



声子极化激元的电子能量损失谱研究进展

何沛一^{1,2}, 李跃辉^{1,2}, 高鹏^{1,2*}

1. 北京大学物理学院, 量子材料科学研究中心, 北京 100871;

2. 北京大学物理学院, 电子显微镜实验室, 北京 100871

* 联系人, E-mail: p-gao@pku.edu.cn

2022-05-04 收稿, 2022-07-09 修回, 2022-07-13 接受, 2022-07-14 网络版发表

国家杰出青年科学基金(52125307)和国家自然科学基金(11974023)资助

摘要 声子极化激元是晶体中的光学支声子与电磁波耦合形成的元激发, 具有独特的中远红外介电响应、低损耗等特性, 在波导、超透镜、增强的能量感应与传输等方面展现了巨大的应用潜力, 因此近年来发展迅速. 声子极化激元的主要实验研究手段是扫描近场光学显微镜技术, 但由于缺乏合适的光源, 目前在远红外波段的研究严重受限. 此外, 光子与声子之间大的动量失配问题也限制了光学显微镜激发大动量的声子极化激元. 本文介绍了近年来扫描透射电子显微镜电子能量损失谱技术在研究声子极化激元方面的主要进展. 相比于近场光学方法, 电子能量损失谱具有大动量转移、宽频激发与探测、高空间分辨能力、高激发探测效率、多模式激发等优点, 并且能在自支撑样品上测量, 避免衬底影响. 因此, 基于此, 研究人员取得了一系列重要研究成果, 该方法已成为近场光学方法很好的补充. 本文简要总结以上研究进展, 并对下一步的研究前景进行了展望.

关键词 声子极化激元, 电子能量损失谱, 扫描透射电子显微镜, 扫描近场光学显微镜

光与物质相互作用在谱学、传感、量子信息处理和激光等方面起着重要作用, 一直是光学与凝聚态领域的研究热点. 为了便于描述与理解, 有各种复杂相互作用的凝聚态系统常被量子化为各种准粒子如等离子、声子、激子等组成的系统, 而光与物质的相互作用就可以表示成光子与各种准粒子的耦合^[1]. 图1(a)展示了不同准粒子与光子耦合形成的各种极化激元, 如等离子与光子耦合产生等离极化激元, 声子与光子的耦合产生声子极化激元(phonon polariton), 激子与光子耦合形成激子极化激元, 库珀对与光子耦合形成库珀对极化激元, 磁子与光子耦合形成磁子极化激元. 各类极化激元通常由于具有高波长压缩比、高的场局域性等特性而受到关注^[2].

Huang^[3,4](黄昆先生)在70多年前研究极性晶体的晶格光学振动模式时提出了声子极化激元的概念, 并

得到了声子极化激元的色散关系(图1(b)). 如今声子极化激元已经成为认知晶格振动的一个基本概念, 研究对象也从各向同性介电材料扩展到如图1(c)~(e)所示的各向异性介电材料^[5], 其中蕴含的各种新的物理特性也逐渐被揭示. 比如, 六方氮化硼(h-BN)为二维层状材料, 面内和面外呈各向异性, h-BN中的声子极化激元为双曲型, 实验中已得到其低至 $0.002c$ (c 为真空中光速)的群速度, 比金纳米线中等离激元的速度低了两个数量级^[6]; 而声子极化激元的寿命经过同位素纯化高达8 ps, 光学损耗大大降低^[7]. 最近, 研究人员发现了很多特殊的材料体系和结构, 其中存在丰富新奇的现象, 有着广阔的应用前景. 如图1(d)所示, Hu等人^[8]在转角双层 α - MoO_3 中通过控制转角的变化实现了声子极化激元动量空间等频率面从双曲型到椭圆型的拓扑转变, 进而调控声子极化激元的传播, 在拓扑变换角附近, 光学能

引用格式: 何沛一, 李跃辉, 高鹏. 声子极化激元的电子能量损失谱研究进展. 科学通报, 2023, 68: 18–31

He P Y, Li Y H, Gao P. Recent progress on phonon polaritons probed by electron energy loss spectroscopy (in Chinese). Chin Sci Bull, 2023, 68: 18–31, doi: 10.1360/TB-2022-0512

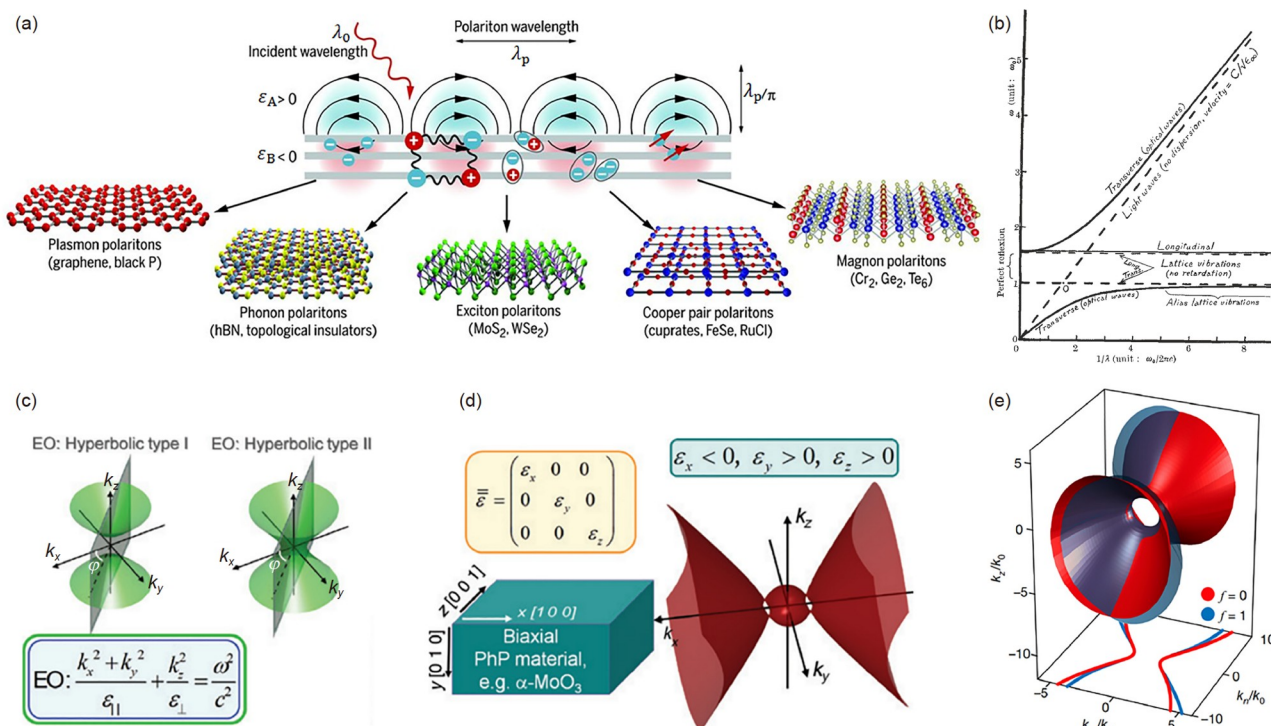


图 1 声子极化激元的主要研究进展. (a) 各类极化激元的形成^[2]; (b) 声子极化激元的色散曲线^[4]. 两条水平虚线分别代表纵光学支(LO)声子与横光学支(TO)声子, 倾斜直虚线代表在介质中高频极限下的光子色散, 两条实线为体声子极化激元色散. (c) 单轴材料中双曲型声子极化激元在波矢空间的等频率面. (d) 双轴材料中双曲型声子极化激元在波矢空间的等频率面^[5]. (e) β 相 Ga_2O_3 中双曲剪切极化子在波矢空间的等频率面. $f=0$ 时, 介电张量无非对角元, 退化为(d)中情况; $f=1$ 时, 介电张量增加了非对角元且非对角元含有虚部, 可以观察到剪切现象带来的对称性破坏^[10]

Figure 1 Main progress of phonon polaritons. (a) Formation of various polaritons^[2]. (b) Dispersion relation of phonon polaritons^[4]. The two horizontal dashed lines represent the longitudinal optical branch (LO) phonons and the transverse optical branch (TO) phonons, respectively, and the oblique straight dashed line represents the photon dispersion at the high-frequency limit in the medium. The two solid lines represent the bulk phonon polariton dispersion. (c) Isofrequency surface of hyperbolic phonon polaritons in wave vector space for uniaxial materials. (d) Isofrequency surface of hyperbolic phonon polaritons in wave vector space for biaxial materials^[5]. (e) Isofrequency surface of hyperbolic shear polaritons in wave vector space for beta phase Ga_2O_3 . When $f=0$, there is no off-diagonal part in dielectric tensor, and it degenerates to the case in (d). When $f=1$, off-diagonal imaginary part is added in dielectric tensor and the symmetry breaking caused by the shear phenomena can be observed^[10]

带变成平带, 红外光沿特定方向低损耗且无衍射传播, 光波长压缩比可以超过40, 有望应用于纳米成像、纳米尺度光传播、能量传输、量子物理等领域中. Ma等人^[9]在光轴相对于表面倾斜的方解石(单轴材料)的表面发现了双曲型表面声子极化激元(surface phonon polariton, SPhP)的“幽灵”模式, 在晶体表面上, 它们在面内的色散为双曲型, 从而实现亚波长电磁场的长距离定向传播, 同时在体内表现出倾斜的波前, 波矢既有代表传播的实部, 也有代表衰减的虚部, 兼具行波和消逝波的特征. 此外, 借助晶面调控实现了声子极化激元从双曲型到椭圆型的拓扑转变, 为设计表面声子极化激元的能带图拓扑结构提供了一种手段. 如图1(e)所示, Passler等人^[10]报道了在更低对称性的单斜晶体 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

中, 由于多个偶极振子振动方向不正交, 介电张量无法对角化, 由此引起的剪切现象破坏了原有色散的空间对称性, 引出了一类新的双曲剪切极化子, 补充了原有的双曲型声子极化激元概念, 推动了低对称性材料中极化子物理学研究的新方向, 为小型光子器件的研发提供了更多思路.

寻找新材料体系和探索新现象, 都依赖于如何高效率地激发与探测声子极化激元. 传统的方法主要是使用扫描近场光学显微镜(scanning near-field optical microscopy, SNOM), 搭配普通激光光源或宽带红外激光及傅里叶变换红外光谱仪. 如图2(a)所示, 弱聚焦的红外激光照射在样品上激发出声子极化激元, 探针在空间不同位置收集记录散射的近场信号, 可以得到不

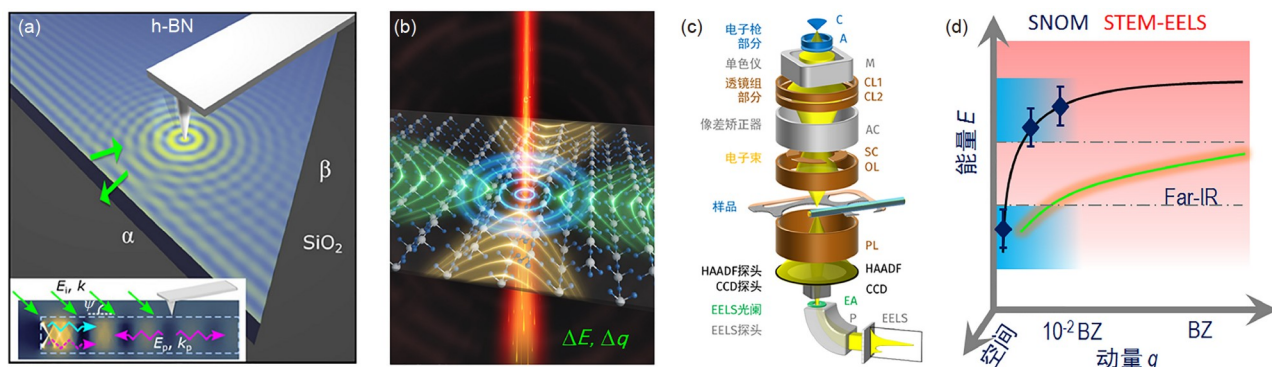


图 2 声子极化激元的激发与探测. (a) 扫描近场光学显微镜的探针激发h-BN中声子极化激元^[11]; (b) 电子显微镜里的高能电子束激发 α -MoO₃中声子极化激元^[16]; (c) 加装单色仪及像差矫正器的扫描透射电子显微镜及电子能量损失谱获取原理; (d) 电子能量损失谱与近场光学方法在能量、动量方面对声子极化激元表征能力的对比示意图. 虚线上下两侧蓝色区域为近场光学能够进行能量和动量匹配的范围, 红色区域为电子能量损失谱的范围, 实线为典型的声子极化激元色散曲线, 带有误差线的深蓝点是利用扫描近场光学显微镜获得的典型结果
Figure 2 Excitation and detection of phonon polaritons. (a) Excitation of phonon polaritons in h-BN by scanning near-field optical microscopy probe^[11]; (b) excitation of phonon polaritons in α -MoO₃ by high-energy electron beam in electron microscope^[16]; (c) scanning transmission electron microscope with monochromator and aberration corrector showing how to acquire electron energy loss spectroscopy; (d) schematic showing the comparison between electron energy loss spectroscopy and near-field optic method to characterize phonon polaritons in terms of energy and momentum. Blue shaded areas on the upper and lower bands of the dotted line are the range where near-field optics can perform energy and momentum matching while red region is the case for electron energy loss spectroscopy. The solid lines are the typical phonon polariton dispersion curves and the dark blue dots with error bar represent typical data acquired from SNOM

同模式的波矢和传播衰减情况等^[11]. 该方法具有很多独特的优点, 例如可以对实空间快速成像、对样品进行无损测量、与飞秒超快光谱技术结合研究激子动力学响应、与低温强磁场技术结合研究丰富的量子效应等^[12], 相关技术在这一领域取得了一系列成果^[11,13-15]. 但是由于光子动量太小, 通常比晶体布里渊区小两个量级, SNOM技术不具有足够的动量(最大动量转移受限于针尖大小)来激发大动量声子极化激元. 但是实际上, 大动量的声子极化激元通常具有更好特性, 如更高的压缩比, 在应用方面更具有吸引力. 此外, SNOM的另外一个突出缺点是目前缺乏合适的小型化远红外激光光源和探测器, 要结合大科学装置自由电子激光来激发探测远红外声子极化激元, 这限制了SNOM技术在普通实验室的应用, 因此远红外声子极化激元的研究严重滞后于其他波段. 近年来, 随着电子显微镜球差矫正器、冷场单色仪等技术的发展, 基于扫描透射电子显微镜(scanning transmission electron microscopy, STEM)的电子能量损失谱(electron energy loss spectroscopy, EELS)的能量分辨率可达几个毫电子伏特, 使得我们能够利用高速电子束激发和探测整个红外波段的声子极化激元信号(图2(b)), 相关技术在材料科学和凝聚态等领域发挥了越来越大的作用^[17]. 图2(c)所示为STEM-EELS的工作示意图, 高能电子束经电子枪发射

后, 经单色仪、一系列透镜、像差校正器聚焦到样品表面, 电子束通过样品时经过非弹性散射激发各种物理过程而损失能量, 散射后不同能量的电子经过磁棱镜被分离收集, 得到电子能量损失谱^[18]. 电子束在样品上做二维扫描, 可以得到非弹性散射的空间分布情况. 通过分析电子能量损失谱的能量转移以及动量转移可以得到激发模式的详细信息. 如图2(d)所示, 与SNOM技术相比, STEM-EELS技术探测范围覆盖整个红外波段, 可激发整个甚至多个布里渊区内的声子, 空间分辨率可达纳米乃至原子级. 下面将简要介绍声子极化激元概念, 详细展示利用STEM-EELS技术研究声子极化激元所具有的大动量转移、宽频谱激发与探测、高空间分辨率、高效率、多模式、适合自支撑样品测量等优势, 以及利用相应优势取得的代表性成果.

1 声子极化激元

1.1 声子极化激元概念的提出

1951年, Huang^[3]发表了题为“On the interaction between the radiation field and ionic crystals”的论文, 探究了双原子离子晶体与入射电磁场相互作用的问题, 首次提出宏观电磁场会与晶格振动耦合形成一种新的振动模式(即声子极化激元), 同时《自然》杂志(*Nat-*

ure)也进行了相关报道^[4], 开创了对声子极化激元研究的开端. 在入射电场影响下, 离子晶体光学支振动问题满足黄方程, 介电函数随频率变化为

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty})\omega_{\text{TO}}^2}{\omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2}, \quad (1)$$

其中, ε_{∞} 为高频介电常数, ε_0 为低频介电常数, ω_{TO} 为横光学支(transverse optical, TO)频率. 利用Lyddane-Sachs-Teller(LST)关系可得纵光学支(longitudinal optical, LO)频率:

$$\omega_{\text{LO}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_{\infty}}} \omega_{\text{TO}}, \quad (2)$$

加上阻尼项(γ 为阻尼常数), 有

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left(1 + \frac{\omega_{\text{LO}}^2 - \omega_{\text{TO}}^2}{\omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \right), \quad (3)$$

横波要求(纵波不发生耦合)

$$\varepsilon(\omega) = \left(\frac{ck}{\omega} \right)^2. \quad (4)$$

联合式(3)和(4), 即可得到光波与晶格振动耦合形成的声子极化激元色散关系, 见图1(b). 声子极化激元有上下两支, 上支在波矢 k 趋于零时趋于纵光学声子, k 很大时趋于(不考虑光学声子时晶体中的)光子色散 $\omega = ck / \sqrt{\varepsilon_{\infty}}$; 下支在波矢 k 趋于零时趋于零, 斜率趋近

于 $c / \sqrt{\varepsilon_0}$, k 很大时趋于横光学声子.

Huang^[3,4]的结果揭示了离子晶体的红外色散特性, 还完美解释了所谓剩余射线带的物理起因. 在第17届国际拉曼光谱学大会上, 美国著名物理学家Burstein^[19]高度评价了黄昆方程的重要意义: “Huang has changed our way of thinking about propagating EM modes in crystalline media”(黄昆改变了我们关于电磁模式在晶体介质中传播的思维方式).

从量子力学的观点来看, 晶格振动产生的机械波经过简谐近似可以被视为准粒子, 称为声子, 是一种玻色子. 电磁场和机械波的相互作用可以看作光子与声子的相互作用, 当光子和声子的动量与能量相匹配时, 两者发生强烈耦合, 产生新的准粒子, 称为声子极化激元.

1.2 剩余射线带与表面声子极化激元

剩余射线带(reststrahlen band)是指TO与LO声子频率之间的频率范围, 根据式(3)可知, 这里介电函数的实部为负, 光无法在介质体内传播, 入射光几乎都被反射. 图3(a)所示为4H-SiC的傅里叶变换红外反射谱(红线)和拉曼谱(蓝线), 在剩余射线带内(通常处于远红外-太赫兹波段)反射率接近100%. 虽然入射光在剩余射线带内不能在体内传播, 但存在着沿表面传播、沿法向有高度场局域性的表面声子极化激元. 类似于表面等离

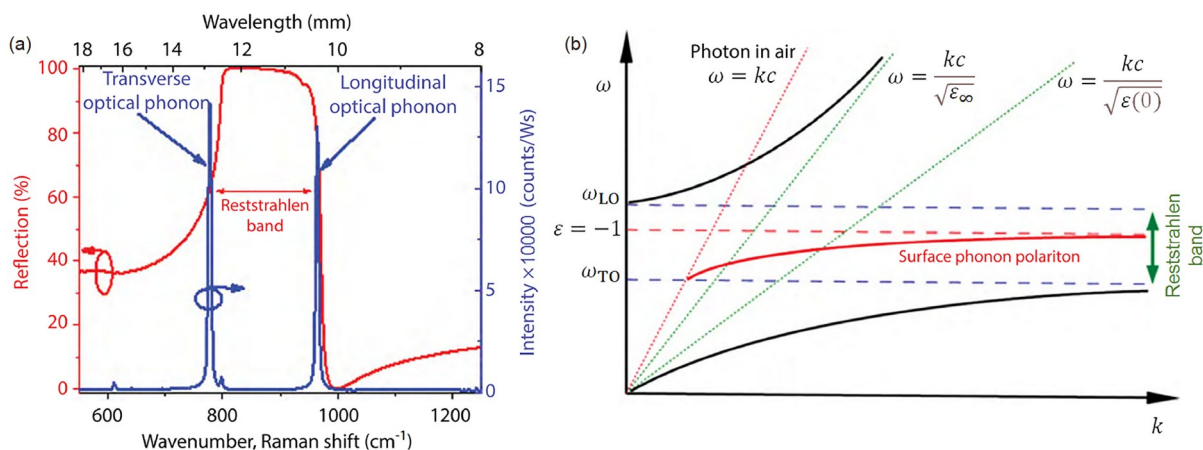


图3 剩余射线带与表面声子极化激元图示. (a) 4H-SiC晶体的傅里叶变换红外反射(红线)和拉曼(蓝线)光谱. (b) 4H-SiC体(黑实线)和表面(红实线)声子极化激元色散曲线. 水平蓝虚线对应于LO和TO声子频率的位置. 图中也提供了光在真空中(红虚线)及在SiC中的高频和低频极限下的色散曲线(绿虚线)^[21]

Figure 3 Illustration of the reststrahlen band and the surface phonon polariton. (a) Fourier-transform infrared reflection (red line) and Raman (blue line) spectra of 4H-SiC wafer. (b) Phonon polariton dispersion curves of 4H-SiC for bulk (black solid line) and surface (red solid line) phonon polaritons. The horizontal blue dashed lines correspond to the LO and TO phonon frequencies. The dispersion of light in vacuum (red dashed line) and at the high and low frequency limits in SiC (green dashed line) is provided for comparison^[21]

激元, 利用麦克斯韦方程组及边界条件, 可以得到无限大表面声子极化激元的色散关系^[20,21]:

$$k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_{\text{SPHP}}(\omega)\varepsilon_a}{\varepsilon_{\text{SPHP}}(\omega) + \varepsilon_a}}, \quad (5)$$

其中, ε_a 为另一侧介质的介电函数, 当外界为空气时, ε_a 可取1, 表面声子极化激元的色散曲线如图3(b)中红线所示, 从中容易得到更慢的群速度、更大的波长压缩比. 另一方面, 金属体系中表面等离激元较大的欧姆损耗使其应用受限^[22,23], 因此表面声子极化激元在中远红外纳米光学中的运用受到越来越多的关注^[21,24,25].

1.3 双曲型声子极化激元

当材料介电响应是各向异性时, 沿不同轴介电函数符号可能会不同, 产生双曲型声子极化激元(hyperbolic phonon polariton, HPhP), 这在天然各向异性材料——范德华材料中较为常见. 各向异性材料又分为单轴材料和双轴材料, 单轴材料面内各向同性、面外各向异性, 例如受到广泛研究的h-BN^[26-28], 双轴材料完全各向异性, 如 α -MoO₃^[29-31]. 图1(c)~(e)所示为几种典型的各向异性材料的等频率面. 双曲型声子极化激元有各向异性的传播, 传播方向可以得到有效控制, 通过设计特殊的几何构造可以实现对光的操纵^[32]. 声子极化激元的最新研究进展可查阅文献^[5,21].

2 电子能量损失谱研究声子极化激元

电子显微镜中的EELS技术自20世纪40年代中期由Hillier和Baker^[33]开发以来, 伴随着电子显微镜的成熟, 历经几十年的发展, 被广泛用于元素成分分析、试样厚度测量、固体电子声子结构测量等^[34,35]. 关于EELS技术的细节可查阅文献^[36]. 但是以前受限于电子显微镜的能量分辨率(主要由电子枪能量发散度和探测器的分辨本领决定), EELS只能用来研究材料的高能损失过程, 无法研究在更低能损失区间的晶格振动行为. 最近几年, 冷场枪结合单色仪技术的发展极大地提高了电子显微镜的能量分辨本领^[37], 使得晶格振动的探测也成为可能, 包括单原子、单缺陷、单个界面声子模式测量, 不仅将声子的空间分辨能力推到了原子尺度, 并且涌现了高空间与高动量同时分辨的多维EELS技术, 在纳米尺度上为晶格动力学行为以及相应的电、热物性提供新的认知^[38-41]. 因此, 随着声子极化激元领域研究的兴起, 越来越多的研究人员也开始使

用STEM-EELS这一技术来研究声子极化激元, 并且其研究优势也逐步凸显, 下面将分条阐述该技术的特点和优势.

2.1 动量匹配

激发声子极化激元需要满足动量匹配的条件. 一个直观的经典解释是, 若在某一点激发的耦合模式传播后(相位由耦合模式的波矢决定)与新一点激发的模式相位(由激发源的波矢决定)相同, 不同位置之间相干增强, 最终新模式将在整体上得以激发, 即动量匹配(或称波矢匹配、相位匹配). 从图3(b)可以发现, 自由传播光和声子极化激元间存在明显的动量失配. 这是因为无静止质量光子的动量非常小, 可忽略, 而声子的动量则是布里渊区级别, 两者存在数量级上的差别. 因此, 无法利用自由光直接激发声子极化激元, 通常需要用光栅匹配、棱镜匹配或散射等方法对动量进行补偿. 即便如此, 能够得到激发的也是小动量的声子极化激元, 比如扫描探针散射一般仅仅能激发比布里渊区小两个量级的声子极化激元, 而具有更好特性——更高波长压缩比与更小群速度的高动量声子极化激元依旧难以被激发.

高能电子束本身具有非常大的动量, 可以有效探测高动量点的声子信号. 图4(a)所示为利用STEM-EELS技术测量的h-BN横跨几个布里渊区的声子信号, 与理论计算的声子色散(灰色实线)符合得很好^[42]. 因此, 利用电子束能有效克服光子激发时大动量失配的问题, 很容易得到较高动量声子极化激元的信号. 研究人员利用STEM-EELS的这一特性对声子极化激元进行了深入的研究. Krivanek等人^[37]在STEM中使用单色EELS在h-BN片、非晶SiO₂片等边缘真空处测到的信号就是声子极化激元的贡献. 之后, Govyadinov等人^[43]证实了h-BN中EELS谱低能区(~100 meV)主要由声子极化激元的激发贡献, 而不是通常报道的体声子的贡献. Hage等人^[44]利用动量分辨的STEM-EELS对h-BN整个第一布里渊区的声子色散进行了测量, 并指出零动量点附近包含声子极化激元模式. Li等人^[45]用该方法详细研究了不同厚度h-BN薄片中的声子极化激元, 解决了单层h-BN中是否存在声子极化激元的问题. 如图4(b)所示, AB堆叠h-BN布里渊区中心 Γ 点存在LO-TO劈裂, 而单层h-BN中TO与LO在布里渊区中心 Γ 点是简并的, 导致该点剩余射线带消失. 考虑通常声子极化激元的色散曲线都是存在于剩余射线带内, 因此单

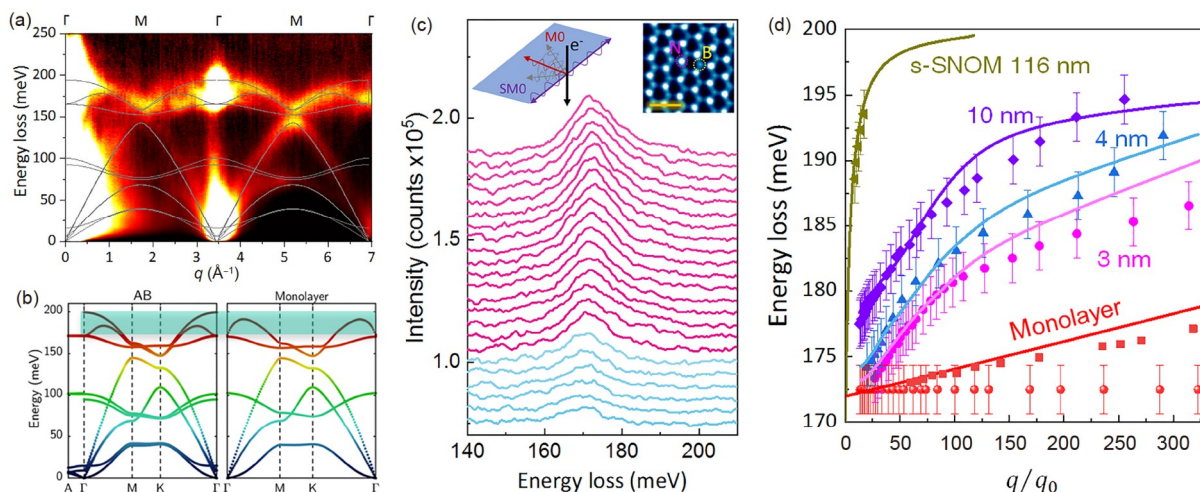


图 4 高动量声子极化激元的EELS探测。(a) 由EELS测得的h-BN薄片中去除准弹性散射后沿着高对称线 $\Gamma M \Gamma M \Gamma$ 的声子色散图, 实灰线是密度泛函微扰理论计算的体态h-BN结果。(b) 密度泛函微扰理论计算的AB堆积体态h-BN和单层h-BN薄膜声子色散对比, 单层情形下在布里渊区中心可以观察到剩余射线带消失^[42]。(c) 沿着垂直于单层h-BN样品边缘的线扫描获得的EELS谱。左上示意图展示了半无限大单层h-BN中的波导模式, 黑色箭头代表电子束。波导模式从电子束入射位置开始传播, 具有半圆形波前。右上角的插图显示了单层h-BN样品的原子尺度高角环形暗场(high-angle annular dark field, HAADF)像, 较亮的为N原子, 较暗的为B原子, 比例尺长度为0.5 nm。(d) 声子极化激元在不同厚度的h-BN薄片中的色散。带有误差线的点为实验结果, 实线为有限元方法模拟结果, 红色方块是从M0模式中提取的未经卷积的模拟结果, 可见单层 h-BN 中的超高压缩比^[45]

Figure 4 EELS detection of high-momentum phonon polaritons. (a) Quasi-elastic-line-removed phonon dispersion diagrams of an h-BN flake along high-symmetry lines $\Gamma M \Gamma M \Gamma$ measured by EELS. Solid gray curves are density functional perturbation theory calculations for bulk h-BN crystals. (b) Calculated phonon dispersion of bulk BN crystals with AB stacking orders and monolayer h-BN by density functional perturbation theory. Reststrahlen band vanishes in the center of the Brillouin zone in the monolayer case^[42]. (c) EELS spectra acquired along a line normal to the monolayer h-BN edge. The upper-left inset shows the schematic of waveguide modes in a semi-infinite monolayer h-BN. The black arrow represents the electron beam. Waveguide modes spread from the incident position of the electron beam with a semicircular wavefront. The upper-right inset shows an atomic HAADF image of the measured monolayer h-BN sample, in which bright N and dim B atoms are highlighted. Scale bar: 0.5 nm. (d) Dispersion of phonon polaritons in h-BN flakes with different thicknesses. The dots with error bars represent experimental data while the solid curves correspond to finite element method simulation results. The red squares of monolayer h-BN are extracted from M0 modes in the unconvoluted simulation spectra. Ultrahigh confinement in monolayer h-BN can be observed^[45]

层中是否还能产生声子极化激元一直没有定论。之前利用SNOM技术在单层h-BN样品里虽然测到了一些可疑信号, 但是由于动量匹配区间小、信噪比低、衬底影响等原因, 研究得不到确定的结论。而Li等人^[45]的工作在宽动量转移范围内测量了单层h-BN的声子极化激元色散曲线, 并与理论模型吻合, 因此证实了单层h-BN的确可以存在声子极化激元, 并且具有已知最高纪录的压缩比(>487)和低至 $\sim 10^{-5}c$ 的超慢群速度, 如图4(c), (d)所示。

EELS的高动量匹配声子极化激元的优势有望在二维材料研究中发挥重要作用。由图4(d)可知, 随着二维材料层数变少, 其声子极化激元的色散越来越平, 色散曲线的特征也在更高的动量点才会体现出来, 因此需要测量其高动量区间的信号。实际上, 色散曲线上随着动量变高对应的压缩比也是越来越大, 这也正是声子极化激元应用所追求的。因此, 可以预期更薄的二维

材料中声子极化激元性能会更好, 同时也更需要EELS的高动量转移特点来进行研究。

2.2 谱范围与探测效率

对于SNOM技术, 传统激光光源与探测器可探测的能量范围在远红外段还处于空白, 即便联合使用傅里叶变换红外光谱仪得到连续光谱, 也仅限于中红外及太赫兹波段。要利用近场光学方法激发与探测远红外的声子极化激元, 必须借用自由电子激光或同步辐射光源^[10,46-48]这些稀缺的大科学装置, 需要很高的实验条件要求。而STEM-EELS的激发和探测能量是连续的, 其探测范围能够覆盖远红外频带。图5(a)展示了一些常见材料中声子极化激元的能量范围与一般SNOM可探测范围(黄色区域), 由此可见, 很多材料的声子极化激元都不能由SNOM来激发探测。另外, 在近场光学方法中, 声子极化激元色散曲线上每一个点代表的模

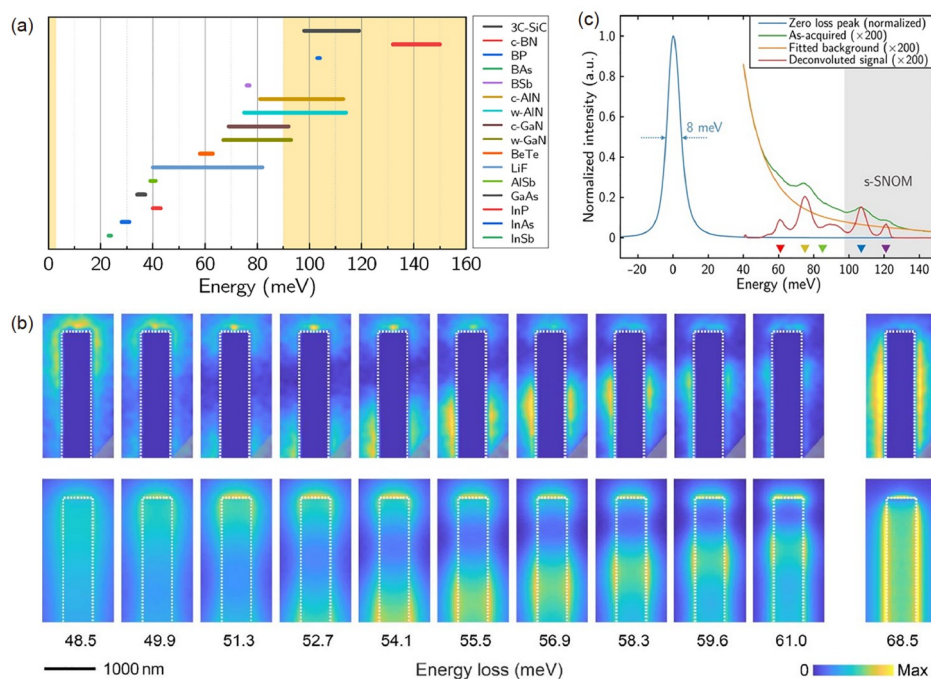


图 5 远红外声子极化激元的EELS探测. (a) 一些典型材料中存在的声子极化激元能量范围, 黄色区域为s-SNOM的探测范围, 数据来自文献[21]. (b) 直径约为570 nm的ZnO纳米线周围的二维扫描EELS按能量分峰的强度分布图, 上半为实验结果, 下半为模拟结果. 可以观察到不同能量下不同波长的表面声子极化激元传播产生的干涉条纹, 在68.5 meV处对应有局域表面声子极化激元模式^[51]. (c) α -MoO₃的电子损失能谱, 损失峰代表了特征表面声子极化激元模式的激发. 灰色区域为s-SNOM的探测范围^[16]

Figure 5 EELS detection of far-infrared phonon polaritons. (a) The energy range of phonon polaritons supported in typical materials. The yellow box is the detection range of s-SNOM. Data can be obtained from Ref. [21]. (b) Experimental (upper) and simulated (lower) two-dimensional EELS maps (counts distribution at different energy values) near a ZnO nanowire with ~ 570 nm diameter, showing interference fringes of propagating surface phonon polaritons of different wavelengths at different energy. At the energy point of 68.5 meV, localized surface phonon polaritons can be observed^[51]. (c) Electron energy loss spectrum of α -MoO₃. The loss peak represents the excitation of the characteristic surface phonon polaritons. The gray area is the detection range of s-SNOM^[16]

式均需要对应能量的光源与动量匹配设置来激发与探测, 这样得到色散曲线上离散点(图2(d)), 因此探测效率较为低下. 而电子散射过程能够匹配所有能量区间的声子极化激元, 这极大地提高了激发和探测效率. 高效率的另一面体现在电子与物质的相互作用要比光与物质相互作用强4~6个数量级, 因此电子散射后的信号强度一般要远高于光子散射, 这对小尺寸物体或弱信号(如单层二维材料)的探测具有非常重要的意义.

Krivanek等人^[37]首先利用aloof模式(电子束聚焦在样品附近的真空中)在非晶SiO₂片等边缘真空处观测到了其远红外声子极化激元信号. 之后, Lagos等人^[49]用该方法研究了MgO纳米立方体中不同模式的远红外声子极化激元在空间上的分布特征. 他们又进一步研究了MgO纳米立方体与非晶SiO₂薄片复合纳米结构中波长表面光学振动模式的激发, 揭示了纳米结构尺寸和几何形状对光学振动模式的调控作用^[50]. 但是这些

工作都没有发现STEM-EELS在远红外区间强大的探测声子极化激元的功能, 能够与纳米光学(如SNOM)起到非常好的互补作用, 直到Qi等人^[51]明确提出了这一点. 如图5(b)所示, Qi等人^[51]研究了ZnO纳米结构中的远红外表面声子极化激元, 观察到了基于样品几何结构与尺寸而形成的局域模式, 以及表面声子极化激元传播产生的干涉条纹, 通过实空间谱变换获得了其色散关系, 揭示了其超慢的群速度, 研究了其尺寸效应、几何效应等. 基于此, Dong等人^[16]进一步研究了各向异性材料 α -MoO₃的声子极化激元, 如图5(c)所示, 拓展了原来使用散射型SNOM(s-SNOM)探测的能谱范围. 他们发现, α -MoO₃的各向异性加上LO-TO劈裂效应, 使其在中远红外区域产生了丰富的声子极化激元模式, 这些双曲型声子极化激元的激发与传播具有各向异性, 利用电子束和晶体的相对取向可以选择性地激发某些模式. 并且, 他们在远红外区间约60 meV处观察到了之

前未曾被报道过的新声子极化激元模式。

2.3 空间分辨率

s-SNOM利用原子力显微镜的金属探针以轻敲模式扫描样品,空间分辨率受限于针尖大小限制在20 nm左右^[52,53]。而电子显微镜中超快电子本身具有极小的波长(例如,60 keV电子束德布罗意波长约为4.87 pm),可以形成极小的汇聚束斑。尽管磁透镜的球差效应限制了电子显微镜空间分辨达到快电子的波长量级,但是最新球差矫正技术等的飞跃发展使得亚埃的空间分辨率比较容易得到。除了高空间分辨率,高能电子束在测量过程中是穿透样品的。因此,利用STEM-EELS研究包埋界面等小纳米结构中的声子极化激元成为可能。

如图6(a)所示, Li等人^[54]测量了单个SiC纳米棒中表面声子极化激元的色散关系,并揭示了尺寸和形状的影响。他们发现,可以通过SiC纳米棒的几何形状和尺寸来调节表面声子极化激元,即表面声子极化激元的能量随着半径的减小而呈现红移,表面光学声子主要集中在半径较大的表面上。如图6(b), (c)所示, Guo等人^[55]最近研究了单根多壁h-BN纳米管的声子极化激元,观察到了回音壁模式的声子极化激元,并且得到了已知最高纪录的Purcell因子,约为 10^{12} 。他们进一步证明了随着纳米管尺寸的减小, Purcell因子会提高,预言了在单壁h-BN纳米管中可能达到约 10^{14} 。如图6(d)~(f)所示, Li等人^[56]使用STEM-EELS技术研究了SiO₂/Si表面和界面的局部振动特性,研究发现,表面模式的能量与样品厚度有关,随厚度减小,上下表面模式耦合作用增强表面模式能量,出现红移,而体模式和界面模式的能量保持不变。在接近SiO₂/Si的界面处,体态声子的能量和界面声子的能量保持不变,并且由于声子库仑相互作用的长程性,在Si体内10 nm内也可以探测到两类声子的信号,但是体态声子的强度在距界面10 nm内急剧下降至零,与理论计算(黑色实线)符合得很好。电子束越接近SiO₂/Si界面, SiO₂薄膜上下表面产生的表面声子极化激元的贡献越小,界面声子的能量损失贡献越大。在靠近Si一侧,没有SiO₂表面声子极化激元的影响,可以获得纯净的界面模式信号。此外, Venkatraman等人^[57,58]也利用STEM-EELS技术研究了SiO₂/Si异质结的界面声子,厘清了极化激元信号和非极化激元信号对电子能量损失的贡献。Lagos等人^[59]也利用STEM-EELS探测到了SiC/SiO₂的界面声子极化激元,研究了电子束屏蔽效应在界面非弹性散射中的作用。同样地,

Lagos等人^[49]在纳米尺度上对MgO纳米立方体中表面声子极化激元和体声子振动模式空间分布的研究也是得益于这一技术的超高空间分辨率。

目前关于表面声子极化激元的报道很多,但是关于界面声子极化激元的报道很少。考虑到表面只是界面的一种特殊情况(A和B两种不同介电函数的材料接触形成界面,其中A为真空时称为表面),界面声子极化激元有更多的可调空间。目前探索较少的原因可能是局限于研究手段,因此预期STEM-EELS技术将来能在这方面大显身手。

实际上,对于一个极性材料,高能电子束既能激发样品内的声子信号,也能激发声子极化激元信号。这些信号有的具有较强的局域性,如碰撞散射信号包括无偶极矩的声学支和高动量点声子,有的具有很强的离域性。声子极化激元信号属于偶极散射,具有较强的离域性。因此,将电子束打在样品边缘的真空位置而不在样品上,依然可以通过长程的库仑场激发声子极化激元^[60,61],也就是说,尽管STEM-EELS技术具有原子级空间分辨率,但是声子极化激元的测量通常是不需要原子级空间分辨的。另一方面,为了得到声子局域特征,就需要抑制离域性强的偶极散射信号。Hage等人^[62]利用原子大小的电子束探针扫描h-BN薄片,探究了EELS谱在50~200 meV范围(包括TO-声子极化激元-LO的信号)内随空间的变化,在“离轴”条件下抑制了长程的声子极化激元等偶极散射信号,收集了局域性的高动量点散射信号,成功得到了原子分辨的声子谱。而Shi等人^[63]通过设计环形光阑来优化信号收集,进一步优化了原子分辨声子谱的采集效率。

2.4 模式激发

与受到广泛研究的等离激元情况类似^[64,65],利用电子束可以激发探测许多光学方法难以激发的声子模式。受限于对称性和选择定则,远场光学手段只能激发产生偶极矩的奇模式(图7(a)中的1和3),而电子束可以同时激发奇模式和偶模式(图7(a)中的2和4)。Venkatraman和Crozier^[66]的研究表明,可以用高能电子束同时激发布里渊区中心和边界的声子,利用偶极散射可以激发探测与声子极化激元相关的长波模式。Lourenço-Martins和Kociak^[67]探究了不同EELS实验之间的差异以及它们与近、远场光学实验的关系,见图7(a)~(d),类似于局域表面等离激元,远场光学手段只能激发探测到的(有光学活性)表面声子模式,而EELS可以同时激

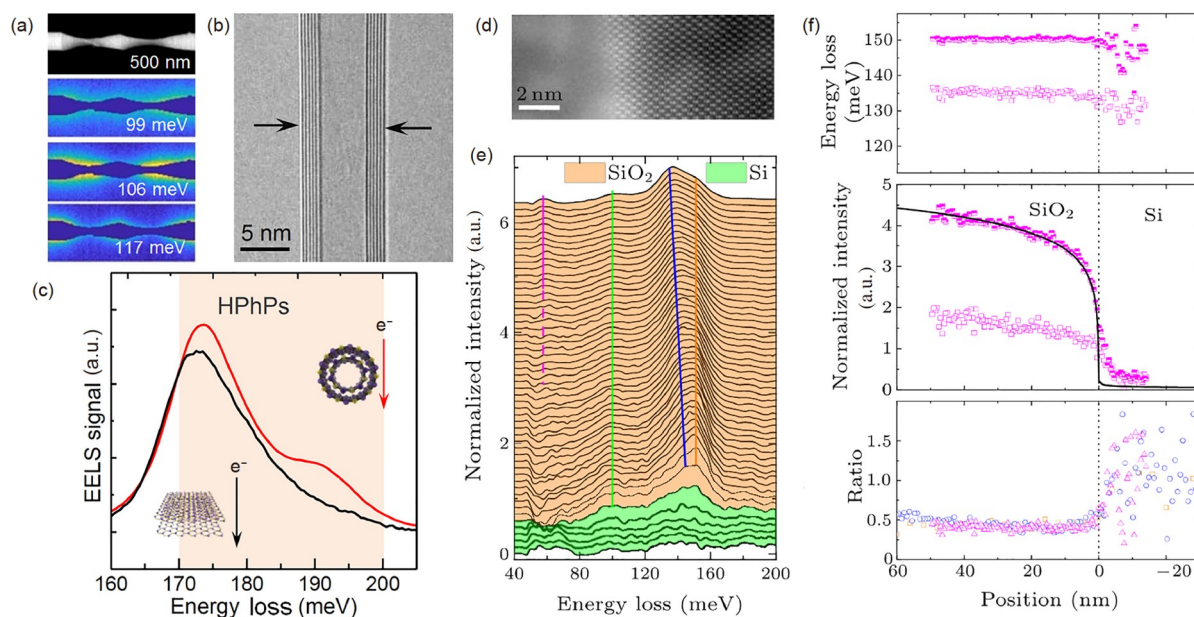


图 6 小纳米结构与界面声子极化激元的EELS探测. (a) 上图为SiC纳米棒的HAADF图像, 下三为不同共振能量下EELS信号强度的二维空间分布图^[54]. (b) 多壁氮化硼纳米管的高分辨形貌像. (c) aloof激发模式下得到的氮化硼纳米管中多个HPhP信号(红线), 与h-BN薄片中的单一HPhP(黑线)形成对比. 阴影区域代表h-BN的上剩余射线带^[55]. (d) a-SiO₂/Si界面的原子分辨HAADF图像. (e) 沿垂直界面方向变化的SiO₂振动信号, 相邻两条线间空间间距为0.78 nm. (f) TO_{3-bulk}模式和TO_{3-interface+surface}模式的能量(上方图)和强度(中间图)随相对界面位置的变化. 空心方块和半填充方块分别代表TO_{3-interface+surface}和TO_{3-bulk}模式. 下方图显示了TO_{3-interface+surface}与TO_{3-bulk}模式比值随相对界面位置的变化. 彩色数据点代表从不同样本记录的3组数据^[56]

Figure 6 EELS detection of phonon polaritons in small nanostructures and interfaces. (a) Upper one is the HAADF image of a SiC nanorod. Lower three are the two-dimensional spatial distribution map of EELS counts associated with different resonance energies^[54]. (b) Morphology of a multi-wall boron nitride nanotubes (BNNT) with high resolution. (c) Measured spectra revealing multiple HPhPs in the BNNT under aloof excitation (red line), in contrast to a single HPhP band (black line) in an h-BN flake. The shaded area represents the upper reststrahlen band of the h-BN^[55]. (d) An atomically resolved HAADF image of a-SiO₂/Si interface. (e) Line profile of the SiO₂ vibrational signal along the direction perpendicular to the interface with 0.78 nm every stack. (f) The energy (upper figure) and intensity (middle figure) of the TO_{3-bulk} and TO_{3-interface+surface} modes as a function of position relative to the interface. The open and the half up-filled squares represent the TO_{3-interface+surface} and TO_{3-bulk} modes, respectively. The lower figure shows the change of intensity ratio between TO_{3-interface+surface} and TO_{3-bulk} modes at different positions cross the interface. The colored data points represent three sets of data recorded from different samples^[56]

发探测明和暗的(光学非活性)表面声子模式. 实际上, 由于近场光学手段中的针尖破坏了对称性, 明暗表面声子模式都可以激发探测. EELS和近场光学谱都与表面声子模式的局域电磁场密度有关, 两者很接近, 可以用来探测不同模式的态密度, 但由于高能电子束有更高的动量, EELS谱包含更丰富的模式. Li等人^[68]在STEM中使用高度单色化的电子束将纳米级MgO立方体不同表面声子极化激元的特征可视化电子束位置、能量损失和样品倾斜角的函数, 并用断层成像技术重构了MgO纳米立方体表面声子电磁场的三维分布, 如图7(e)所示, 实验观察到了文献[67]中模拟得到的无法被光学手段激发的边模式. Radtke等人^[69]利用单轴晶体B₁₂P₂揭示了振动EELS谱的极化选择性, 研究发现, EELS信号对晶体取向有高度敏感性, 如图7(f), (g)所示, 借此可以方便地确定各向异性晶体中布里渊区

中心附近振动模式的对称性. Dong等人^[16]通过时域有限差分方法模拟证实了这一点, 如图7(h)~(k)所示.

2.5 本征性

使用近场光学方法对样品扫描时往往需要衬底支撑, 而STEM则容易对自支撑的样品进行表征, 可以有效避免衬底的影响, 直接得到样品的本征信息. 利用这一特点, 许多二维单层材料的本征物性得到了有效表征.

Govyadinov等人^[43]利用STEM-EELS技术确定了h-BN薄片中主要是声子极化激元引起电子束的能量损失, 而不是常见的体态声子. Tizei等人^[70]利用STEM-EELS技术在纳米尺度上研究了Ag纳米线中的等离子体和h-BN中的声子耦合问题, 发现在EELS实验中, 等离子体可以显著增强声子散射信号. Li等人^[45]成功利

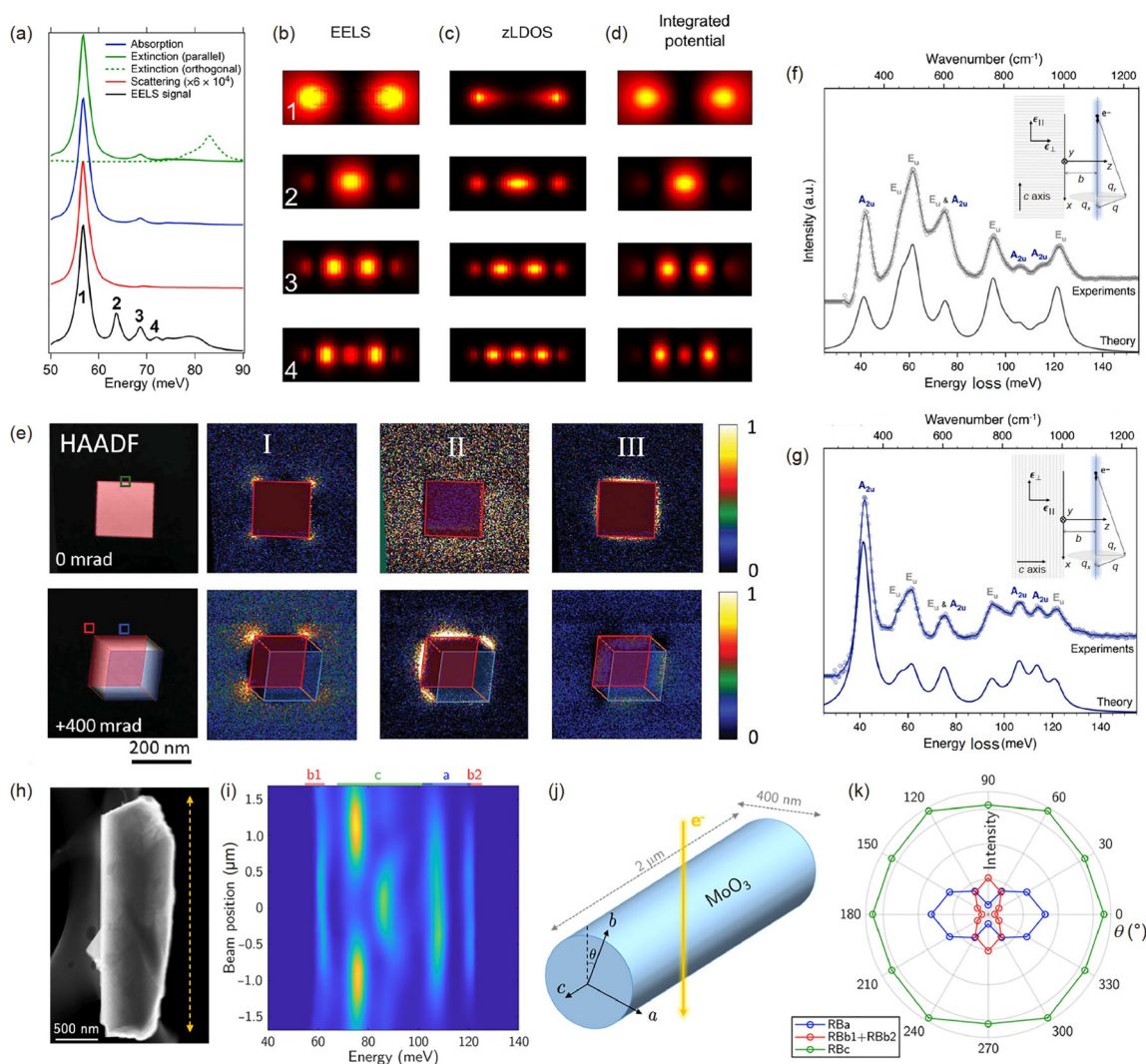


图 7 声子极化激元的光学非活性模式和取向依赖模式的EELS探测。(a) MgO纳米棒光吸收、消光、散射谱及EELS谱的模拟结果，可以看到EELS可以同时激发探测光学活性和光学非活性表面声子极化激元模式。(b) 纳米棒中标记的4种模式的EELS强度分布图。(c) 电磁场局域态密度分布图。(d) z 方向积分后特征电势分布图^[67]。(e) 边长为191 nm的MgO立方体的二维投影下声子分布图像。左为实验HAADF图像，右为两种倾斜角下(0和400 mrad)的实验中主要SPhP模式(I、II和III)的强度分布图。蓝色方形为与衬底接触的面^[68]。(f, g) 两种不同晶体取向的 $B_{12}P_2$ 微晶的实验和理论EELS振动谱的比较^[69]。与晶体取向关联的声子极化激元选择性激发：(h) α - MoO_3 样本的HAADF图像；(i) 沿(h)中虚线箭头的EELS信号变化情况；(j) 在时域有限差分方法模拟中样品几何形状的示意图。长轴沿 c 方向， b 方向与电子束入射方向的夹角为 θ 。(k) 总信号强度的极坐标图，对所有谱线求和并在整个剩余射线带上积分^[16]

Figure 7 EELS detection of optically inactive and orientation-dependent phonon polariton modes. (a) Simulation results of optical absorption, extinction, scattering and EELS spectra in a nanorod of MgO. EELS is sensitive to both optical active and optical inactive confined surface phonon polaritons. (b) EELS intensity distribution map of the four labeled modes in the nanorods. (c) Electromagnetic local density of the states distribution map. (d) Corresponding z -integrated eigenpotentials map^[67]. (e) 2D phonon mapping of a MgO cube with edge length of 191 nm. Experimental HAADF images (left) and intensity distribution maps (right) of the main experimental SPhP modes (I, II, and III) for two tilt configurations (0 and 400 mrad). The face in contact with the substrate is highlighted with a blue square^[68]. (f, g) Comparison between the experimental and theoretical vibrational EELS spectra of $B_{12}P_2$ for two microcrystals with different crystallographic orientations^[69]. Crystal orientation-dependent excitation of phonon polaritons: (h) HAADF image of the α - MoO_3 sample; (i) EELS line profile along the dashed arrow in (h); (j) schematic of the sample geometry in the finite-difference time-domain simulation. The long axis is along c direction, while the angle between b direction and the beam trajectory is θ . (k) Polar plot of the total signal intensity, summed over all spectra and integrated over the whole reststrahlen band^[16]

用STEM-EELS技术首次在实验中观察到了悬空单层h-BN的声子极化激元，并得到其色散关系，相比原来基

于SNOM的测量^[71]，有效排除了衬底的影响，从而得到确定性的结论。可以预见，随着更多二维声子极化激元

材料的出现, 利用STEM-EELS实现对单层本征物性的表征将是不可或缺的。

3 总结与展望

利用STEM-EELS技术研究声子极化激元已经取得了不少成果, 其大动量转移、宽频谱激发与探测、高空间分辨率、高效率、多模式、适合自支撑样品测量等优势很好地补充了s-SNOM方法目前存在的不足。目前来看, STEM-EELS的主要缺点在于能量分辨率还不够高, 可以研究的体系主要还是剩余射线带频率高于太赫兹波段、宽度较宽的材料体系。但可以预想, 随着电子显微镜技术如冷场枪、单色仪硬件的进一步发

展和低温技术抑制展宽, STEM-EELS的能量分辨率可以进一步被提高, 使得其在声子极化激元领域如近场光学方法一样被广泛应用。除此之外, STEM-EELS表征手段对样品制作要求较高, 样品厚度要很小, 否则电子束难以透过样品得到体内信号。另外, 对于一些结构敏感材料, 它们在高能电子束辐照下可能不稳定, 发生结构相变。当然, 目前也有一些前沿研究在探索如何通过定量剂量标定、alooof模式采集等尽量降低这种损伤^[72,73]。总之, 伴随着技术发展, 可以预见, STEM-EELS在寻找新材料、激发新模式、探测极性能、深入理解光与物质相互作用等方面会发挥越来越大的作用。

参考文献

- Rivera N, Kaminer I. Light-matter interactions with photonic quasiparticles. *Nat Rev Phys*, 2020, 2: 538–561
- Basov D N, Fogler M M, de Abajo F J G. Polaritons in van der Waals materials. *Science*, 2016, 354: aag1992
- Huang K. On the interaction between the radiation field and ionic crystals. *Proc Math Phys Eng*, 1951, 208: 352–365
- Huang K. Lattice vibrations and optical waves in ionic crystals. *Nature*, 1951, 167: 779–780
- Foteinopoulou S, Devarapu G C R, Subramania G S, et al. Phonon-polaritonics: Enabling powerful capabilities for infrared photonics. *Nanophotonics*, 2019, 8: 2129–2175
- Yoxall E, Schnell M, Nikitin A Y, et al. Direct observation of ultraslow hyperbolic polariton propagation with negative phase velocity. *Nat Photonics*, 2015, 9: 674–678
- Giles A J, Dai S, Vurgaftman I, et al. Ultralow-loss polaritons in isotopically pure boron nitride. *Nat Mater*, 2018, 17: 134–139
- Hu G, Ou Q, Si G, et al. Topological polaritons and photonic magic angles in twisted α -MoO₃ bilayers. *Nature*, 2020, 582: 209–213
- Ma W, Hu G, Hu D, et al. Ghost hyperbolic surface polaritons in bulk anisotropic crystals. *Nature*, 2021, 596: 362–366
- Passler N C, Ni X, Hu G, et al. Hyperbolic shear polaritons in low-symmetry crystals. *Nature*, 2022, 602: 595–600
- Dai S, Ma Q, Yang Y, et al. Efficiency of launching highly confined polaritons by infrared light incident on a hyperbolic material. *Nano Lett*, 2017, 17: 5285–5290
- Chen X, Hu D, Mescall R, et al. Modern scattering-type scanning near-field optical microscopy for advanced material research. *Adv Mater*, 2019, 31: 1804774
- Li P, Lewin M, Kretinin A V, et al. Hyperbolic phonon-polaritons in boron nitride for near-field optical imaging and focusing. *Nat Commun*, 2015, 6: 7507
- Huber A, Ocelic N, Kazantsev D, et al. Near-field imaging of mid-infrared surface phonon polariton propagation. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 081103
- Huber A J, Ocelic N, Hillenbrand R. Local excitation and interference of surface phonon polaritons studied by near-field infrared microscopy. *J Microsc*, 2008, 229: 389–395
- Dong W, Qi R, Liu T, et al. Broad-spectral-range sustainability and controllable excitation of hyperbolic phonon polaritons in α -MoO₃. *Adv Mater*, 2020, 32: 2002014
- Huang S Y, Shi R C, Li Y H, et al. Recent progress of vibrational electron energy-loss spectroscopy in scanning transmission electron microscope (in Chinese). *Chin J Vac Sci*, 2021, 41: 213–224 [黄思瑜, 时若晨, 李跃辉, 等. 透射电子显微镜电子能量损失振动谱的研究进展. *真空科学与技术学报*, 2021, 41: 213–224]
- Hachtel J A, Lupini A R, Idrobo J C. Exploring the capabilities of monochromated electron energy loss spectroscopy in the infrared regime. *Sci Rep*, 2018, 8: 1
- Burstein E. Huang has changed our way of thinking about propagating EM modes in crystalline media. In: *Proceedings of the 17th Conference on Raman Spectroscopy*. New York: John Wiley & Sons Ltd., 2000. 49–52
- Maier S A. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. New York: Springer, 2007
- Caldwell J D, Lindsay L, Giannini V, et al. Low-loss, infrared and terahertz nanophotonics using surface phonon polaritons. *Nanophotonics*, 2015, 4: 44–68

- 22 Khurgin J B, Boltasseva A. Reflecting upon the losses in plasmonics and metamaterials. *MRS Bull*, 2012, 37: 768–779
- 23 Khurgin J B, Sun G. Scaling of losses with size and wavelength in nanoplasmonics and metamaterials. *Appl Phys Lett*, 2011, 99: 211106
- 24 Xu X G, Ghamsari B G, Jiang J H, et al. One-dimensional surface phonon polaritons in boron nitride nanotubes. *Nat Commun*, 2014, 5: 4782
- 25 Wang T, Li P, Hauer B, et al. Optical properties of single infrared resonant circular microcavities for surface phonon polaritons. *Nano Lett*, 2013, 13: 5051–5055
- 26 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
- 27 Kumar A, Low T, Fung K H, et al. Tunable light-matter interaction and the role of hyperbolicity in grapheme-hBN system. *Nano Lett*, 2015, 15: 3172–3180
- 28 Tamagnone M, Ambrosio A, Chaudhary K, et al. Ultra-confined mid-infrared resonant phonon polaritons in van der Waals nanostructures. *Sci Adv*, 2018, 4: eaat7189
- 29 Zheng Z, Xu N, Oscurato S L, et al. A mid-infrared biaxial hyperbolic van der Waals crystal. *Sci Adv*, 2019, 5: eaav8690
- 30 Ma W, Alonso-González P, Li S, et al. In-plane anisotropic and ultra-low-loss polaritons in a natural van der Waals crystal. *Nature*, 2018, 562: 557–562
- 31 Álvarez-Pérez G, Folland T G, Errea I, et al. Infrared permittivity of the biaxial van der waals semiconductor α -MoO₃ from near-and far-field correlative studies. *Adv Mater*, 2020, 32: 1908176
- 32 Dai S, Tymchenko M, Yang Y, et al. Manipulation and steering of hyperbolic surface polaritons in hexagonal boron nitride. *Adv Mater*, 2018, 30: 1706358
- 33 Hillier J, Baker R F. Microanalysis by means of electrons. *J Appl Phys*, 1944, 15: 663–675
- 34 Egerton R F. Electron energy-loss spectroscopy in the TEM. *Rep Prog Phys*, 2008, 72: 016502
- 35 Ramasse Q M, Seabourne C R, Kepaptsoglou D M, et al. Probing the bonding and electronic structure of single atom dopants in graphene with electron energy loss spectroscopy. *Nano Lett*, 2013, 13: 4989–4995
- 36 Egerton R F. *Electron Energy-loss Spectroscopy in the Electron Microscope*. Berlin: Springer, 2011
- 37 Krivanek O L, Lovejoy T C, Dellby N, et al. Vibrational spectroscopy in the electron microscope. *Nature*, 2014, 514: 209–212
- 38 Qi R, Shi R, Li Y, et al. Measuring phonon dispersion at an interface. *Nature*, 2021, 599: 399–403
- 39 Hage F S, Radtke G, Kepaptsoglou D M, et al. Single-atom vibrational spectroscopy in the scanning transmission electron microscope. *Science*, 2020, 367: 1124–1127
- 40 Yan X, Liu C, Gadre C A, et al. Single-defect phonons imaged by electron microscopy. *Nature*, 2021, 589: 65–69
- 41 Hoglund E R, Bao D L, O'Hara A, et al. Emergent interface vibrational structure of oxide superlattices. *Nature*, 2022, 601: 556–561
- 42 Qi R S, Li N, Du J L, et al. Four-dimensional vibrational spectroscopy for nanoscale mapping of phonon dispersion in BN nanotubes. *Nat Commun*, 2021, 12: 1179
- 43 Govyadinov A A, Konečná A, Chuvilin A, et al. Probing low-energy hyperbolic polaritons in van der Waals crystals with an electron microscope. *Nat Commun*, 2017, 8: 95
- 44 Hage F S, Nicholls R J, Yates J R, et al. Nanoscale momentum-resolved vibrational spectroscopy. *Sci Adv*, 2018, 4: eaar7495
- 45 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
- 46 Barcelos I D, Bechtel H A, de Matos C J S, et al. Probing polaritons in 2D materials with synchrotron infrared nanospectroscopy. *Adv Opt Mater*, 2020, 8: 1901091
- 47 Feres F H, Mayer R A, Wehmeier L, et al. Sub-diffractive cavity modes of terahertz hyperbolic phonon polaritons in tin oxide. *Nat Commun*, 2021, 12: 1995
- 48 de Oliveira T V A G, Nörenberg T, Álvarez-Pérez G, et al. Nanoscale-confined terahertz polaritons in a van der Waals Crystal. *Adv Mater*, 2021, 33: 2005777
- 49 Lagos M J, Trügler A, Hohenester U, et al. Mapping vibrational surface and bulk modes in a single nanocube. *Nature*, 2017, 543: 529–532
- 50 Lagos M J, Trügler A, Amarasinghe V, et al. Excitation of long-wavelength surface optical vibrational modes in films, cubes and film/cube composite system using an atom-sized electron beam. *Microscopy*, 2018, 67: i3–i13
- 51 Qi R, Wang R, Li Y, et al. Probing far-infrared surface phonon polaritons in semiconductor nanostructures at nanoscale. *Nano Lett*, 2019, 19: 5070–5076
- 52 Wang L, Xu X G. Scattering-type scanning near-field optical microscopy with reconstruction of vertical interaction. *Nat Commun*, 2015, 6: 8973
- 53 Huth F, Govyadinov A, Amarie S, et al. Nano-FTIR absorption spectroscopy of molecular fingerprints at 20 nm spatial resolution. *Nano Lett*, 2012, 12: 3973–3978
- 54 Li Y, Qi R, Shi R, et al. Manipulation of surface phonon polaritons in SiC nanorods. *Sci Bull*, 2020, 65: 820–826
- 55 Guo X D, Li N, Yang X X, et al. Approaching the Purcell factor limit with whispering-gallery hyperbolic phonon polaritons in hBN nanotubes.

- 2021, arXiv: [2112.11820](https://arxiv.org/abs/2112.11820)
- 56 Li Y H, Wu M, Qi R S, et al. Probing lattice vibrations at SiO₂/Si surface and interface with nanometer resolution. *Chin Phys Lett*, 2019, 36: 026801
- 57 Venkatraman K, Rez P, March K, et al. The influence of surfaces and interfaces on high spatial resolution vibrational EELS from SiO₂. *Microscopy*, 2018, 67: i14–i23
- 58 Konečná A, Venkatraman K, March K, et al. Vibrational electron energy loss spectroscopy in truncated dielectric slabs. *Phys Rev B*, 2018, 98: 205409
- 59 Lagos M J, Hohenester U, Trugler A, et al. Probing phonon and infrared-plasmons in nanoscale interfaces. *Microsc Microanal*, 2019, 25: 598–599
- 60 Crozier P A. Vibrational and valence aloof beam EELS: A potential tool for nondestructive characterization of nanoparticle surfaces. *Ultramicroscopy*, 2017, 180: 104–114
- 61 Venkatraman K, Crozier P A. Role of convergence and collection angles in the excitation of long- and short-wavelength phonons with vibrational electron energy-loss spectroscopy. *Microsc Microanal*, 2021, 27: 1069–1077
- 62 Hage F S, Kepaptsoglou D M, Ramasse Q M, et al. Phonon spectroscopy at atomic resolution. *Phys Rev Lett*, 2019, 122: 016103
- 63 Shi R, Li Y, Luo Q, et al. Atomic resolution vibrational EELS acquired from an annular aperture. *Microsc Microanal*, 2020, 26: 2640–2641
- 64 Collins S M, Nicoletti O, Rossouw D, et al. Excitation dependent Fano-like interference effects in plasmonic silver nanorods. *Phys Rev B*, 2014, 90: 155419
- 65 Rossouw D, Couillard M, Vickery J, et al. Multipolar plasmonic resonances in silver nanowire antennas imaged with a subnanometer electron probe. *Nano Lett*, 2011, 11: 1499–1504
- 66 Venkatraman K, Crozier P A. Simultaneous excitation of phonons at the center and boundaries of Brillouin zones with high energy electron beams. 2020, arXiv: [2010.14378](https://arxiv.org/abs/2010.14378)
- 67 Lourenço-Martins H, Kociak M. Vibrational surface electron-energy-loss spectroscopy probes confined surface-phonon modes. *Phys Rev X*, 2017, 7: 041059
- 68 Li X, Haberfehlner G, Hohenester U, et al. Three-dimensional vectorial imaging of surface phonon polaritons. *Science*, 2021, 371: 1364–1367
- 69 Radtke G, Taverna D, Menguy N, et al. Polarization selectivity in vibrational electron-energy-loss spectroscopy. *Phys Rev Lett*, 2019, 123: 256001
- 70 Tizei L H G, Mkhitarian V, Lourenço-Martins H, et al. Tailored nanoscale plasmon-enhanced vibrational electron spectroscopy. *Nano Lett*, 2020, 20: 2973–2979
- 71 Dai S, Fang W, Rivera N, et al. Phonon polaritons in monolayers of hexagonal boron nitride. *Adv Mater*, 2019, 31: 1806603
- 72 Rez P, Aoki T, March K, et al. Damage-free vibrational spectroscopy of biological materials in the electron microscope. *Nat Commun*, 2016, 7: 10945
- 73 Hachtel J A, Huang J, Popovs I, et al. Identification of site-specific isotopic labels by vibrational spectroscopy in the electron microscope. *Science*, 2019, 363: 525–528

Summary for “声子极化激元的电子能量损失谱研究进展”

Recent progress on phonon polaritons probed by electron energy loss spectroscopy

Peiyi He^{1,2}, Yuehui Li^{1,2} & Peng Gao^{1,2*}

¹ International Center for Quantum Materials, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China;

² Electron Microscopy Laboratory, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China

* Corresponding author, E-mail: p-gao@pku.edu.cn

Phonon polaritons are the elementary excitations formed by the strong coupling between optical phonons and electromagnetic waves in polar materials. Dr. Huang Kun first proposed the concept of phonon polaritons when he studied the interaction between infrared light and lattice optical vibration modes of polar crystals more than 70 years ago. Huang's results revealed the infrared dispersion properties of ionic crystals, and also perfectly explained the physical origin of the so-called reststrahlen band in which electromagnetic radiation cannot propagate. Since then, the concept of polariton has been extended to other fields of physics, including exciton polariton, magnon exciton, plasmon polariton, etc. Phonon polariton has now become a basic concept for understanding lattice vibrations in crystals, and the research object has also been expanded from isotropic dielectric materials to anisotropic materials. Various new physical properties of them are gradually revealed. Due to their unique mid- and far-infrared dielectric response and low loss characteristic, phonon polaritons show great application potential in waveguides, superlensing, enhanced energy transfer and sensing, and thus have attracted extensive attention in recent years. Most recent research focuses on material systems with lower symmetry or more complex structures, in which there are rich and novel phenomena possessing broad application prospects. The widely used research method to stimulate and probe phonon polaritons is scanning near-field optical microscopy. However, due to the lack of suitable light sources, the research in the far-infrared is severely limited. In addition, the large momentum mismatch between photons and phonons also limits the stimulation and detection of large-momentum phonon polaritons by optical spectroscopy. This paper reviews the recent progress on phonon polaritons using the electron energy loss spectroscopy in a scanning transmission electron microscope (STEM-EELS). Compared with near-field optical methods, STEM-EELS has the advantages of large momentum transfer, broadband excitation and detection, high spatial resolution, high excitation and detection efficiency, flexible operation mode, etc., and can measure freestanding samples without the influence from substrates. Therefore, a series of important research results have been achieved based on this, which has become a good supplement to the near-field optical method. At present, the main disadvantage of STEM-EELS is that the energy resolution is not as high as the optical spectroscopy, but it can be expected that with the further development of the electron microscope such as monochromator hardware, electron gun and low temperature technology, the energy resolution of STEM-EELS can be further improved, making it as widely used in the field of phonon polaritons as the near-field optical method. With the rapid development of technology, it can be foreseen that in the future, STEM-EELS will play an increasingly important role in finding new polar materials, exciting new modes, detecting polar properties, and deeply understanding the interaction between light and matter at nanoscale.

phonon polariton, electron energy loss spectroscopy, scanning transmission electron microscopy, scanning near-field optical microscopy

doi: [10.1360/TB-2022-0512](https://doi.org/10.1360/TB-2022-0512)