[37-40],自旋轨道耦合^[41],层间屏蔽^[42]等. 对于三层石墨烯,存在两种稳定的晶体结构:顶层 直接位于底层之上 (表示为 Bernal 或 ABA 堆 叠),或者位于底层六边形中心的上方 (表示为菱面 体或 ABC 堆叠)^[43,44]. 最近的研究表明^[37,45-47],由 于不同的层间电子相互作用和不同的晶体对称性, 这两种类型的三层石墨烯具有不同的物理特性: ABA 堆叠的三层石墨烯是一种半金属,而 ABC 堆叠的三层石墨烯在栅极电压调控下可由半金属 转变为半导体.

比较特别的是, 在三层石墨烯中, 可以同时形成 ABA 和 ABC 堆叠的两种畴区, 从而产生面内ABA/ABC 异质结构, 两种结构过渡的畴壁区域, 由局部应变孤子构成. 与双层石墨烯类似, 三层石墨烯两种结构对应的畴区以及之间的畴壁同样无法直接通过传统的 AFM 形貌像进行分辨 (如图 7(a)). 不同的是, 由于三层石墨烯两种结构光电性质的根本差别, 光学方法包括近场光学、拉曼光谱等技术均可以实现畴区分辨^[44,48].

Jiang 等^[49] 使用 s-SNOM 究了双层和三层石 墨烯的孤子畴壁. 在近场红外成像中, 双层石墨烯与 三层石墨烯的畴壁在近场响应上具有明显的区别.



图 7 三层石墨烯的多种畴区 (a) 衬底上三层石墨烯的 AFM 形貌像和高度剖面图; (b), (c) 三层石墨烯样品激光照射处理前、 后的拉曼成像; (d) 激光照射后三层石墨烯的近场光学成像,具有不同堆叠顺序的畴区在近场光学像中显示出不同的衬度,标记 的区域 I, II 和 III 分别对应于 ABC 堆叠、ABA 堆叠和混合 ABC+ABA 堆叠畴区,红色箭头标记了在拉曼图中未显示出的额外 混合 ABC + ABA 堆叠区域^[48]; (e) 使用 AFM 接触模式对三层石墨烯畴壁进行操纵的示意图,蓝色箭头表示尖端的移动方向; (f)—(i) 三层石墨烯的两个区域在沿着黑色箭头对畴壁进行单线扫描前后,畴壁形态变化的近场光学成像^[49]

Fig. 7. Various domains of trilayer graphene. (a) AFM image and height profile of trilayer graphene on the substrate. (b), (c) Raman imaging of three-layer graphene samples before and after laser irradiation. (d) Near-field optical image of trilayer graphene after laser irradiation. Graphene domains with different stacking orders show different contrasts in near-field optical images. Marked regions I, II, and III correspond to ABC stacking, ABA stacking, and mixed ABC+ABA stacking domains, respectively. Red arrows highlight additional mixed ABC+ABA stacking domains not shown in the Raman map.^[48] (e) Schematic diagram of the manipulation of trilayer graphene domain walls using AFM contact mode. The blue arrow indicates the direction of movement of the tip. (f)-(i) Near-field optical images of domain walls with the reconstructed configuration before and after single-line scanning along the black arrows in trilayer graphene^[49]. 在双层石墨烯中,其畴壁的近场成像为一条亮线, 其分隔了双层石墨烯中 AB 和 BA 不同畴堆叠的 区域,而 AB 和 BA 堆叠畴之间的红外成像衬度 并无差别.与之对比,在三层石墨烯中,ABA 和 ABC 堆叠畴区具有不同的红外响应衬度.

通过体材料石墨直接机械剥离获得的三层石 墨烯是以 ABA 堆叠顺序为主,也存在着少量 ABC 堆叠构型,这是因为 ABA 堆叠构型比 ABC 堆叠 在热力学上更具稳定性^[48].对于存在 ABA/ABC 孤子畴壁的样品,激光可以诱导局域加热效应,从 而驱动 ABC 到 ABA 的相变^[48],精确控制激光束 的移动,能够重塑畴并操纵三层石墨烯中畴壁的位 置和方向 (如图 7(b)—(d)).不仅如此,Jiang 等^[49] 结合 AFM 探针技术和 s-SNOM 成像研究发现,畴 壁可以通过 AFM 尖端施加的机械应力来移动 (如 图 7(e)—(i)).这意味着,可以用高精度的探针通过 机械作用力的方式灵活地操纵并创建定制化的畴 结构.

5 转角双层二维原子晶体莫尔超晶 格的近场光学表征

莫尔超晶格结构来自于在小转角堆叠的相邻 原子层之间的晶格失准或失配,例如在转角的双层 石墨烯^[50,51]、hBN、过渡金属硫化物^[52]等二维原子 晶体中会产生周期性超晶格结构.由于应变的存 在,两个叠层之间会发生重构,并以具有最低简并 能的原子晶格顺序进行堆叠.在面内共存的两个畴 的过渡区会产生应变孤子畴壁,这导致了二维原子 晶体表面被畴壁划分为周期性的网格.不同对称性 的二维原子晶体转角所获得的莫尔图案也有所不 同,并且可以通过转角大小来调控.这种图案导致 长程层间耦合,极大地改变了电子结构和材料特 性.周期性的超晶格结构会影响其中极化激元的传 播,使用 s-SNOM 是较好的研究方法.目前,已报 导的相关的研究中,涉及有转角石墨烯、hBN 等二 维材料.

5.1 转角石墨烯

由于单层石墨烯的六重对称性,转角双层石墨 烯中会产生三角形莫尔超晶格,表面被 AB 和 BA 区域所形成的畴壁分隔^[50,51] (如图 8(a) 所示),周 期性的网格由于晶格重构形成孤子畴壁,且转角可 以调制三角形网格的区域大小和周期^[50]. 2016年, Jiang 等^[36]使用 s-SNOM 观察到了双层石墨烯中 三角形格子组成的孤子畴壁网络,所有畴壁都显示 了单亮线的近场红外响应特征 (如图 8(b)所示). 2018年, Sunku 等^[50]进一步对转角双层石墨烯莫 尔超晶格中的等离激元行为进行研究. 当 s-SNOM 激发光波频率接近 SiO₂ 衬底的光学声子时,可观 察到六重对称性的网格成像,揭示了转角导致的 孤子畴壁局域光电导率的增强. 研究人员还发现 转角双层石墨烯中的等离激元可以被孤子阵列所散 射^[34,36],与晶界类似^[5].

对于基于转角双层石墨烯的器件, 经常有添加 顶栅的工艺和表面保护的需要, 一个可选择的方案 是采用覆盖薄层 hBN 来封装, 而 hBN 的介入会减 少探针与石墨烯样品之间的近场光学响应强度. Luo 等^[53]制备了 hBN/转角双层石墨烯/hBN 叠 层异质结构, 并调谐红外光激励频率, 研究发现 1500—1620 cm⁻¹的波数显著增强了 hBN 中声子 极化激元在畴壁处的反射, 是可视化内部转角石墨 烯的莫尔图案的最佳频率范围. 在不同的红外光频 率下, 该叠层异质结构表现出不同的极化激元特 性, 其近场红外成像结果如图 8(c)—(h) 所示.

双层石墨烯莫尔周期性结构也可以用近场 光电流表征方法来可视化. Hesp 等^[54]和 Sunku 等^[55]分别实现了莫尔超晶格内部的近场光电流成 像,该光电响应来自于近场光诱导莫尔超晶格精细 结构中产生的光热电效应,其实验结果如图 8(i)— (k) 所示.

此外,转角双层石墨烯不仅能形成周期性莫尔 超晶格结构,而且转角依赖的层间电子耦合能显著 影响其等离激元的性质^[56-58]. Hu 等^[57] 通过扫描 近场光学显微镜对转角双层石墨烯中的等离激元 行为进行了研究,其显微成像显示这些等离激元对 转角有明显的依赖关系. 在较小的转角下,其等离 激元波长与单层石墨烯相当. 在较大的转角下,等 离激元波长显著增大,阻尼明显降低. 为了理解这 种行为,研究人员通过数值模拟发现,转角的双层 石墨烯在狄拉克线性区,其莫尔超晶格势和层间耦 合对狄拉克费米子有调制作用,使费米速度发生重 整化,从而导致了等离激元波长对转角的依赖性.

5.2 转角六方氮化硼

不仅仅是转角的双层石墨烯,其他二维原子晶



图 8 转角双层石墨烯的莫尔超晶格网络 (a)转角双层石墨烯不同堆叠构型,分别用 AB, BA, AA 和 SP 标记; (b)转角双层石 墨烯周期性三角形孤子畴壁的近场光学成像^[36]; (c)—(e)在不同激发频率下, hBN 封装的转角双层石墨烯莫尔图案的近场光学 成像,转角为~0.05°; (f)—(h)在激励频率 $\omega = 1560 \text{ cm}^{-1}$ 下,分别为 0.06°, 0.11°和 0.21°的不同转角的近场光学成像,标尺为 500 nm^[53]; (i)转角双层石墨烯近场光电流成像的实验设置示意图,叠层石墨烯中标记有 AB 和 BA 畴区; (j)转角双层石墨烯的光 电流成像; (k) 对应于图 (j)中的黄色虚线矩形的近场光学相位图,标尺为 500 nm^[54]

Fig. 8. Twisted bilayer graphene superlattice network. (a) Schematic diagram of twisted bilayer graphene showing different stacking configurations. They are marked with AB, BA, AA and SP respectively. (b) Near-field optical images of the periodic triangular soliton domain-wall lattice of twisted bilayer graphene. ^[36] (c)–(e) Near-field optical images of the normalized amplitude showing moiré pattern in buried twisted bilayer graphene encapsulated with hBN at different excitation frequencies. The twist angle is ~0.05°. (f)–(h) Near-field optical images showing different twist angles of 0.06°, 0.11° and 0.21° at excitation frequency $\omega = 1560$ cm⁻¹. Scale bars are 500 nm. ^[53] (i) Schematic diagram of the experimental setup for near-field photocurrent images of twisted bilayer graphene with AB and BA labels in stacked graphene layers. (j) Photocurrent map of twisted bilayer graphene. (k) Near-field optical phase image corresponding to the yellow dashed rectangle in Fig. (j). Scale bar is 500 nm^[54].

体如 hBN 中的层间原子平面失配也会形成莫尔超 晶格. Ni 等^[59]使用 s-SNOM 成功实现了 hBN 晶 体亚表面孤子超晶格的可视化. 其超晶格形成于 hBN 晶体表面下方约 15 nm, 近场光学成像显示 为六边形网络 (如图 9(a)). 该 hBN 畴区和畴壁对 红外光频率有着不同的响应, 反映了系统内部不同 的弹性应变分布 (如图 9(b)). 由于这种莫尔超晶 格结构产生于较厚的薄片状晶体的亚表面界面处, 其构型与原子级的薄层转角 hBN 有较大差别. 原 子级的薄层转角 hBN 与石墨烯类似, Bernal 堆叠 构型的 hBN 表面同样会被分割为 AB 和 BA 的周 期性三角形网格畴区. 为了研究其声子极化激元性 质, Moore 等^[60]在石墨衬底上, 通过机械剥离的方 法构建了原子级厚的转角 hBN 样品. 该研究团队 分别使用压电响应显微术 (piezoresponse force microscopy, PFM)^[61,62]和 s-SNOM 对其进行成像, 两者均清晰的显示了 AB 和 BA 的三角形畴区 (如 图 9(c)—(j)). 近场光学成像 (如图 9(e)—(j))显示 出 AB、BA、畴壁鞍点 (SP, 三角形边)、三角形顶 点 AA 各区域不同的衬度,其衬度归因于转角 hBN 面内畴结构各区域的声子极化激元的红外光 频率依赖性,反映了其面内横光学支(波数为1360— 1380 cm⁻¹) 声子共振系统的空间分布. 图 9(k)—(m) 展示了 hBN 不同堆叠区域的介电函数实部 (图 9(k)) 和虚部 (图 9(1)) 的频率依赖性,显示出各区域的横 光学支声子频率偏移 (具体数据见图 9(m)). 该团 队通过实验和第一性原理计算进一步研究显示,面 内应变不足以引起可分辨的横光学支声子频率的 差异,这种差异主要来自于 hBN 与其公度的石墨 衬底之间极化激元耦合的贡献.



图 9 转角 hBN 超晶格网络 (a) 频率为 1368 cm⁻¹ 处的转角 hBN 畴结构的近场光学成像; (b) 转角 hBN 声子剩余极化带的近 场光学信号的频率依赖关系图, 纵坐标表示畴区和畴壁的信号比值, 插图显示了对应的近场光学像^[50]; (c) 转角 hBN 在石墨/SiO₂/Si 衬底上的近场成像示意图, 该图展示了可能的堆叠构型 (AA, AB, BA); (d) 转角 hBN 的压电响应显微术 (PFM) 成像, 插图显示 了直流静电力显微术 (DC-EFM) 成像; (e)—(j) 在 3 个选定频率下拍摄的转角 hBN 的近场光学振幅和相位的图像, 对应图 (d) 中 白色虚线矩形显示的区域, 所有实验都是在横向光学 (TO) 声子调谐频率附近进行的; (k), (l) 不同堆叠构型的介电函数对频率的 依赖关系; (m) 相关拟合参数, 反映不同堆叠构型的频率偏移^[60]

Fig. 9. Twisted hBN superlattice networks. (a) Near-field optical image of the twisted hBN domain structure at a frequency of 1368 cm⁻¹. (b) Frequency-dependent plot of the near-field optical signal of the phonon restrahlen band of the twisted hBN. The *y*-axis represents the signal ratio of the domain region and the domain wall. The inset shows the corresponding near-field optical image.^[59] (c) Schematic diagram of near-field optical imaging of twisted hBN on a graphite/SiO₂/Si substrate. The possible stacking configurations are drawn above (AA, AB, BA). (d) Piezo-force microscopy (PFM) image of twisted hBN. The inset shows DC electrical force microscopy (DC-EFM) imaging. (e)–(j) Images of the near-field optical amplitude and phase for twisted hBN at three selected frequencies, corresponding to the area marked with white dashed rectangle in Fig. (d). All experiments are performed at the transverse optical (TO) phonon frequency. (k), (l) Frequency dependence of the dielectric functions of different stacking configurations. (m) The fitting parameters, which reflect the frequency shift of the different stacking configurations^[60].

石墨烯与 hBN 有相近的晶格参数使其叠层转 角结构也可以产生莫尔超晶格^[63,64], 堆叠的石墨烯/ hBN 异质结构在超晶格区域边界处获得了卫星亚 狄拉克锥 (satellite sub-Dirac cones), 导致许多有 趣的新行为^[3,65-67]. Ni 等^[68]利用 s-SNOM 研究了 石墨烯/hBN 异质结构中的表面等离激元性质. 该 异质结样品的制备方法是在 hBN 基底上使用无催 化 CVD 外延生长获得薄层石墨烯^[69],在石墨烯/ hBN 叠层样品中可同时产生纳米级莫尔超晶格畴 区与普通 (无超晶格效应)石墨烯畴区,且这两种 畴区直接相邻.近场光学成像显示莫尔超晶格畴区 比普通石墨烯畴区有更强的近场光学响应.为理解 这种行为,该项研究通过第一性原理计算得到了石 墨烯/氮化硼莫尔超晶格结构的能带结构,与经典 的狄拉克锥能带相比,其能带具有精细的子带结 构.这些劈裂的子带结构打开了额外的光吸收通 道,从而增大材料的光电导率,最终导致莫尔超晶 格畴区近场光学信号的增强.此外,该项研究还发 现两种畴区的边界会发生与晶界类似的等离激元 反射现象,畴壁两侧具有相近的波长,但莫尔超晶 格畴区一侧等离激元表现出更高的阻尼.

6 转角二维原子晶体的拓扑极化激元

根据极化激元等能线(面)的几何形状,它们 一般可以分为椭圆型和双曲型两类. 当材料的介电 张量分量 [$\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{zz}$] 出现正负异号时, 就能支持 双曲型极化激元的传播. 双曲极化表面具有开放的 双曲色散、极大的光学态密度和特定的极化激元传 播方向,这产生了诸多不寻常的现象,如负折射、 自发辐射增强等.传统上双曲型材料主要通过人工 构筑金属阵列图案组成的超材料来实现,而一些极 端各向异性的天然二维原子晶体,其特定取向也能 表现出负介电函数,从而支持双曲型极化激元的传 播. 这些天然二维原子晶体兼具光电可调谐的能力 和原子级平整的表面,在优化纳米尺度加工并发展双 曲超材料方面更具优势.目前,在范德瓦耳斯二 维原子晶体中已报道支持双曲极化激元的包括 α-MoO₃^[70,71]、α-V₂O₅^[72] (面内声子极化激元)、hBN^[73,74] (面外声子极化激元)、WTe2^[75] (面内等离激元)模 式、WSe2^[76] (面外激子极化激元)、黑磷^[77,78] (理论 预言面内等离激元和激子极化激元)等,进一步对 双曲型二维原子晶体进行叠层转角操作,可获得其 极化激元的新特性,如拓扑极化激元.

6.1 转角双层 α -MoO₃ 的"光子魔角"

2018年, Zheng 等^[70]和 Ma 等^[71]分别对 α-MoO₃ 范德瓦耳斯二维原子晶体的声子极化激元 进行了近场光学研究, 结果表明, 对于薄层 α-MoO₃ 在其剩余极化带内, 介电常数的实部沿 [100] 方向 (*x*轴) 为负, 但沿 [001] (*y*轴) 方向为正 (晶体学取 向定义如图 10(a) 所示), 这种极端的各向异性使 其面内声子极化激元具有双曲线响应^[6,74,79].

然而,如何调控二维声子极化激元的拓扑转变 是该研究方向更加关心的问题. 2020 年, Hu 等^[80] 利用双层旋转的石墨烯纳米光栅阵列构成了双曲超 表面.通过旋转角度的变化实现了可控的光学色散 关系.在该体系中,当上下两层石墨烯纳米光栅阵 列被旋转到特定角度时,会形成两个近乎平行的色 散曲线,进而形成一个低损耗宽波段的传输渠道.

同年, Hu 等^[81] 又通过转角两层 α-MoO₃ 实现 了对其声子极化激元色散的精确控制.使用 s-SNOM 进行实空间成像研究发现,这种声子极化激元的色 散轮廓可以通过转角调控实现从双曲线 (开放)到 椭圆 (闭合)的拓扑转变.这种转变可由一个拓扑 量来标定,即每层的色散曲线在倒空间中的反交叉 点 (*N*_{ACP})的数量.当*N*_{ACP} 为 2 时,色散是双曲线 的;当其为 4 时,色散是椭圆的.*N*_{ACP} 变化的临界转 角被称为"光子魔角 (photonic magic twist angle)". 声子极化激元拓扑结构从封闭变为开放时,可产生 低损耗的定向传输通道.在同一时期, Chen 等^[82] 和 Zheng 等^[83] 两个团队对这一现象分别进行了独 立研究,并给出了类似的结果, 对应的实验结果如 图 10(b)—(q) 所示.

考虑到石墨烯的能带可调控的特性,通过石墨 烯界面工程构建二维堆叠异质结构是一种动态调 控层间耦合以实现光学拓扑转变操纵的新策略. 2022年, Zeng等^[84]通过模拟计算发现在石墨烯 和 α-MoO₃ 堆叠的异质界面结构中,调节石墨烯费 米能级和 α-MoO₃ 的厚度分别可以实现杂化极化 激元的椭圆和双曲线之间的转变.同年,Hu等^[85] 在实验上实现了通过改变费米能来调控"石墨烯/ α-MoO₃/衬底"结构的极化激元的拓扑转变.该团 队还发现,在红外光 910 cm⁻¹的波数下,石墨烯/ α-MoO₃结构在 Au 衬底上比在 SiO₂ 衬底上更容 易实现调控,即更低的费米能即可实现双曲线到椭 圆的极化激元的转变.

6.2 转角三层黑磷的双曲极化表面

α-MoO₃ 成功演示了天然二维原子晶体中支 持双曲声子极化激元,并且双层转角可以调控极化 激元从双曲向椭圆的拓扑转变,致使研究人员开始 寻找更多介电函数各向异性的天然二维原子晶体[^{71,86]}. 黑磷具有范德瓦耳斯层状结构,其二维原子晶体具 有很强的面内各向异性^[87–92],并且被预言有希望 支持双曲型等离激元和激子极化激元^[70,71].目前已 报道关于黑磷极化激元包括薄层、叠层及转角的研 究大多是基于理论和模拟的结果.



图 10 转角双层 α -MoO₃ 的声子极化激元的拓扑转变^[83] (a)转角双层 α -MoO₃ 示意图. 底层 α -MoO₃ 的 [100] 和 [001] 方向分 别定义为 x和 y 轴,转角 $\Delta \theta$ 定义为顶层 α -MoO₃ 相对于底层逆时针旋转角度; (b)—(e) 和 (j)—(m) 显示了真实空间近场光学 成像,反映了声子极化激元色散作为转角的函数的拓扑性质,频率为 916 cm⁻¹(图 (b)—(e) 和 986 cm⁻¹(图 (j)—(m)); (f)—(i) 和 (n)—(q) 对应计算的电场分布 z分量的实数部分, Re(E_z)

Fig. 10. Topological transition of phonon polaritons in the twisted bilayer α -MoO₃. ^[83] (a) Schematic diagram of the twisted bilayer α -MoO₃. The [100] and [001] directions of the bottom α -MoO₃ are defined as the x and y axes, respectively. The twist angle $\Delta\theta$ is defined as the counterclockwise rotation angle of the top layer α -MoO₃ relative to the bottom layer. (b)–(e) and (j)–(m) Near-field optical images reflecting the topological properties of the phonon polariton dispersion as a function of the twist angle at a frequency of 916 cm⁻¹ (Fig. (b)–(e)) and 986 cm⁻¹ (Fig. (j)–(m)); (f)–(i) and (n)–(q) corresponds to calculated real parts of z-components of the electric field distributions, Re(E_z).

Zheng 等^[93]用模拟的方法演示了三层黑磷通 过转角来调控其极化激元双曲线的形态.转角双层 双曲材料实现从开放 (双曲型)到闭合 (椭圆型)的 拓扑转变必须满足单层大于 45°的开放角的条件. 当开放角小于 45°时,无论转角如何,都不能实现 闭合拓扑.通过三层堆叠就可以使从开到闭的拓扑 转变条件降低到开放角大于 30°.例如,单片黑磷 双曲线在 1900 cm⁻¹处的开放角为 38.2°,在该频 率下,由于开放角小于 45°,开放到关闭的拓扑转 变无法实现,然而,通过引入第三层黑磷可以激活 这种拓扑转变^[93].多层堆叠可以在更多的频率范 围里灵活地控制色散,从而扩展了从开到关转换控 制的可用带宽.

7 转角石墨烯的手性等离极化激元

当物体的镜像并不等于其自身时,它就具有手 性. 手性材料在偏振光学、立体化学和自旋电子学 等领域有着重要应用. 扭转角为 θ 与- θ 的双层石 墨烯并不具有完全相同的结构,转角会引起整体反 演对称性的破缺,从而产生手性.转角双层石墨烯 布里渊区中 K和 K'谷处能带具有方向相反且非零 的 Berry 曲率, 当载流子处于该 (K或 K') 能带中 时会获得一个非经典的横向速度. 谷极化会产生非 零 Berry 通量,从而引起无磁场的手性等离激元激 发^[10,94]. 早在 2016 年, Song 等^[94] 预言了在间隙狄 拉克材料 (gapped Dirac materials) 中, 净 Berry 曲 率可导致手性等离激元模式. 2018年, Stauber 等^[95] 在理论上研究了转角双层石墨烯的等离激元模式 以及与纵向磁矩相关的手性特征. 2020年, Lin 等^[96] 在考虑了转角双层石墨烯层间量子耦合条件下,求 解了其手性等离激元的全麦克斯韦方程的一般 解,发现转角双层石墨烯可以等效为一个同时具有 手性、磁学、电学表面电导率的手性超表面.此后, Stauber 等^[97]和 Margetis 等^[98]也分别对转角双 层石墨烯的手性等离激元进行研究,结果表明转角 双层石墨烯的手性等离激元可以通过表观纵向磁 矩来反映, 且与远场圆偏振光相比, 等离激元可增 强其近场手性.

在实验方面, Kim 等^[99] 将生长的单层石墨烯 单晶薄膜以扭转角 θ 堆叠制备手性转角双层石墨 烯, 并首次通过圆二色谱表征其手性特征, 获得了 较高的椭圆度值 (6.5(°)/μm). Huang 等^[10] 在具有 莫尔纹超晶格的转角双层石墨烯中,采用无磁场的 圆极化红外光谱观察到了手性等离激元模式.在这 项研究中,通过构建螺旋状石墨烯等离激元谐振器 以及光谱特征峰比对的策略,观测到了转角双层石 墨烯中的手性等离激元对应的特征分裂吸收峰,以 及手性等离激元对光强度和电子填充的依赖性.手 性等离激元模式展示了小角度下转角双层石墨烯 中一种新的量子光学特性.

8 总结与展望

本文从扫描近场光学显微技术、叠层/转角二 维原子晶体样品的制备、以及各种光学结构和极化 激元性质等方面介绍了极化激元纳米光子学领域 的重要进展.这些研究进展为二维光电子学的发展 带来新的可能,同时为未来高性能纳米光子器件的 研制提供基础和丰富的材料储备.

石墨烯是研究二维等离激元和用于调控叠层 异质材料极化激元的重要材料,也是本文重点介绍 的材料. 石墨烯具有很高的等离激元波长压缩比, 是传统金属的数十倍,这使得石墨烯具有制备纳米 尺度光子器件的巨大潜力,如纳米光波导、全光逻 辑器件等.转角石墨烯结构中出现的莫尔超晶格和 周期性孤子网络图案,有望成为构筑无光刻二维等 离激元光子晶体的重要手段;在三层石墨烯中, ABA 和 ABC 堆叠的结构可以组成金属-半导体 面内异质结,且异质界面极易操控,可为纳米光电 子器件的发展提供支持. 另一方面, 石墨烯具有非 常高的载流子迁移率和远低于金属的载流子浓度, 使得其等离激元可以实现从近红外到太赫兹波段 极宽频段的调控. 在石墨烯/α-MoO₃异质结构中, 石墨烯可控的费米能,更易于调控其极化激元的拓 扑转变. 除此之外, 转角石墨烯手性等离激元、转 角 α-MoO₃ 的双曲极化激元的拓扑转变等奇特 物理特性也为微纳光电器件设计带来了新的机遇. 比如,利用手性特性制备无磁场的法拉第旋转器、 单向波导等新型光子器件,或利用超表面特性开展 变换光学理论研究以及制作光学隐身衣、超透镜等 装置.

除了本文涉及的石墨烯、hBN、α-MoO₃、黑磷 外,对于其他二维材料,如过渡金属硫族化合物等, 在不同堆叠/转角下也有望观测到新的极化激元特 性.例如,过渡金属硫族化合物异质结中存在莫尔 激子以及维格纳晶体等行为^[100-102],在其中可能涌 现出莫尔激子极化激元;在魔角石墨烯中发现了超 导现象^[103-106],可能存在库珀对极化激元;对于磁 性二维材料,可存在磁振子极化激元等.这些材料 通过不同的堆叠次序以及不同转角的组合,有望产 生更丰富的极化激元新模式及耦合行为,并涌现出 新的光电现象.总之,转角/叠层二维原子晶体作 为一类支持极化激元的天然光子晶体,为纳米光子 学领域研究提供了新的平台,并将继续成为未来材 料学与物理学最前沿的研究热点.

参考文献

- Basov D N, Fogler M M, Garcia de Abajo F J 2016 Science 354 aag1192
- [2] Fei Z, Rodin A S, Andreev G O, Bao W, McLeod A S, Wagner M, Zhang L M, Zhao Z, Thiemens M, Dominguez G, Fogler M M, Castro Neto A H, Lau C N, Keilmann F, Basov D N 2012 *Nature* 487 82
- [3] Shi Z, Jin C, Yang W, Ju L, Horng J, Lu X, Bechtel H A, Martin M C, Fu D, Wu J, Watanabe K, Taniguchi T, Zhang Y, Bai X, Wang E, Zhang G, Wang F 2014 Nat. Phys. 10 743
- [4] Chen G R, Sharpe A L, Gallagher P, Rosen I T, Fox E J, Jiang L L, Lyu B S, Li H Y, Watanabe K, Taniguchi T, Jung J, Shi Z W, Goldhaber-Gordon D, Zhang Y B, Wang F 2019 Nature 572 215
- [5] Fei Z, Rodin A S, Gannett W, Dai S, Regan W, Wagner M, Liu M K, McLeod A S, Dominguez G, Thiemens M, Castro Neto A H, Keilmann F, Zettl A, Hillenbrand R, Fogler M M, Basov D N 2013 Nat. Nanotechnol. 8 821
- [6] Dai S, Fei Z, Ma Q, Rodin A S, Wagner M, McLeod A S, Liu M K, Gannett W, Regan W, Watanabe K, Taniguchi T, Thiemens M, Dominguez G, Castro Neto A H, Zettl A, Keilmann F, Jarillo-Herrero P, Fogler M M, Basov D N 2014 Science 343 1125
- [7] Luan Y L, Zobeiri H, Wang X W, Sutter E, Sutter P, Fei Z 2022 Nano Lett. 22 1497
- [8] Hu F, Luan Y, Scott M E, Yan J, Mandrus D G, Xu X, Fei Z 2017 Nat. Photonics 11 356
- [9] Li N, Guo X, Yang X, Qi R, Qiao T, Li Y, Shi R, Li Y, Liu K, Xu Z, Liu L, Garcia de Abajo F J, Dai Q, Wang E G, Gao P 2021 Nat. Mater. 20 43
- [10] Huang T, Tu X, Shen C, Zheng B, Wang J, Wang H, Khaliji K, Park S H, Liu Z, Yang T, Zhang Z, Shao L, Li X, Low T, Shi Y, Wang X 2022 *Nature* 605 63
- [11] Wirth K G, Linnenbank H, Steinle T, Banszerus L, Icking E, Stampfer C, Giessen H, Taubner T 2021 ACS Photonics 8 418
- [12] Wang S, Zhao S, Shi Z, Wu F, Zhao Z, Jiang L, Watanabe K, Taniguchi T, Zettl A, Zhou C, Wang F 2020 Nat. Mater. 19 986
- [13] Shi Z, Hong X, Bechtel H A, Zeng B, Martin M C, Watanabe K, Taniguchi T, Shen Y-R, Wang F 2015 Nat. Photonics 9 515
- [14] Hillenbrand R, Knoll B, Keilmann F 2001 J. Microsc. 202 77
- [15] Taubner T, Hillenbrand R, Keilmann F 2003 J. Microsc. 210

311

- [16] Chen J, Badioli M, Alonso-Gonzalez P, Thongrattanasiri S, Huth F, Osmond J, Spasenovic M, Centeno A, Pesquera A, Godignon P, Elorza A Z, Camara N, Garcia de Abajo F J, Hillenbrand R, Koppens F H 2012 Nature 487 77
- [17] Kim K, Yankowitz M, Fallahazad B, Kang S, Movva H C, Huang S, Larentis S, Corbet C M, Taniguchi T, Watanabe K, Banerjee S K, LeRoy B J, Tutuc E 2016 Nano Lett. 16 1989
- [18] Wang B, Huang M, Kim N Y, Cunning B V, Huang Y, Qu D S, Chen X J, Jin S, Biswal M, Zhang X, Lee S H, Lim H, Yoo W J, Lee Z, Ruoff R S 2017 Nano Lett. 17 1467
- [19] Liu C, Li Z, Qiao R, Wang Q, Zhang Z, Liu F, Zhou Z, Shang N, Fang H, Wang M, Liu Z, Feng Z, Cheng Y, Wu H, Gong D, Liu S, Zhang Z, Zou D, Fu Y, He J, Hong H, Wu M, Gao P, Tan P H, Wang X, Yu D, Wang E, Wang Z J, Liu K 2022 Nat. Mater. 21 1263
- [20] Ni Z, Liu L, Wang Y, Zheng Z, Li L J, Yu T, Shen Z 2009 *Phys. Revi. B* 80 125404
- [21] Wakafuji Y, Moriya R, Masubuchi S, Watanabe K, Taniguchi T, Machida T 2020 Nano Lett. 20 2486
- [22] Chen H, Zhang X L, Zhang Y Y, Wang D F, Bao D L, Que Y D, Xiao W D, Du S X, Ouyang M, Pantelides S T, Gao H J 2019 Science 365 1036
- [23] Yang Y, Li J, Yin J, Xu S, Mullan C, Taniguchi T, Watanabe K, Geim A K, Novoselov K S, Mishchenko A 2020 Sci. Adv. 6 eabd3655
- [24] Hu C, Wu T, Huang X, Dong Y, Chen J, Zhang Z, Lyu B, Ma S, Watanabe K, Taniguchi T, Xie G, Li X, Liang Q, Shi Z 2022 Sci. Rep. 12 204
- [25] Song Y, Mandelli D, Hod O, Urbakh M, Ma M, Zheng Q 2018 Nat. Mater. 17 894
- [26] Liao M, Nicolini P, Du L, Yuan J, Wang S, Yu H, Tang J, Cheng P, Watanabe K, Taniguchi T, Gu L, Claerbout V E P, Silva A, Kramer D, Polcar T, Yang R, Shi D, Zhang G 2022 Nat. Mater. 21 47
- [27] Duan J, Chen R, Cheng Y, Yang T, Zhai F, Dai Q, Chen J 2018 Adv. Mater. **30** e1800367
- [28] Chen J, Nesterov M L, Nikitin A Y, Thongrattanasiri S, Alonso-Gonzalez P, Slipchenko T M, Speck F, Ostler M, Seyller T, Crassee I, Koppens F H, Martin-Moreno L, Garcia de Abajo F J, Kuzmenko A B, Hillenbrand R 2013 Nano Lett. 13 6210
- [29] Alden J S, Tsen A W, Huang P Y, Hovden R, Brown L, Park J, Muller D A, McEuen P L 2013 Proc. Natl. Acad. Sci. U S A 110 11256
- [30] Butz B, Dolle C, Niekiel F, Weber K, Waldmann D, Weber H B, Meyer B, Spiecker E 2014 Nature 505 533
- [31] Lin J, Fang W, Zhou W, Lupini A R, Idrobo J C, Kong J, Pennycook S J, Pantelides S T 2013 Nano Lett. 13 3262
- [32] Martin I, Blanter Y M, Morpurgo A F 2008 Phys. Rev. Lett. 100 036804
- [33] Zhang F, MacDonald A H, Mele E J 2013 Proc. Natl. Acad. Sci. U S A 110 10546
- [34] Jiang B Y, Ni G X, Addison Z, Shi J K, Liu X, Zhao S Y F, Kim P, Mele E J, Basov D N, Fogler M M 2017 Nano Lett. 17 7080
- [35] Ju L, Shi Z, Nair N, Lv Y, Jin C, Velasco J, Jr., Ojeda-Aristizabal C, Bechtel H A, Martin M C, Zettl A, Analytis J, Wang F 2015 *Nature* 520 650
- [36] Jiang L, Shi Z, Zeng B, Wang S, Kang J H, Joshi T, Jin C, Ju L, Kim J, Lyu T, Shen Y R, Crommie M, Gao H J, Wang F 2016 Nat. Mater. 15 840

- [37] Aoki M, Amawashi H 2007 Solid State Commun. 142 123
- [38] Guinea F, Castro Neto A H, Peres N M R 2006 Phys. Rev. B 73 245426
- [39] Avetisyan A A, Partoens B, Peeters F M 2009 *Phys. Rev. B* 80 195401
- [40] Latil S, Henrard L 2006 Phys. Rev. Lett. 97 036803
- [41] Otani M, Koshino M, Takagi Y, Okada S 2010 Phys. Rev. B 81 161403(R)
- [42] Koshino M 2010 Phys. Rev. B 81 125304
- [43] Warner J H, Mukai M, Kirkland A I 2012 ACS $Nano\ 6\ 5680$
- [44] Lui C H, Li Z, Chen Z, Klimov P V, Brus L E, Heinz T F 2011 Nano Lett. 11 164
- [45] Lui C H, Li Z, Mak K F, Cappelluti E, Heinz T F 2011 Nat. Phys. 7 944
- [46] Bao W, Jing L, Velasco J, Lee Y, Liu G, Tran D, Standley B, Aykol M, Cronin S B, Smirnov D, Koshino M, McCann E, Bockrath M, Lau C N 2011 Nat. Phys. 7 948
- [47] Zou K, Zhang F, Clapp C, MacDonald A H, Zhu J 2013 Nano Lett. 13 369
- [48] Zhang J, Han J, Peng G, Yang X, Yuan X, Li Y, Chen J, Xu W, Liu K, Zhu Z, Cao W, Han Z, Dai J, Zhu M, Qin S, Novoselov K S 2020 Light Sci. Appl. 9 174
- [49] Jiang L, Wang S, Shi Z, Jin C, Utama M I B, Zhao S, Shen Y R, Gao H J, Zhang G, Wang F 2018 Nat. Nanotechnol. 13 204
- [50] Sunku S S, Ni G X, Jiang B Y, Yoo H, Sternbach A, McLeod A S, Stauber T, Xiong L, Taniguchi T, Watanabe K, Kim P, Fogler M M, Basov D N 2018 Science 362 1153
- [51] Choi Y, Kemmer J, Peng Y, Thomson A, Arora H, Polski R, Zhang Y, Ren H, Alicea J, Refael G, von Oppen F, Watanabe K, Taniguchi T, Nadj-Perge S 2019 Nat. Phys. 15 1174
- [52] Rosenberger M R, Chuang H J, Phillips M, Oleshko V P, McCreary K M, Sivaram S V, Hellberg C S, Jonker B T 2020 ACS Nano 14 4550
- [53] Luo Y, Engelke R, Mattheakis M, Tamagnone M, Carr S, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Kim P, Wilson W L 2020 Nat. Commun. 11 4209
- [54] Hesp N C H, Torre I, Barcons-Ruiz D, Herzig Sheinfux H, Watanabe K, Taniguchi T, Krishna Kumar R, Koppens F H L 2021 Nat. Commun. 12 1640
- [55] Sunku S S, Halbertal D, Stauber T, Chen S, McLeod A S, Rikhter A, Berkowitz M E, Lo C F B, Gonzalez-Acevedo D E, Hone J C, Dean C R, Fogler M M, Basov D N 2021 Nat. Commun. 12 1641
- [56] Hesp N C H, Torre I, Rodan-Legrain D, Novelli P, Cao Y, Carr S, Fang S, Stepanov P, Barcons-Ruiz D, Herzig Sheinfux H, Watanabe K, Taniguchi T, Efetov D K, Kaxiras E, Jarillo-Herrero P, Polini M, Koppens F H L 2021 Nat. Phys. 17 1162
- [57] Hu F, Das S R, Luan Y, Chung T F, Chen Y P, Fei Z 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 247402
- [58] Westerhout T, Katsnelson M I, Rösner M 2021 2 D Materials 9 014004
- [59] Ni G X, Wang H, Jiang B Y, Chen L X, Du Y, Sun Z Y, Goldflam M D, Frenzel A J, Xie X M, Fogler M M, Basov D N 2019 Nat. Commun. 10 4360
- [60] Moore S L, Ciccarino C J, Halbertal D, McGilly L J, Finney N R, Yao K, Shao Y, Ni G, Sternbach A, Telford E J, Kim B S, Rossi S E, Watanabe K, Taniguchi T, Pasupathy A N, Dean C R, Hone J, Schuck P J, Narang P, Basov D N 2021 *Nat. Commun.* **12** 5741
- [61] McGilly L J, Kerelsky A, Finney N R, Shapovalov K, Shih E

M, Ghiotto A, Zeng Y, Moore S L, Wu W, Bai Y, Watanabe K, Taniguchi T, Stengel M, Zhou L, Hone J, Zhu X, Basov D N, Dean C, Dreyer C E, Pasupathy A N 2020 *Nat. Nanotechnol.* **15** 580

- [62] Vizner Stern M, Waschitz Y, Cao W, Nevo I, Watanabe K, Taniguchi T, Sela E, Urbakh M, Hod O, Ben Shalom M 2021 Science 372 1462
- [63] Dean C R, Wang L, Maher P, Forsythe C, Ghahari F, Gao Y, Katoch J, Ishigami M, Moon P, Koshino M, Taniguchi T, Watanabe K, Shepard K L, Hone J, Kim P 2013 Nature 497 598
- [64] Xue J, Sanchez-Yamagishi J, Bulmash D, Jacquod P, Deshpande A, Watanabe K, Taniguchi T, Jarillo-Herrero P, LeRoy B J 2011 Nat. Mater. 10 282
- [65] Huang P, Riccardi E, Messelot S, Graef H, Valmorra F, Tignon J, Taniguchi T, Watanabe K, Dhillon S, Placais B, Ferreira R, Mangeney J 2020 Nat. Commun. 11 863
- [66] Chen Z G, Shi Z, Yang W, Lu X, Lai Y, Yan H, Wang F, Zhang G, Li Z 2014 Nat. Commun. 5 4461
- [67] Gorbachev R V, Song J C, Yu G L, Kretinin A V, Withers F, Cao Y, Mishchenko A, Grigorieva I V, Novoselov K S, Levitov L S, Geim A K 2014 Science 346 448
- [68] Ni G X, Wang H, Wu J S, Fei Z, Goldflam M D, Keilmann F, Ozyilmaz B, Castro Neto A H, Xie X M, Fogler M M, Basov D N 2015 *Nat. Mater.* 14 1217
- [69] Tang S, Wang H, Zhang Y, Li A, Xie H, Liu X, Liu L, Li T, Huang F, Xie X, Jiang M 2013 Sci. Rep. 3 2666
- [70] Zheng Z, Xu N, Oscurato S L, Tamagnone M, Sun F, Jiang Y, Ke Y, Chen J, Huang W, Wilson W L, Ambrosio A, Deng S, Chen H 2019 *Sci. Adv.* 5 eaav8690
- [71] Ma W, Alonso-Gonzalez P, Li S, Nikitin A Y, Yuan J, Martin-Sanchez J, Taboada-Gutierrez J, Amenabar I, Li P, Velez S, Tollan C, Dai Z, Zhang Y, Sriram S, Kalantar-Zadeh K, Lee S T, Hillenbrand R, Bao Q 2018 Nature 562 557
- [72] Taboada-Gutierrez J, Alvarez-Perez G, Duan J, Ma W, Crowley K, Prieto I, Bylinkin A, Autore M, Volkova H, Kimura K, Kimura T, Berger M H, Li S, Bao Q, Gao X P A, Errea I, Nikitin A Y, Hillenbrand R, Martin-Sanchez J, Alonso-Gonzalez P 2020 Nat. Mater. 19 964
- [73] Ni G, McLeod A S, Sun Z, Matson J R, Lo C F B, Rhodes D A, Ruta F L, Moore S L, Vitalone R A, Cusco R, Artus L, Xiong L, Dean C R, Hone J C, Millis A J, Fogler M M, Edgar J H, Caldwell J D, Basov D N 2021 Nano Lett. 21 5767
- [74] Yoxall E, Schnell M, Nikitin A Y, Txoperena O, Woessner A, Lundeberg M B, Casanova F, Hueso L E, Koppens F H L, Hillenbrand R 2015 *Nat. Photonics* 9 674
- [75] Wang C, Huang S, Xing Q, Xie Y, Song C, Wang F, Yan H 2020 Nat. Commun. 11 1158
- [76] Sternbach A J, Chae S H, Latini S, Rikhter A A, Shao Y, Li B, Rhodes D, Kim B, Schuck P J, Xu X, Zhu X Y, Averitt R D, Hone J, Fogler M M, Rubio A, Basov D N 2021 *Science* 371 617
- [77] van Veen E, Nemilentsau A, Kumar A, Roldán R, Katsnelson M I, Low T, Yuan S 2019 *Phys. Rev. Appl.* 12 014011
- [78] Wang F, Wang C, Chaves A, Song C, Zhang G, Huang S, Lei Y, Xing Q, Mu L, Xie Y, Yan H 2021 Nat Commun 12 5628
- [79] Caldwell J D, Kretinin A V, Chen Y, Giannini V, Fogler M M, Francescato Y, Ellis C T, Tischler J G, Woods C R, Giles A J, Hong M, Watanabe K, Taniguchi T, Maier S A,

Novoselov K S 2014 Nat. Commun. 5 5221

- [80] Hu G, Krasnok A, Mazor Y, Qiu C W, Alu A 2020 Nano Lett. 20 3217
- [81] Hu G, Ou Q, Si G, Wu Y, Wu J, Dai Z, Krasnok A, Mazor Y, Zhang Q, Bao Q, Qiu C W, Alu A 2020 Nature 582 209
- [82] Chen M, Lin X, Dinh T H, Zheng Z, Shen J, Ma Q, Chen H, Jarillo-Herrero P, Dai S 2020 Nat. Mater. 19 1307
- [83] Zheng Z, Sun F, Huang W, Jiang J, Zhan R, Ke Y, Chen H, Deng S 2020 Nano Lett 20 5301
- [84] Zeng Y, Ou Q, Liu L, Zheng C, Wang Z, Gong Y, Liang X, Zhang Y, Hu G, Yang Z, Qiu C W, Bao Q, Chen H, Dai Z 2022 Nano Lett. 22 4260
- [85] Hu H, Chen N, Teng H, Yu R, Qu Y, Sun J, Xue M, Hu D, Wu B, Li C, Chen J, Liu M, Sun Z, Liu Y, Li P, Fan S, Garcia de Abajo F J, Dai Q 2022 Nat. Nanotechnol. 17 940
- [86] Mooshammer F, Chae S, Zhang S, Shao Y, Qiu S, Rajendran A, Sternbach A J, Rizzo D J, Zhu X, Schuck P J, Hone J C, Basov D N 2022 ACS Photonics 9 443
- [87] Low T, Rodin A S, Carvalho A, Jiang Y, Wang H, Xia F, Castro Neto A H 2014 Phys. Rev. B 90 075434
- [88] Rodin A S, Carvalho A, Castro Neto A H 2014 Phys. Rev. Lett. 112 176801
- [89] Low T, Roldan R, Wang H, Xia F, Avouris P, Moreno L M, Guinea F 2014 Phys. Rev. Lett. 113 106802
- [90] Liu Z, Aydin K 2016 Nano Lett. 16 3457
- [91] Correas-Serrano D, Gomez-Diaz J S, Melcon A A, Alù A 2016 J. Opt. 18 104006
- [92] Xia S X, Zhai X, Wang L L, Wen S C 2019 Opt. Lett. 45 93
- [93] Zheng C, Hu G, Liu X, Kong X, Wang L, Qiu C W 2022 ACS Nano 16 13241
- [94] Song J C, Rudner M S 2016 Proc. Natl. Acad. Sci. U S A 113 4658
- [95] Stauber T, Low T, Gomez-Santos G 2018 Phys. Rev. Lett.

120 046801

- [96] Lin X, Liu Z, Stauber T, Gomez-Santos G, Gao F, Chen H, Zhang B, Low T 2020 Phys. Rev. Lett. 125 077401
- [97] Stauber T, Low T, Gomez-Santos G 2020 Nano Lett. 20 8711
- [98] Margetis D, Stauber T 2021 Phys. Rev. B 104 115422
- [99] Kim C J, Sanchez-Castillo A, Ziegler Z, Ogawa Y, Noguez C, Park J 2016 Nat. Nanotechnol. 11 520
- [100] Zhang Z, Regan E C, Wang D, Zhao W, Wang S, Sayyad M, Yumigeta K, Watanabe K, Taniguchi T, Tongay S, Crommie M, Zettl A, Zaletel M P, Wang F 2022 Nat. Phys. 18 1214
- [101] Naik M H, Regan E C, Zhang Z, Chan Y H, Li Z, Wang D, Yoon Y, Ong C S, Zhao W, Zhao S, Utama M I B, Gao B, Wei X, Sayyad M, Yumigeta K, Watanabe K, Taniguchi T, Tongay S, da Jornada F H, Wang F, Louie S G 2022 Nature 609 52
- [102] Alexeev E M, Ruiz-Tijerina D A, Danovich M, Hamer M J, Terry D J, Nayak P K, Ahn S, Pak S, Lee J, Sohn J I, Molas M R, Koperski M, Watanabe K, Taniguchi T, Novoselov K S, Gorbachev R V, Shin H S, Fal'ko V I, Tartakovskii A I 2019 Nature 567 81
- [103] Yankowitz M, Chen S, Polshyn H, Zhang Y, Watanabe K, Taniguchi T, Graf D, Young A F, Dean C R 2019 Science 363 1059
- [104] Oh M, Nuckolls K P, Wong D, Lee R L, Liu X, Watanabe K, Taniguchi T, Yazdani A 2021 Nature 600 240
- [105] Cao Y, Fatemi V, Fang S, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Jarillo-Herrero P 2018 Nature 556 43
- [106] Cao Y, Fatemi V, Demir A, Fang S, Tomarken S L, Luo J Y, Sanchez-Yamagishi J D, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Ashoori R C, Jarillo-Herrero P 2018 Nature 556 80

SPECIAL TOPIC—Two dimensional twisted moiré superlattice

Near-field optical characterization of atomic structures and polaritons in twisted two-dimensional materials^{*}

Xu Kun-Qi[†] Hu Cheng Shen Pei-Yue Ma Sai-Qun Zhou Xian-Liang Liang Qi Shi Zhi-Wen[‡]

(Key Laboratory of Artificial Structures and Quantum Control (Ministry of Education), School of Physics and Astronomy, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

(Received 10 November 2022; revised manuscript received 7 December 2022)

Abstract

Polariton is a quasiparticle generated from strong interaction between a photon and an electric or magnetic dipole-carrying excitation. These polaritons can confine light into a small space that is beyond the diffraction limit of light, thus have greatly advanced the development of nano photonics, nonlinear optics, quantum optics and other related research. Van der Waals two-dimensional (2D) crystals provide an ideal platform for studying nano-polaritons due to reduced material dimensionality. In particular, stacking and twisting offer additional degree of freedom for manipulating polaritons that are not available in a single-layer material. In this paper, we review the near-field optical characterizations of various structures and polaritonic properties of stacked/twisted 2D crystals reported in recent years, including domain structures of stacked few-layer graphene, moiré superlattice structures of twisted 2D crystals, twisted topological polaritons, and twisted chiral plasmons. We also propose several exciting directions for future study of polaritons in stacked/twisted 2D crystals.

Keywords: twisted two-dimensional crystals, polaritons, moiré superlattice, scanning near-field optical microscopy

PACS: 71.36.+c, 07.79.Fc

DOI: 10.7498/aps.72.20222145

^{*} Project supported by the Open Research Fund of Songshan Lake Materials Laboratory, China (Grant No. 2021SLABFK07), the National Key Research and Development Program, China (Grant No. 2021YFA1202902), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12074244), and the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2022M712087).

[†] Corresponding author. E-mail: xukunqi@sjtu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: zwshi@sjtu.edu.cn





Institute of Physics, CAS

叠层/转角二维原子晶体结构与极化激元的近场光学表征

徐琨淇 胡成 沈沛约 马赛群 周先亮 梁齐 史志文

Near-field optical characterization of atomic structures and polaritons in twisted two-dimensional materials Xu Kun-Qi Hu Cheng Shen Pei-Yue Ma Sai-Qun Zhou Xian-Liang Liang Qi Shi Zhi-Wen 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 72, 027102 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20222145 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.72.20222145 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

二维极化激元学近场研究进展

Recent progress of near-field studies of two-dimensional polaritonics 物理学报. 2019, 68(11): 110701 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190341

低维材料极化激元及其耦合特性

Polaritons in low-dimensional materials and their coupling characteristics 物理学报. 2022, 71(12): 127104 https://doi.org/10.7498/aps.71.20220272

转角二维量子材料中平带相关的新奇电子态物性

Physical properties of novel electronic states related to flat band in twisted two-dimensional quantum materials 物理学报. 2022, 71(12): 127202 https://doi.org/10.7498/aps.71.20220064

石墨烯莫尔超晶格体系的拓扑性质及光学研究进展

Topological properties of graphene moir é superlattice systems and recent optical studies 物理学报. 2019, 68(22): 220303 https://doi.org/10.7498/aps.68.20191317

石墨烯莫尔超晶格的晶格弛豫与衬底效应

Lattice relaxation and substrate effects of graphene moir é superlattice 物理学报. 2022, 71(18): 187302 https://doi.org/10.7498/aps.71.20220872

二维范德瓦耳斯半导体莫尔超晶格实验研究进展

Recent experimental research progress of two-dimensional van der Waals semiconductor moir é superlattices 物理学报. 2022, 71(12): 127309 https://doi.org/10.7498/aps.71.20220347