

# 二维材料WTe<sub>2</sub>薄膜中的天然双曲等离激元

王冲 晏湖根<sup>†</sup>

(复旦大学物理系 上海 200438)

2020-04-09收到

<sup>†</sup> email: hgyan@fudan.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20200507

当光照射在金属表面时,在动量和能量匹配的条件下,电磁波会与材料中自由电子相互作用形成在金属-介质表面传播的电子集体振荡模式,即表面等离子体极化激元(以下简称等离激元)<sup>[1]</sup>。等离激元的两个特征尺寸:沿表面的传播波长和垂直于表面的隐式波延伸长度,都远小于真空中光的波长。这使得这种集体振荡模式具有极强的光场限制效应和极大的局域电磁场态密度,可以极大的增强光与物质的相互作用<sup>[2]</sup>。因此等离激元在亚波长光电子器件的集成和调控、自发辐射增强、热辐射调控、化学和生物传感等方面有重要的应用前景。

近年来,具有定向传播特性和超高态密度的双曲型等离激元受到人们的广泛关注<sup>[3, 4]</sup>。与传

统的各向同性贵金属表面不同,承载双曲型等离激元的材料表面在一个方向具有导电性而在与其垂直的另一个方向具有绝缘性。

$\frac{q_x^2}{\sigma_{yy}''} + \frac{q_y^2}{\sigma_{xx}''} =$

$2|q|\omega\left(\frac{\epsilon_0}{\sigma_{xx}''\sigma_{yy}''} - \frac{\mu_0}{4}\right)$ , 此式是薄膜材料等离激元的

色散公式<sup>[5]</sup>,假设是在低损耗介质中,因此只考虑电导率虚部( $\sigma = i\sigma''$ ), $\epsilon_0$ 和 $\mu_0$ 分别是真空中的介电常数和磁导率。对于各向同性或者普通各向异性金属表面( $\sigma_{xx}'' > 0, \sigma_{yy}'' > 0$ ),等离激元的等能线是封闭的圆或者椭圆(图1(a)蓝色色散曲线)。但是当两个方向的电导率异号时( $\sigma_{xx}'' > 0, \sigma_{yy}'' < 0$ ),材料所承载的等离激元色散会变成双曲型(图1(a)红色色散曲线)。这时所承载的等离激元理论上可以具有无限大的动量,并且具有相同的群速度方向。这使得双曲型等离激元具有定向传播特性,并且相比于椭圆型色散等离激元有更大的光场限制能力和更高的态密度,在纳米尺度成像、负折射率和自发辐射增强等方面有广泛的应用前景<sup>[3]</sup>。

以往人们通过在贵金属上制作人工微结构来得到双曲超材料或者超表面的方法来实现双曲等离激元器件<sup>[3, 4]</sup>。但超结构的制作一方面需要非常复杂的微纳加工工艺,另一方面由于结构周期不能太小而导致等离激元动量上限不能很大,制约了双曲等离激元的光场限制能力和态密度。因此能否找到天然承载双曲等离激元的材料成为了人们的研究热点<sup>[6]</sup>。最近,有理论预言在各向异性二维材料中,例如黑磷,通过各向异性的带内和带间吸收可以实现天然双曲等离激元<sup>[5, 6]</sup>。但实验上始终没有得到验证。

作为另一种各向异性二维材料<sup>[7]</sup>,WTe<sub>2</sub>因其第二类外尔半金属性质而被人们广泛研究<sup>[8]</sup>。事实上,WTe<sub>2</sub>同样适合等离激元的研究和应用,例如它具有低温下超高的电子迁移率<sup>[9]</sup>和可调控的

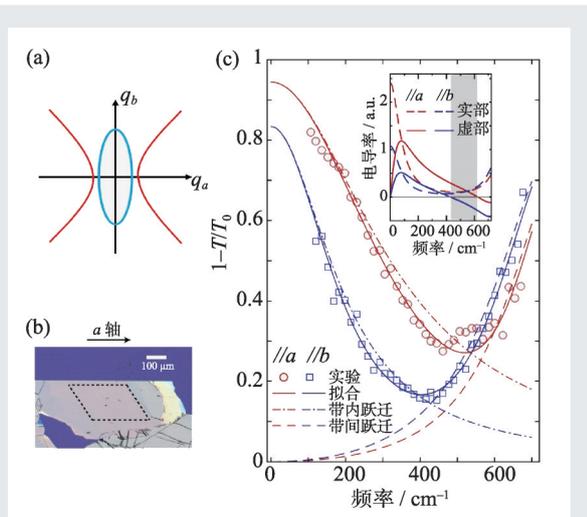


图1 WTe<sub>2</sub>薄膜的各向异性吸收光谱 (a)椭圆型(蓝线)和双曲型(红线)等离激元等能线色散示意图,其中椭圆色散电导率为 $\sigma_{aa}'' > 0, \sigma_{bb}'' > 0$ ,而双曲型色散的电导率为 $\sigma_{aa}'' > 0, \sigma_{bb}'' < 0$ ; (b)机械剥离WTe<sub>2</sub>薄膜光学显微镜照片; (c)是图(b)中薄膜的各向异性吸收光谱(温度20 K,其中实线为拟合结果,点划线和虚线分别代表拟合中带内跃迁和带间跃迁部分的贡献),插图是吸收光谱拟合参数得到的各向异性电导率,阴影部分代表电导率虚部异号区间,即双曲等离激元存在的区域

载流子浓度等<sup>[10]</sup>。早期的体反射率实验发现WTe<sub>2</sub>在远红外波段存在介电常数异号(等同于电导率异号)的区间, 这为研究WTe<sub>2</sub>双曲等离激元指明了方向<sup>[11]</sup>。然而人们始终没有成功观测到WTe<sub>2</sub>薄膜的双曲等离激元模式。直到最近, 我们首次在实验上详细地研究了WTe<sub>2</sub>薄膜的等离激元性质。通过傅里叶变换红外光谱我们成功观测到了WTe<sub>2</sub>薄膜的等离激元共振吸收, 并且验证了其双曲型的等能线色散, 为WTe<sub>2</sub>存在双曲等离激元提供了确凿的实验证据<sup>[12]</sup>。

为了保留材料的各向异性, 我们选择机械剥离的方法来获得WTe<sub>2</sub>单晶薄膜(图1(b))。利用傅里叶变换红外光谱仪, 测量了低温下WTe<sub>2</sub>单晶薄膜各向异性的吸收光谱, 如图1(c)所示, 可以看出材料的带内吸收(intraband transition)和带间吸收(interband transition)同时具有各向异性。根据吸收谱得到的 $a$ 轴和 $b$ 轴的电导率(图1(c)中插图)在约400—600 cm<sup>-1</sup>区间是异号的, 印证了体材料的实验结果。

为了研究WTe<sub>2</sub>薄膜等离激元的各向异性性质, 我们在薄膜上制作了圆盘阵列(图2(a)中插图)。周期性的微纳结构提供了一个谐振腔, 补偿了等离激元和入射光之间的动量差, 让我们可以在远场光照下测量到来源于等离激元的吸收。如图2(a)所示, 我们在 $a$ 和 $b$ 方向都测量到了等离激元共振吸收峰, 并且峰位具有明显的各向异性。这种差别来源于有效质量在不同晶轴方向上的区别。通过图2(a)可以计算出 $b$ 和 $a$ 方向的有效质量比为2.05, 与体材料中得到的结果2.2基本一致。随后我们对各向异性等离激元模式随温度的变化关系进行了研究, 如图2(b)。从对各个温度下的

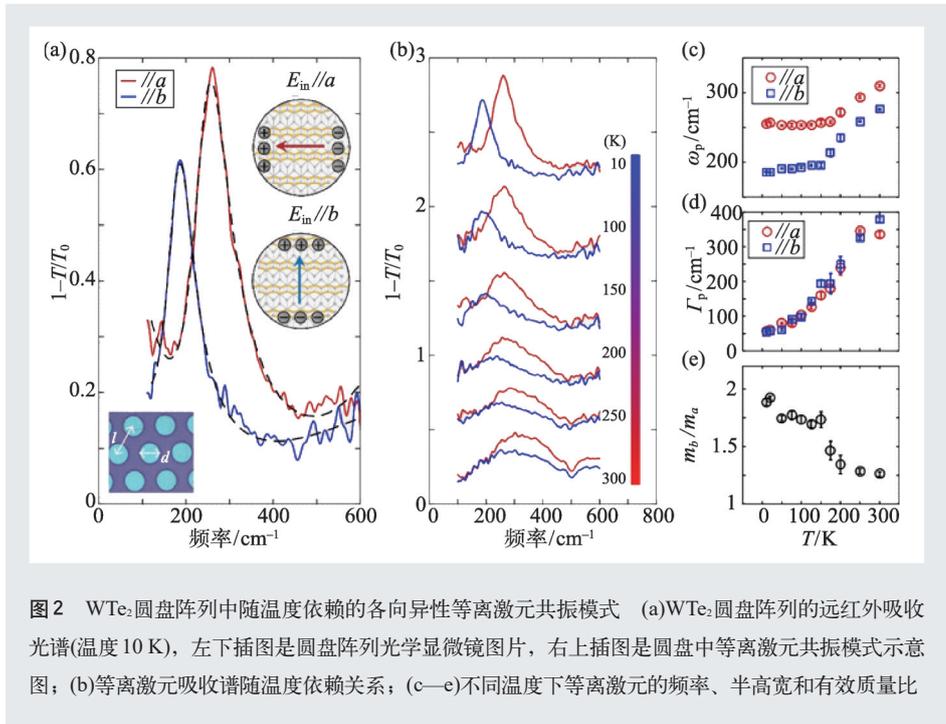


图2 WTe<sub>2</sub>圆盘阵列中随温度依赖的各向异性等离激元共振模式 (a)WTe<sub>2</sub>圆盘阵列的远红外吸收光谱(温度10 K), 左下插图是圆盘阵列光学显微镜图片, 右上插图是圆盘中等离激元共振模式示意图; (b)等离激元吸收谱随温度依赖关系; (c—e)不同温度下等离激元的频率、半高宽和有效质量比

吸收谱的拟合结果可以看出(图2(c)–(e)), 等离激元的峰位、峰宽和有效质量比都随着温度存在明显的变化, 这表明温度是调控等离激元的一种有效手段。值得注意的是, 沿着 $a$ 和 $b$ 两个方向的等离激元频率在150 K左右都有明显的拐点(图2(c))。而这个温度与之前实验报导的WTe<sub>2</sub>电子能带的Lifshitz transition温度(160 K)很接近<sup>[13]</sup>。这意味着等离激元频率在150 K处的异常行为可能和电子结构的拓扑相变有关。

为了验证双曲型等离激元的存在, 我们在相同厚度(100 nm)的WTe<sub>2</sub>薄膜上制作了不同尺寸的矩形阵列, 并测量了它们的等离激元吸收谱来获得等离激元的色散曲线。图3(a)总结了实验结果得到的等离激元色散关系。其中虚线代表了自由电子(不考虑带间跃迁)二维等离激元的典型色散关系( $\omega \propto \sqrt{q}$ )。在低频率时, WTe<sub>2</sub>薄膜的等离激元模式在 $a$ 和 $b$ 方向频率都遵循 $\sqrt{q}$ 关系, 这是因为低频下材料的电导率主要由带内跃迁来决定。但当频率逐渐升高时, 材料的电导率需要同时考虑带内跃迁和带间跃迁两个方面的贡献。如图3(a)所示, 在二者的相互作用下, 两个方向的等离激元色散都开始软化, 进而偏离了自由电子情况。随后, 我们通过能量损失函数(正比于介电常数倒数的虚

部)来拟合得到等离子元色散谱。图3(a)的彩色图展示了拟合结果,并且很好的解释了测量到的色散行为。由拟合结果得到的 $b$ 和 $a$ 方向的电导率虚部(图3(b))在 $423\text{ cm}^{-1}$ 和 $620\text{ cm}^{-1}$ 之间存在异号的区间,这与薄膜吸收谱确定的双曲型色散区间一致。如图3(a),随着波矢逐渐增大,等离子元频率在 $a$ 和 $b$ 方向逐渐趋近各自电导率虚部为零的能量(白虚线)。这意味着能量小于 $423\text{ cm}^{-1}$ 时, $a$ 和 $b$ 方向都可以承载等离子元模式,但是在约 $423\text{ cm}^{-1}$

到 $620\text{ cm}^{-1}$ 区间,不存在沿着 $b$ 方向的等离子元振荡模式。这与双曲型等离子元色散的拓扑性质一致。从图1(a)可以看到,椭圆型等能线与波矢的 $a$ 和 $b$ 轴都有交点,但是在双曲型色散下,等能线只和具有金属性电导率的 $a$ 轴有交点。对等离子元的强度随频率的依赖关系的研究可以进一步证明这一点。图3(c)可以看到 $a$ 和 $b$ 方向的等离子元强度在频率趋近 $620\text{ cm}^{-1}$ 和 $423\text{ cm}^{-1}$ 时逐渐减小到零,并且与理论计算得到的结果(虚线)一致。这

意味着在这个能量区间内不存在强度非零的 $b$ 方向的等离子元模式,进一步验证了双曲型等离子元的存在。

以上是从等离子元能量—波矢色散和强度—频率依赖关系来验证双曲型等离子元的存在。而验证双曲型等离子元表面的决定性证据是其动量空间等能线的色散关系,即双曲型等能线。为此我们制作了一系列与面内晶轴有一定倾角的条带阵列(图4(a)),由此可以测量到不同动量方向的等离子元共振模式。通过对每一个倾角下一系列不同宽度的条带阵列的等离子元模式进行测量,我们得到了等离子元在不同方向的能量和动量色散关系。随后把相同能量下的动量点总结起来得到了图4(b)的等能线色散图。图中实线是根据图3(a)的能量损失函数的拟合结果得到的对应能量下的等能线,与实验结果符合得很好。在图4(b)可以看到,在普通各向异性区间(能量小于 $423\text{ cm}^{-1}$ ),动量空间的等能线为椭圆型。但是当能量升高到双曲区间时(能量大于 $423\text{ cm}^{-1}$ ),等离子元的色散模式发生了拓扑相变,其等能线变成双曲型。这为双曲型等离子元的存在提供了最有力的证据。

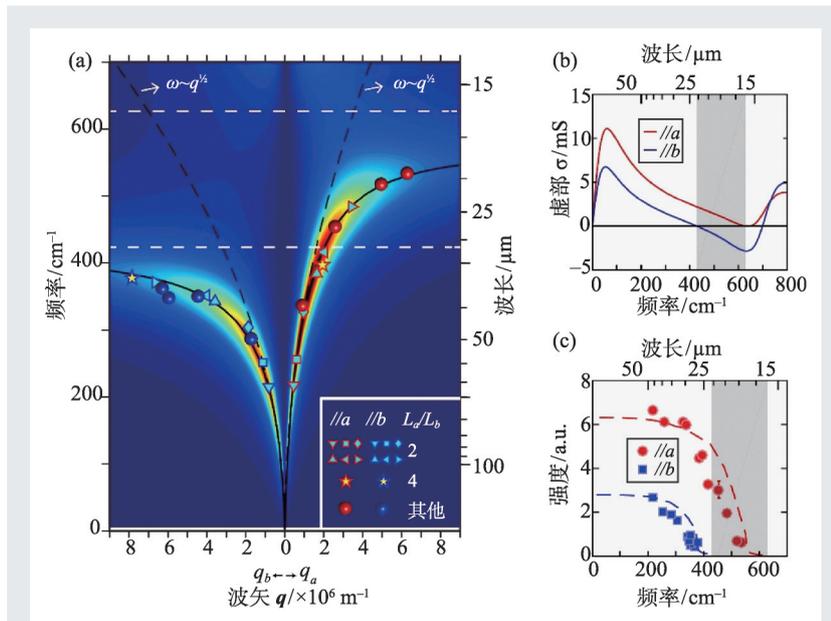


图3 WTe<sub>2</sub>各向异性等离子元色散 (a)由矩形阵列等离子元测量结果得到的WTe<sub>2</sub>沿着 $a$ 和 $b$ 两个方向的色散;(b)由图(a)中色散拟合结果得到的电导率虚部,阴影区域代表了承载双曲型等离子元区域;(c)WTe<sub>2</sub>等离子元共振模式强度随着频率的变化关系

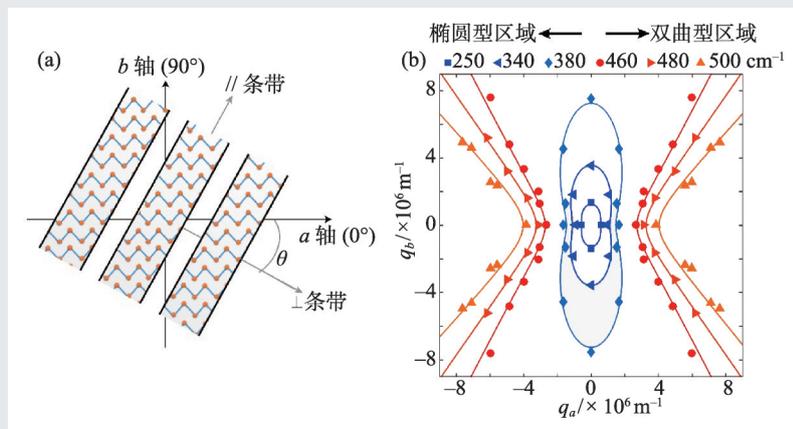


图4 WTe<sub>2</sub>等离子元的拓扑相变 (a)倾斜条带阵列的示意图;(b)不同频率下WTe<sub>2</sub>等离子元等能线色散

我们的工作首次在实验上验证了天然材料中二维双曲型等离激元的存在，为研究天然双曲表面上等离激元的传播和自发辐射增强等提供了一个理想的平台。另外，二维材料载流子浓度特有的电学调控能力可以为实现双曲型等离激元的调

控提供新的机遇。WTe<sub>2</sub>是众多具有奇异性质的层状拓扑半金属的一员，其等离激元的测量给其他层状拓扑材料等离激元的研究提供了重要的参考，相信更多新奇的等离激元性质将会在二维材料中被发现。

## 参考文献

- [1] Brongersma M L, Shalaev V M. *Science*, 2010, 328(5977):440
- [2] Basov D N, Fogler M M, García de Abajo F J. *Science*, 2016, 354(6309):aag1992
- [3] Huo P, Zhang S, Liang Y *et al.* *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 71(14): 1801616
- [4] Kildishev A V, Boltasseva A, Shalaev V M. *Science*, 2013, 339(6125):1232009
- [5] Nemilentsau A, Low T, Hanson G. *Phys. Rev. Lett.*, 2016, 116(6):066804
- [6] Wang C, Zhang G, Huang S *et al.* *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 8(5): 1900996
- [7] Zhao Y, Liu H, Yan J *et al.* *Phys. Rev. B*, 2015, 92(4):041104
- [8] Soluyanov A A, Gresch D, Wang Z *et al.* *Nature*, 2015, 527(7579):495
- [9] Wang L, Gutierrez-Lezama I, Barreteau C *et al.* *Nat. Commun.*, 2015, 6:8892
- [10] Wang Y, Liu E, Liu H *et al.* *Nat. Commun.*, 2016, 7: 13142
- [11] Frenzel A J, Homes C C, Gibson Q D *et al.* *Phys. Rev. B*, 2017, 95(24):245140
- [12] Wang C, Huang S, Xing Q *et al.* *Nat. Commun.*, 2020, 11(1):1158
- [13] Wu Y, Jo N H, Ochi M *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2015, 115(16): 166602

# 业界领先的量子计算模拟器+云平台

## Huawei Quantum Computing



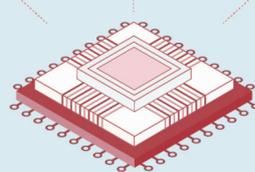


助力量子前沿技术开发

  
 量子电路模拟  
HiQ Circuit

  
 量子化学模拟  
HiQ Fermion

  
 量子脉冲模拟  
HiQ Pulse



更多模块将会  
持续上线和开源发布

构建万物互联的智能世界



华为HiQ官网  
<https://hiq.huaweicloud.com>