arXiv:2304.01018v1 [physics.optics] 3 Apr 2023

使用快速电子束探测光学无极点

Carlos Maciel-Escudero, [1, 2, *] Andrew B. Yankovich, [3, *] Battulga Munkhbat, [3,4] Denis G. Baranov, [3,5] Rainer Hillenbrand, [2,6] Eva Olsson, [3, †] Javier Aizpurua, [1,7, ‡] 和 Timur O. Shegai[3, §]

[1]材料物理中心，*CSIC-UPV/EHU*，西班牙多诺斯蒂亚-圣塞巴斯蒂安，*20018*

[2]*CIC NanoGUNE BRTA* 与 *EHU/UPV* 电气与电子系，西班牙多诺斯蒂亚-圣塞巴斯蒂安，*20018*

[3]查尔姆斯理工大学物理系，瑞典哥德堡，*412 96*

[4]丹麦技术大学光子工程系，丹麦孔恩斯灵比，*DK–2800*

[5]莫斯科物理与技术学院光子学与二维材料中心，俄罗斯多尔戈普鲁德内，*141700*

[6]*IKERASQUE*，巴斯克科学基金会，西班牙毕尔巴鄂，*48011*

[7]多诺斯蒂亚国际物理中心 *DIPC*，西班牙多诺斯蒂亚-圣塞巴斯蒂安，*20018*

摘要

光学无极点是一种引人注目的电荷-电流分布，其特征是电磁辐射受到强烈抑制。它们源于电偶极和环形多极子产生的辐射之间的相消干涉。尽管人们已结合近场和远场光学技术，对介电结构中的无极子进行探测和成像，但迄今尚未探索过使用快速电子束激发无极子。在此，我们利用扫描透射电子显微镜（STEM）中的电子能量损失谱（EELS），从理论和实验两方面分析快速电子束激发二硫化钨（WS_2）纳米圆盘中的光学无极点。我们观察到电子能量损失谱中明显的谷值，并将其归因于光学无极点和无极子-激子混合态的激发。我们能够以亚纳米分辨率绘制 WS_2 纳米圆盘中激发的无极子图，并发现将电子束置于纳米圆盘上的不同位置可以控制其激发。鉴于当前对无极子现象的研究，我们认为，扫描透射电子显微镜中的电子能量损失谱将成为研究各种介电纳米谐振器中光学无极点的有用工具。

I. 引言

无极点是特定的电荷-电流分布，可产生一种以电磁辐射受到强烈抑制为特征的光学现象 [1]。这种现象通常被理解为笛卡尔电多极子产生的电磁（EM）场与环形多极子产生的电磁场之间的干涉。当这种干涉是相消的，系统便会形成一种非辐射电流构型，称为光学无散射态 [2]。在可极化纳米结构中激发无极点，会大幅抑制其散射截面，从而使纳米物体具有隐形特性 [3]，为纳米光子学中的应用 [4–8]带来广阔前景。此外，光学无极点会使电磁场集中于纳米谐振器内部，从而增强非线性谐波产生[9]、四波混频 [10]、拉曼散射 [11, 12]，以及光热非线性效应 [13]。

* 这两位作者贡献相同

† eva.olsson@chalmers.se

‡ aizpurua@ehu.eus§ timurs@chalmers.se

人们投入了大量实验和理论研究，致力于在不同的介电纳米结构中识别光学无极点态。然而，理想光学无极点的探测较为复杂，通常需要抑制其他多极共振。通常，通过设计纳米谐振器几何结构并调控入射照明来实现这种抑制 [4, 5, 8]。除远场表征外，了解局域探针如何激发无极点，对于调控并充分实现这些非辐射态的潜力也至关重要。一种用于探测无极点的有趣技术是扫描透射电子显微镜（STEM）中的电子能量损失谱（EELS），因为它不仅能够探测电偶极模式，还能探测不与远场辐射耦合或耦合较弱的四极子和高阶模式。

扫描透射电子显微镜中的电子能量损失谱采用高度聚焦的电子束，能够以数十 meV 的能量分辨率和接近原子尺度的空间分辨率绘制材料的光学性质图谱，同时将这些信息与样品的精确尺寸、形状和结构联系起来 [14, 15]。例如，电子能量损失谱已用于表征和绘制不同纳米结构中的局域等离激元 [16–19], ，探测过渡金属二硫属化物（TMDC）材料中的激子等电子激发 [20], ，预测银七聚体腔中的光学环形模式[21], ，以及绘制介电硅纳米腔的光子模式 [22]。最近，电子能量损失谱也被证明是一种有用的技术，能够以前所未有的空间和光谱分辨率解析强烈的光物质相互作用[23–27]。然而，关于快电子激发的光学无极点的详细研究仍有待开展。

本文利用电子能量损失谱（EELS）对 WS_2 纳米圆盘中的光学无极点及无极点-激子杂化进行了数值和实验分析。首先，我们计算聚焦电子束沿掠过轨迹在纳米圆盘附近传播时所经历的电子能量损失，以此识别模型高折射率介电纳米盘中的光学无极点态。纳米圆盘中诱导的电偶极与笛卡尔环形多极子之间的相消干涉，在电子能量损失谱（EEL）中表现为一个凹陷。多层 WS_2 不仅是广泛使用的激子平台，还具有较高的折射率 [28] ，因此有望激发光学无极点态。为通过 EELS 实验揭示并绘制无辐射态激发的空间分布，我们制备了 WS_2 纳米圆盘，并将实验电子能量损失谱与数值计算结果进行比较。通过改变纳米盘尺寸，可调节 WS_2 纳米圆盘支持的无极点，使其与激子跃迁共振相匹配，进而

实现 WS_2 中的无极点-激子杂化。这种光与物质相互作用机制的出现，展现了使用过渡金属硫族化合物而非其他传统高折射率材料的优势。最后，我们展示了对光学无极点进行空间映射的可能性，并通过将电子束置于纳米圆盘上的不同位置来控制其激发，证明了EELS 在探测这些特殊的非辐射电荷-电流分布方面的潜力。

II. 结果

A. 电子能量损失谱中光学无极点的理论预测

我们首先描述一种具有光学无极点态的模型高折射率介质纳米盘的电子能量损失谱中呈现的总体特征[29]。图1(a)示意了所研究的系统：电子束沿着靠近圆盘的掠过轨迹运动，从而激发介电圆盘。我们选取半径可变的圆盘R，厚度为 $d = 55$nm，介电常数为 $\varepsilon = 18$。电子束以速度$v = 0.7c$ (200 eV，c 为真空中的光速）沿 z轴运动，与纳米盘中心的距离为$b = 1.1R$ （碰撞参数）。我们使用经典介电理论数值计算电子能量损失概率 $\Gamma(\omega)$ [14, 30] ，具体方法见“方法”和补充材料 S1。

图1(b)展示了不同纳米圆盘半径 R 下计算得到的 $\Gamma(\omega)$谱，能量范围为0.5 eV至2.5 eV。可以看到，谱中的峰（白色点线）和凹谷（灰色虚线）会随着纳米谐振器半径R从300 nm减小到100nm而单调移向更高能量。我们将这些峰归因于快速电子束在纳米盘上激发的不同纳米谐振器模式（见补充材料S2）。下文将重点探讨光谱凹谷背后的物理机制，因为它们与圆盘上激发的光学无极点态有关。

无极子现象源于纳米圆盘内部电偶极矩与环面笛卡尔多极矩之间的相消干涉，二者具有相同的振幅和远场分布。为证实快速电子束激发的无极子，我们因此计算半径为250nm 的圆盘的电子能量损失概率 $\Gamma(\omega)$（图1(c)），并对电子在纳米谐振器中诱导的电流密度 $\mathbf{J}_{\mathrm{ind}}(\mathbf{r})$ 进行多极分解

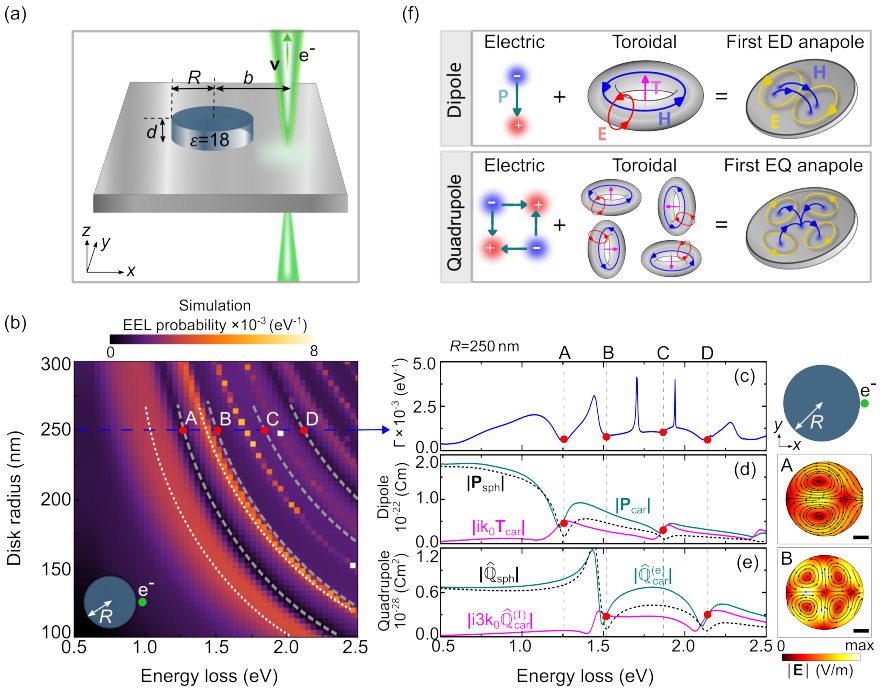


图1. 快速电子束激发光学无极点的理论描述。(a) 所研究系统示意图。蓝色圆柱表示高折射率介质纳米盘，其介电函数为 $\varepsilon = 18$，厚度为 $d = 55\text{nm}$，半径为 R。绿色射线表示聚焦电子束（e 为元电荷），以速度 v 沿 z 方向运动，与纳米盘中心的距离为 b（碰撞参数）。(b) 中的等高线图显示了电子能量损失概率 $\Gamma(\omega)$ 随纳米圆盘半径 R 和电子束经历的能量损失的变化。白色点线和灰色虚线分别作为视觉参考，标出电子能量损失谱中前两个峰和四个谷的位置。(c) 纳米盘（$R = 250\text{nm}$）的模拟电子能量损失概率谱（蓝线）。红点标出光谱谷位置。(d) 纳米盘中感生偶极矩的振幅。(e) 纳米盘中感生四极矩的振幅。图板(d)和(e)右侧的场图显示了能量为 (A) 1.2575 eV 和 (B) 1.52 eV 时，圆盘内平面$z = 0$（纳米盘高度的一半）上的总电场 $|\mathbf{E}(\omega)|$ 的振幅。比例尺为 100 nm。各情况下 $|\mathbf{E}(\omega)|$ 的最大值为：(A) $5 \times 10^8\,\text{V/m}$ 和 (B) $4 \times 10^8\,\text{V/m}$。(c) 图板旁的插图展示了电子束探测纳米盘的俯视图。(f) 电偶极子与环形偶极子，以及电四极子与环形四极子形成的无极点态示意图。

束。图1(c)中的红点标示出电子能量损失谱中出现的一系列凹陷。感应电流密度 $\mathbf{J}_{\mathrm{ind}}(\mathbf{r})$ 可用圆盘中感生的精确多极矩级数来描述。在长波近似下，每个多极矩都可以写成所谓的笛卡尔多极矩 [31–33] 的叠加。例如，长波近似下的球形电偶极矩 $\mathbf{P}_{\mathrm{sph}}(\omega)$ 可表示为电偶极矩和笛卡尔环形偶极矩的叠加：$\mathbf{P}_{\mathrm{sph}}(\omega) \approx \mathbf{P}_{\mathrm{car}}(\omega) + ik_0\mathbf{T}_{\mathrm{car}}(\omega)$，其中 $k_0 = \omega/c$ 是真空波数。当电偶极矩和笛卡尔环形偶极矩的贡献反相（$\mathbf{P}_{\mathrm{car}}(\omega) = -ik_0\mathbf{T}_{\mathrm{car}}(\omega)$），即二者发生相消干涉时，球形电偶极矩 $\mathbf{P}_{\mathrm{sph}}(\omega)$趋近于零。这就是激发光学无极点态 [3] 的条件。在补充材料 S3 中，我们进一步介绍了球形和笛卡尔多极矩的计算，以及长波近似下的多极展开。为验证高折射率介质圆盘中的无极点激发，我们计算了 250纳米圆盘内部感应电流密度 $\mathbf{J}_{\mathrm{ind}}(\mathbf{r})$ 的偶极矩和四极矩。

图1(d)展示了电球形 $|\mathbf{P}_{\mathrm{sph}}(\omega)|$ 偶极矩（黑色虚线）、笛卡尔电 $|\mathbf{P}_{\mathrm{car}}(\omega)|$ 偶极矩（绿色线）以及经缩放的环形$|ik_0\mathbf{T}_{\mathrm{car}}(\omega)|$ 偶极矩（品红色线）的计算振幅。从 $|\mathbf{P}_{\mathrm{sph}}(\omega)|$ 光谱中，我们发现约 1.25 eV 处出现一个凹谷（标记为 A）。该凹谷的出现，是因为笛卡尔偶极矩和环形偶极矩的振幅相同而相位相反（图1(d)中绿色线与品红色线在标记为 A 的能量处相交）。最重要的是，通过比较 EEL（图1(c)）与球形偶极矩（图1(d)中的黑色虚线）光谱，我们发现 $|\mathbf{P}_{\mathrm{sph}}(\omega)|$ 中的凹谷对应于 $\Gamma(\omega)$ 中的第一个凹谷，即图1(c)和(d)中第一组灰色虚线所示的位置。这证实，纳米圆盘电子能量损失谱中出现的第一个共振凹谷，属于快速电子束激发的光学无散射态。圆盘周围 1.2575 eV 处的电场分布图（图1(d)右图）显示了圆盘内部的无极点近场分布，揭示了纳米圆盘内部的强场区域，以及光学无极点现象中通常出现的两个方向相反的涡旋。我们将该无极点称为第一电偶极（ED）无散射态。需要指出的是，由于能量损失中存在高阶多极贡献，理想无散射态（电子能量损失概率为零）无法形成，因此电子能量损失谱中可观察到“衰减凹谷”。

类似地，电子能量损失谱中 1.52 eV 处的凹谷（图1(c)中标记为 B）可归因于具有相同远场分布的电四极与环面四极电流分布之间的相消干涉。为此，我们计算了感应电流密度 $\mathbf{J}_{\mathrm{ind}}(\mathbf{r})$ 的电球形四极矩 $\hat{\mathbb{Q}}_{\mathrm{sph}}(\omega)$、笛卡尔电四极矩 $\hat{\mathbb{Q}}^{(\mathrm{e})}_{\mathrm{car}}(\omega)$ 和环面四极矩 $\hat{\mathbb{Q}}^{(\mathrm{T})}_{\mathrm{car}}(\omega)$。在长波近似下，球形电四极矩可表示为 $\hat{\mathbb{Q}}_{\mathrm{sph}}(\omega) \approx \hat{\mathbb{Q}}^{(\mathrm{e})}_{\mathrm{car}}(\omega) + 3ik_0\hat{\mathbb{Q}}^{((\mathrm{T})}_{\mathrm{car}}(\omega)$（见补充材料 S3），因此激发电四极（EQ）无极点态的条件为 $\hat{\mathbb{Q}}^{(\mathrm{e})}_{\mathrm{car}} = -3ik_0\,\hat{\mathbb{Q}}^{(\mathrm{T})}_{\mathrm{car}}$。图1(e)展示了 $|\hat{\mathbb{Q}}_{\mathrm{sph}}(\omega)|$（黑色虚线）、$|\hat{\mathbb{Q}}^{(\mathrm{T})}_{\mathrm{car}}(\omega)|$（绿色线）和 $|3ik_0\hat{\mathbb{Q}}^{(\mathrm{T})}_{\mathrm{car}}(\omega)|$（品红色线）的振幅。从绿色和品红色光谱可以清楚看出，在 1.52 eV 处，笛卡尔四极矩与环面四极矩的振幅相同而相位相反，这证实电子能量损失谱中 1.52 eV 处的凹谷对应于第一电四极无极点态的激发。需要指出的是，如补充材料 S4 所示，无法通过法向入射的平面波照明激发圆盘中的电四极无极点态。快速电子束激发的第一电偶极无极点态与第一电四极无极点态在性质上的差异，可从图1(e)右图观察到；该图展示了圆盘内部 1.52 eV（标记为 B）处激发的近场分布。请注意，与第一电偶极无极点态的场分布相比（见图1(d)右图），第一电四极无极点态的场分布多出两个涡旋。这一涡旋数量的增加可归因于圆盘内部感应电流密度 $\mathbf{J}_{\mathrm{ind}}(\mathbf{r})$ 的四极分布，如图1(f)示意。最后需要指出，电子能量损失谱中后续的凹谷（图1(c)中标记为 C 和 D）属于高阶无极点态的激发，例如第二电偶极无极点态（标记为 C）和第二电四极无极点态（标记为 D）。

利用快速电子束探测光学无极点态的可能性，使电子能量损失谱成为研究涉及无极点的光学现象的有力工具。为实验验证数值计算结果，我们制备了不同半径的高折射率过渡金属二硫属化物 WS_2 纳米圆盘，并进行了电子能量损失谱测量，以在空间上分辨其光学行为。

B. WS_2 纳米圆盘的制备

我们将机械剥离的 WS_2 薄片转移到厚度为 50 nm 的氮化硅膜上，再结合电子束光刻和干法刻蚀制备 WS_2 纳米圆盘。该工艺能够形成环形刻蚀图案，并在其中心制备具有指定半径的孤立纳米盘（更多详情见方法和补充材料 S5）。纳米圆盘的厚度决定了其对探测用快速电子的光学响应，因此我们采用三种独立方法实验测量圆盘厚度：电子能量损失谱、倾斜视角扫描透射电子显微成像，以及结合光反射率和传输矩阵拟合的方法（补充材料 S6）。通过这三种方法，我们测得圆盘厚度约为 $d \approx 70$ nm。

在图 2(a) 中，我们展示了九个不同尺寸 WS_2 纳米圆盘的高角环形暗场扫描透射电子显微镜图像，表明能够精确制备半径可控、范围约为 88 nm 至 295 nm 的孤立纳米圆盘。同时采集的不同半径纳米圆盘的 53° 倾斜高角环形暗场和二次电子扫描透射电子显微图像（图 2(b)-(g)）揭示了纳米谐振器的形貌，以及制备后残留在 WS_2 纳米圆盘顶部的残留抗蚀剂材料，如图 2(e) 所示。高角环形暗场扫描透射电子显微镜图像主要由质量-厚度 Z 衬度主导 [34]，因此，最明亮的区域揭示了主要由低 Z 残留抗蚀剂材料覆盖的下方 WS_2纳米圆盘的位置和形状。为确定 WS_2 纳米圆盘和残留材料的尺寸及形貌，我们采用对表面形貌敏感的二次电子图像衬度 [35]。从图 2(b)-(g) 中，我们观察到 WS_2 纳米圆盘的两个主要特征：(i) 边缘呈现出微小的纵向排列表面起伏；(ii) 侧表面呈锥形，且底部半径较大。与平均纳米圆盘半径相比，这些 WS_2纳米圆盘半径的变化较小，因此，将我们的纳米圆盘建模为理想圆盘是对该系统的充分描述。残余抗蚀剂可能导致圆盘模式的能量发生微小偏移，但不会改变纳米谐振器模式和无极点态的激发。因此，我们的模型计算中未纳入抗蚀剂。有关制备样品的化学组成的更多细节，请参阅补充材料 S7。图 2(h) 展示了取自一个纳米圆盘中心区域的原子分辨率高角环形暗场扫描透射电子显微图像，表明 WS_2 薄片的单晶原子结构在该

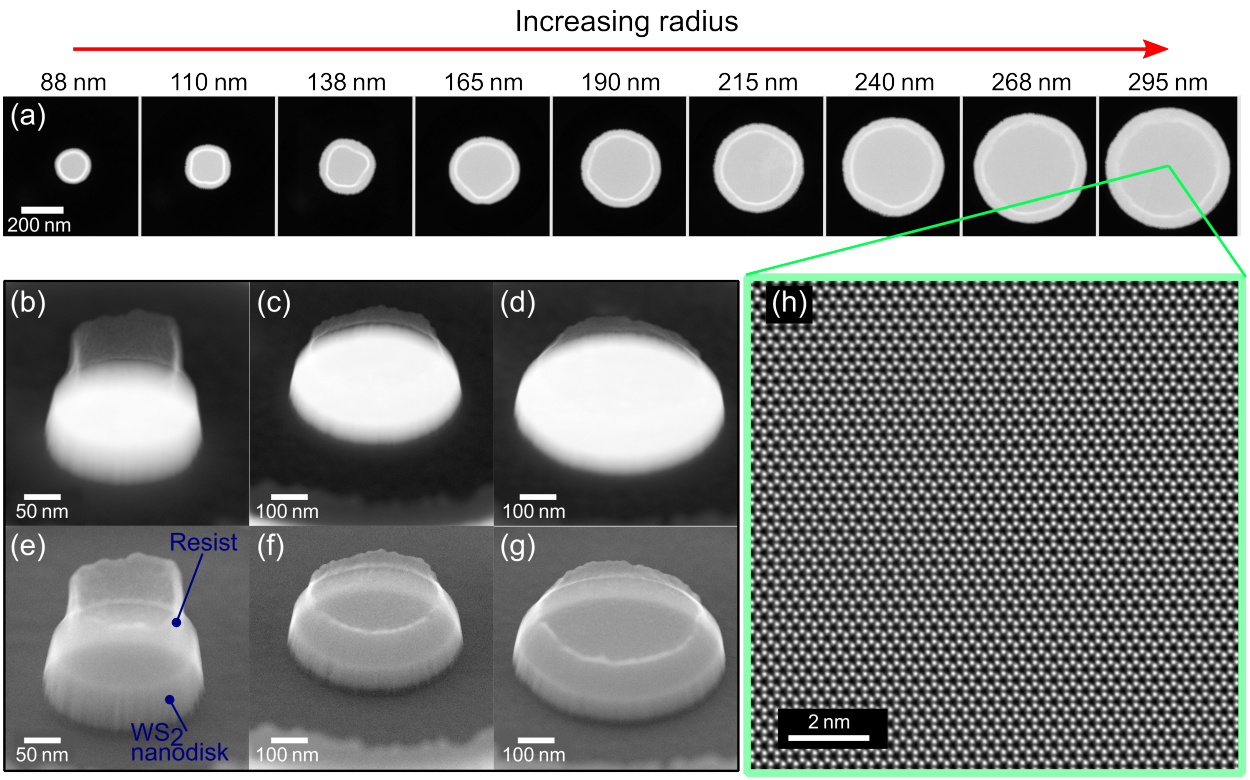


图 2. WS_2 纳米圆盘的制备。(a) 九个 WS_2 纳米圆盘的俯视高角环形暗场扫描透射电子显微镜图像，圆盘半径范围为 88 nm 至 295 nm。每幅图像顶部标出了圆盘半径，所有图像均使用 200 nm 比例尺。(b)–(d) 半径分别为 110 nm、240 nm 和 295 nm 的纳米圆盘的 53° 倾斜高角环形暗场扫描透射电子显微镜图像。(e)–(g) 同时采集的图板 (b)–(d) 所示三个纳米圆盘的 53° 倾斜二次电子扫描透射电子显微镜图像。(h) 从最大（295 nm）圆盘中心采集的原子分辨率高角环形暗场扫描透射电子显微镜图像。

纳米圆盘制备过程后得以保留。

C. 利用电子能量损失谱探测 WS_2 纳米圆盘中的光学无极点

为通过实验研究 WS_2 纳米圆盘对快速电子束的光学响应，我们进行了单色化扫描透射电子显微镜电子能量损失谱实验，使用能量为 200 keV 的电子束，空间分辨率优于 1 nm，能量分辨率为 20 meV $-$ 40meV（见方法）。图 3(a) 展示了掠射电子束在图 2(a) 所示每个纳米圆盘边缘外侧（$b < R + 5$nm）通过时获得的电子能量损失谱随纳米圆盘半径变化的情况。从电子能量损失谱中，我们观察到由低损耗信号构成

的多个尖锐峰和谷（见图 3(a)）。随着圆盘尺寸减小，峰和谷的数量逐渐减少，其位置也单调地向更高能量移动，这与我们的理论预测一致（图 1(b)）。值得注意的是，所有 WS_2 圆盘的电子能量损失谱中都出现了约 1.95 eV 处的光谱峰（图 3(a) 中的亮条纹）。请注意，超过这一能量后，电子能量损失信号会衰减并变得模糊。为便于进行定量比较，图 3(b) 和图 3(c) 分别展示了从图 3(a) 中提取的半径为 268 nm（蓝色光谱）和 110 nm（红色光谱）的纳米圆盘电子能量损失谱。我们清楚地分辨出 1.96 eV 处的峰，并将其归因于 WS_2 的 A 激子吸收带的激发（更多细节和讨论见补充材料 S1）；图 3(b) 和 (c) 中的绿色曲线显示了未图案化 WS_2薄片的电子能量损失谱，其中也可见该峰。

为更好地理解测得的电子能量损失谱，我们数值计算了半径在 88 nm 至 295 nm 之间的不同 WS_2 纳米圆盘的电子能量损失概率 $\Gamma(\omega)$（图 3(d)）。与图 1 所示的数值模拟不同，我们在图 3(d)–(f) 所示的计算中采用了包含 WS_2 的 A 激子吸收带的圆盘介电常数函数（见图 3(d) 中的亮条纹和补充材料 S1）。在整个圆盘半径范围内，实验光谱与模拟光谱在峰和谷的数量、位置及色散方面吻合良好（值得注意的是，对于每种圆盘半径，实验与模拟的电子能量损失谱中均出现 A 激子，这一点也一致）。在 1.96 eV 以上，模拟光谱中的电子能量损失信号比实验光谱中分辨得更清楚（图 3(a) 和 3(d) 中 2 eV -2.5 eV 之间的区域）。我们认为，实验信号中的这种模糊是由 WS_2 的 B、C 激子吸收带被激发所致，而模拟中未包含这些吸收带。

为检验实验光谱中的凹谷是否由激发光学无极点所致，我们分析了半径为 268 nm 的圆盘的电子能量损失信号（图 3(b) 中的蓝线）。为此，我们从图 3(d) 中提取相应的模拟光谱，并将其绘于图 3(e)（蓝色实线）。可以看到，实验结果和模拟结果均在 1 eV 至 1.5 eV 之间出现两个减弱的凹谷，分别在图 3(b) 和 (e) 中标记为 A 和 B。正如我们在图 1 中讨论的，这两个减弱的凹谷可归因于圆盘的第一电偶极态和第一电四极无极点态。我们已验证，这一能量范围内的凹谷并非由 WS_2 中的本征损耗引起。具体而言，我们模拟了模型

圆盘（ $R = 268\text{nm}$， $d = 70\text{nm}$，介电常数为人工介电常数 $\varepsilon = 18$ ，用于模拟不具有 1.96 eV 处 A 激子共振的 WS_2）。光谱如图 3(e) 所示（蓝色细线）。比较蓝色实线和细线可以发现，在低能量范围内，两种圆盘的前两个光谱凹谷（标记为 A 和 B）几乎出现在相同能量处（比较 0.5 eV -1.5eV 之间的蓝色实线和细线）。这证实了快速电子束激发了 WS_2 圆盘中的光学无极点。值得注意的是，图 3(e) 中蓝色实线光谱和细线光谱之间的差异，直接源于 1.96 eV 处 A 激子共振的出现（该共振已在 WS_2 薄片的电子能量损失谱中识别出，如图 3(e) 的绿线所示）。

1. 无极点-激子杂化

同一物体中激子共振与色散无极点共存，使这些共振特征在改变纳米圆盘半径时能够相互耦合并发生杂化 R。为探究这一现象，我们追踪第一电偶极无极点态随纳米圆盘半径从 268 nm 减小至 110 nm 的变化（图 3(a) 和 (d) 中的白色虚线），直至其能量达到 A 激子共振处，此时反托普谷发生劈裂（反交叉）。图 3(f) 清楚地展示了这一行为，其中绘出了半径为 110 nm 的圆盘的模拟光谱（红色实线，取自图 3(d)）。作为比较，我们还绘出了具有人工介电常数的模型圆盘的光谱 $\varepsilon = 18$ （红色细线）。比较两种圆盘的光谱可见，2 *eV*处减弱的反托普谷（红色细线）在红色实线中分裂为位于 1.86 eV 和 2.16 eV 的两个反托普谷。由于这两个反托普谷具有杂化性质，我们将其分别称为较低能量的无极点-激子杂化态（较低能 AE 杂化态）和较高能量的无极点-激子杂化态（较高能 AE 杂化态）。我们还可以看到两个反托普谷之间有一个峰，它源于未与无极点耦合的激子的激发。反托普谷的劈裂及反交叉特征表明第一电偶极无极点态与 A 激子之间存在耦合，这与此前通过 WS_2 纳米圆盘的远场光学光谱学所观察到的结果一致 [29]。

图 3(d) 中观察到并得到充分识别的反交叉，类似于光学腔中受限的电磁模式与偶极激发之间耦合的典型情形。然而，无极点并非圆盘的电磁模式，而是电子束 [36, 37]激发的至少两种共振模式相互干涉的结果。为了解释

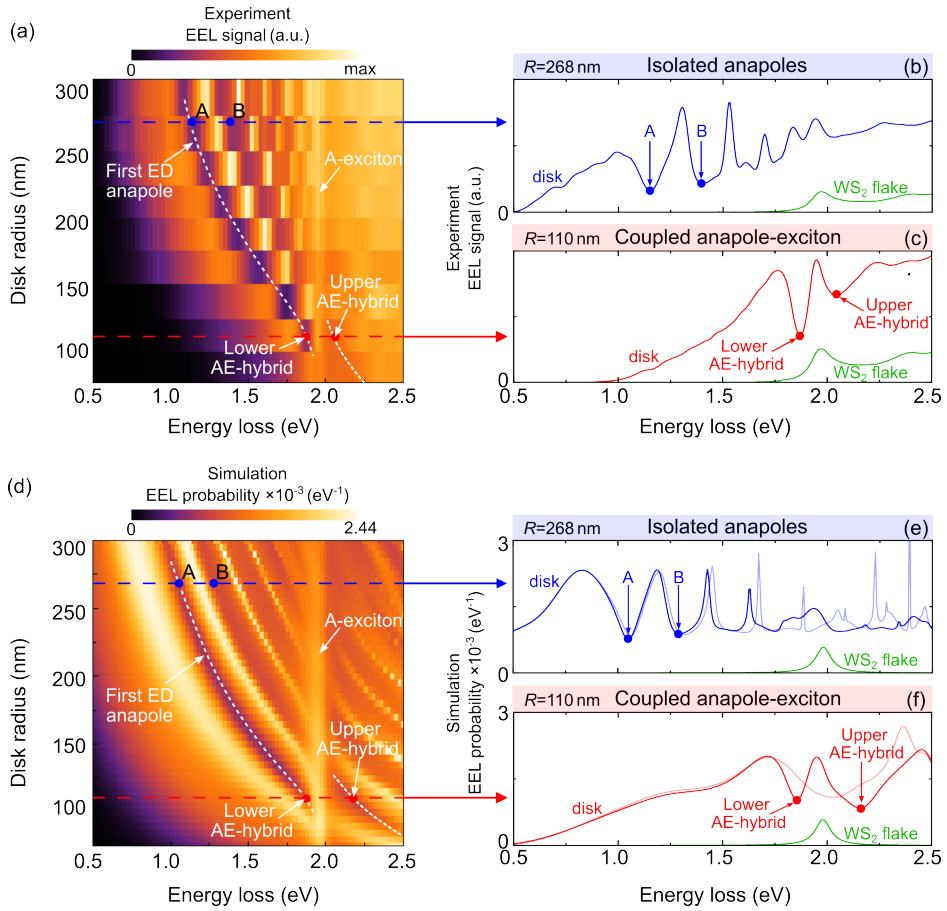


图 3. WS_2 纳米圆盘的电子能量损失谱。(a) 中的等高线图显示了图 2(a) 所示九个圆盘的实验电子能量损失谱。(b) 和 (c) 中的蓝色实线和红色实线分别显示了直径为 $R = 268$nm 和 $R = 110$ nm 的圆盘的电子能量损失谱。(b) 和 (c) 图板中的绿色曲线显示了未图案化 WS_2 薄片的电子能量损失谱。(d) 中的等高线图显示了模拟电子能量损失概率 $\Gamma(\omega)$ 随纳米圆盘半径 R和电子束经历的能量损失的变化。(e) 和 (f) 中的蓝色实线和红色实线分别显示了直径为 $R = 268$nm 和 $R = 110$ nm 的圆盘的电子能量损失谱。细蓝线和细红线所示的谱对应于使用人工介电常数 $\varepsilon = 18$的圆盘获得的 $\Gamma(\omega)$。(e) 和 (f) 图板中的绿色曲线显示了厚度为 70 nm 的 WS_2 薄片的计算 $\Gamma(\omega)$（见补充材料 S1）。(a) 和 (d) 中的白色虚线是视觉引导线，标示第一电偶极无极点态与 A 激子之间的反交叉。(a) 和 (b) 中的绿色曲线经过缩放，使其相对峰高与 (e) 和 (f) 中的一致。

第一电偶极无极点态与 A 激子之间的耦合，我们基于时域耦合模理论建立了耦合系统响应的解析模型

（TCMT）。在这一框架下，我们使用一个有效的3×3 哈密顿量来描述反托普激子系统，其中包含两个电磁模式的本征频率。这两个模式的远场干涉产生反托普谷，并与代表 WS_2 中 A 激子的第三个非辐射模式耦合。我们采用该模型，并通过以下步骤重现模拟和实验电子能量损失谱。首先，重现模型圆盘在 $\varepsilon = 18$ 条件下的模拟光谱，并求出产生第一电偶极反托普谷的两个电磁模式的本征频率。然后，利用这些数值重现 WS_2 圆盘的实验和模拟电子能量损失谱（图 3(a) 和 (d)），并求出每个电磁模式与 A 激子之间的耦合强度。通过对系统的有效 3×3 哈密顿量进行对角化，我们求得新杂化模式的本征频率。采用这一方法得到的结果见补充材料 S8，其中详细介绍了耦合模模型。分析表明，随着纳米圆盘半径倒数 $1/R$ 的变化，杂化模式之间出现明显的反交叉，说明这两个电磁模式与 A 激子共振强烈耦合。两个模式与 A 激子耦合产生的两个谷分别对应较低和较高能量的无极点-激子杂化态。

D. 光学无极点态的实空间映射

扫描透射电子显微镜中电子能量损失谱的优势之一，是能够以亚纳米空间分辨率获取样品的谱信息。通常，这是通过使用快速电子束扫描样品区域来实现的，从而获得样品在不同电子束位置处的谱信息（见方法）。在图4中，我们利用这一能力对WS_2 圆盘中激发的圆盘模式和无极点态进行空间分辨。具体而言，我们收集电子能量损失信号作为碰撞参数 b的函数。纳米圆盘沿 z轴的圆柱对称性，加上探测电子束的轨迹，使电子能量损失信号仅取决于碰撞参数。因此，对于从WS_2 纳米圆盘获得的电子能量损失信号的空间分布，我们采用二维电子能量损失线剖面表示，展示每个能量下能量损失随碰撞参数的变化。

在图4中，我们展示了直径为$R = 268\,\text{nm}$（图4(a)和4(b)）及 $R = 110\text{nm}$（图4(f)和4(g)）的纳米圆盘的实验和模拟二维电子能量损失线剖面。 $R = 268\text{nm}$纳米圆盘的线剖面显示，低损耗电子能量损失信号局限于一个环形区域

其最大值出现在纳米圆盘的边缘（见图4(a)和图4(b)中0.5 eV至1.5 eV之间的区域）。图4(e)展示了模拟的光谱，测量时电子束靠近纳米圆盘边缘（图4(a)中的蓝色虚线）。我们辨认出第一个电偶极和电四极反托普谷，分别位于约1 eV和1.25 eV处。与这些能量对应的纳米圆盘内部电场分布（见图4(c)和4(d)）证实了这些凹陷的性质。有趣的是，当电子束穿过纳米圆盘中心（$b = 0$）时，如图4(a)和图4(b)所示，电子能量损失信号几乎为零。在这种情况下，由于圆盘的圆柱对称性，电子束无法有效激发圆盘模式。

最后，从 $R = 110$nm 纳米圆盘获得的线剖面显示，电子能量损失信号在空间上局限于一个环形区域，其范围从圆盘半径的一半延伸至远超纳米圆盘边缘。光谱凹谷处（约为 1.75 eV 和 2.25 eV，如图 4(j) 所示）计算得到的电场分布呈现出清晰的类电偶极子无极点场分布（图 4(h) 和图 4(i)）。这些电场分布表明，第一电偶极无极点态与 A 激子吸收带（约 1.95 eV 处的亮条纹）杂化，形成了无极子-激子混合态。这些结果为未来研究具有更复杂空间行为的孤立无极点或无极子-激子混合态体系开展 EELS实验开辟了可能性，例如通过打破体系的圆柱对称性。

III. 结论

总之，我们证明了电子能量损失谱可用于探测高折射率介电纳米谐振器中的光学无极点态。为此，我们计算了高折射率介电纳米圆盘的电子能量损失概率，并表明电子能量损失谱中的显著凹陷与圆盘中光学无极点的激发有关。我们通过对 WS_2 纳米圆盘进行电子能量损失谱实验，验证了理论预测，并揭示了同一纳米物体中的光学无极点和无极子-激子混合态激发。此外，我们证明，扫描透射电子显微镜中的电子能量损失谱能够以亚纳米分辨率对 WS_2 纳米圆盘模式、孤立无极点及无极子-激子混合态进行空间映射。将电子束定位在 WS_2 纳米圆盘上的特定位置，即可有效控制模式激发，进而控制光学无极点的形成。

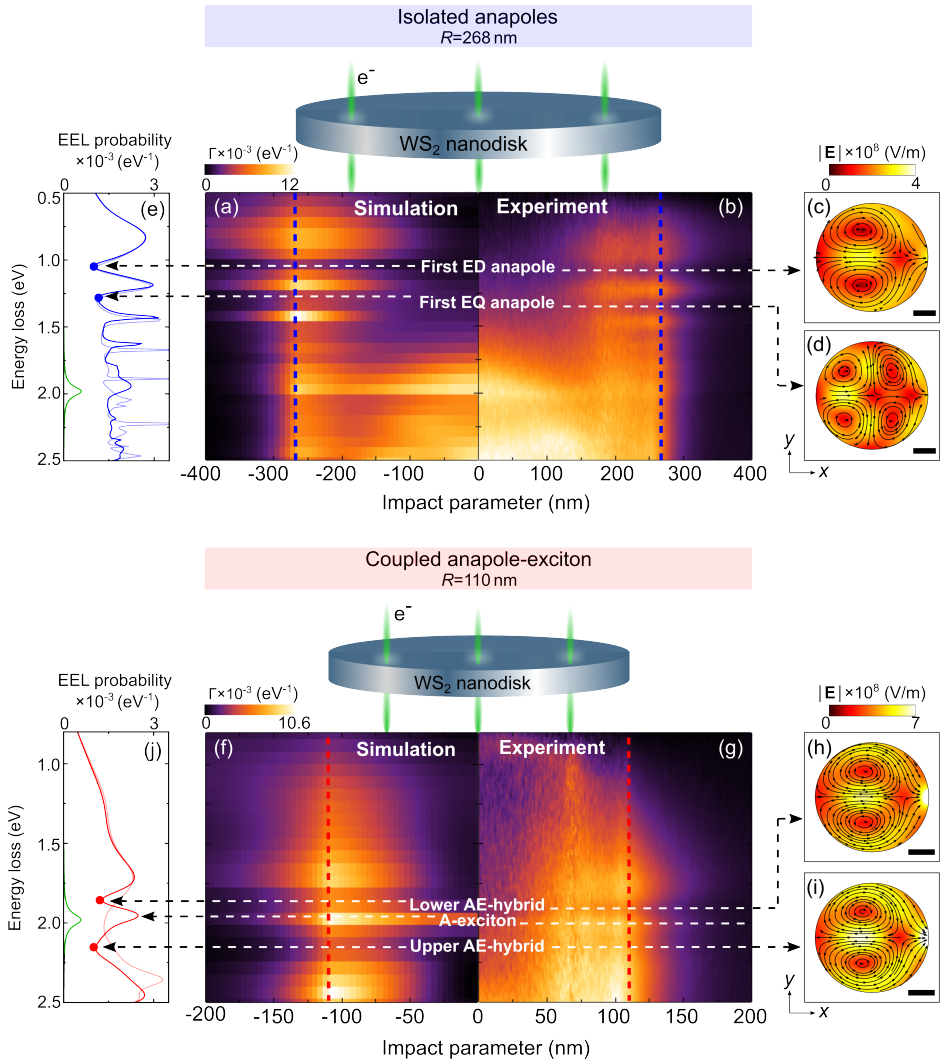


图4. WS_2 纳米圆盘的空间分辨电子能量损失。(a) 模拟和 (b) 实验电子能量损失谱，沿碰撞参数 b 记录，样品为半径 268 nm 的圆盘，如谱图上方的示意图所示。蓝色虚线表示 $b = 268\,\text{nm}$。白色虚线表示第一电偶极（1.048 eV）和第一电四极（1.276 eV）无极点态。(b) 右侧的图板显示了能量为 (c) 1.048 eV 和 (d) 1.276 eV 时，平面 $z = 0$ 上总电场 $|\mathbf{E}(\omega)|$ 的振幅。比例尺为 100 nm。(e) WS_2 圆盘（蓝色实线）、厚度为 $\varepsilon = 18$ 的模型圆盘（蓝色细线）以及厚度为 70 nm 的 WS_2 薄片的模拟 $\Gamma(\omega)$ 谱。(f)-(j) 与 (a)-(e) 相同，但对应 $R = 110\,\text{nm}$ 纳米圆盘。(h) 和 (j) 中的比例尺为 50 nm。计算 $\Gamma(\omega)$ 时，我们采用的碰撞参数为 $b = 1.05R$。

我们的结果表明，扫描透射电子显微镜中的电子能量损失谱是研究介电材料中的暗散射态及其与电子结构之间复杂相互作用的有力工具，且研究范围不止于此

光学技术能够实现什么。我们预计，研究结果将为以亚纳米空间分辨率研究介电纳米谐振器中的高阶无极点态和磁性无极点态开辟新的可能。

方法

A. 样品制备

多层 WS_2 ($\sim$ 70nm) 薄片采用胶带剥离法从块体晶体（HQ graphene）上机械剥离，并置于聚二甲基硅氧烷（PDMS）印章上，随后通过全干法转移法将其转移至厚度为 50 nm 的氮化硅（SiN）膜透射电子显微镜网格（TEMwin- dows.com）上。WS_2 纳米圆盘采用我们此前开发的方法制备，结合正性光刻胶电子束曝光与干法刻蚀 [29, 38, 39]。简而言之，首先以 4000 rpm 的转速旋涂正性 ARP 6200.13 光刻胶 1 min，随后在 120° C 下软烘烤 5 min，将 WS_2 ($\sim$ 70nm) 薄片图案化为纳米圆盘。为通过干法刻蚀在薄氮化硅膜上制备纳米圆盘，使用 Raith EPG5200 电子束光刻系统（100 keV）对样品进行曝光，形成具有不同内径和外径的环形图案，以制作后续干法刻蚀所需的光刻胶掩模（见补充材料 S4）。值得一提的是，环形图案的内径决定了纳米圆盘的直径。随后，使用 n-戊酸戊酯显影 4 min，并用氮气轻柔吹干。接着，使用 CHF_3 气体，通过干法反应离子刻蚀机（RIE）对样品进行刻蚀。通过在刻蚀后的环形图案内进行扫描透射电子显微镜衍射、原子分辨率扫描透射电子显微成像、电子能量损失谱（EELS）和能量色散X射线谱（EDS）化学分析，确保 WS_2 纳米圆盘已完全刻蚀。

B. 实验扫描透射电子显微镜成像与电子能量损失谱

扫描透射电子显微镜实验在室温下使用 JEOL Mono NEO ARM 200F 仪器，以 200 keV 加速电压进行。该显微镜配备肖特基场发射枪、双维恩滤波单色器、探针像差校正器、成像像差校正器和 Gatan Imaging Filter continuum 高分辨率光谱仪。使用约 0.1 nm 的电子探针采集高角环形暗场和二次电子扫描透射电子显微镜图像。图 2(h) 所示的扫描透射电子显微镜图像

通过对一组 50 张图像进行求和得到；求和前，根据互相关对该组图像进行配准，以校正帧间的图像刚性漂移。随后对求和图像进行傅里叶滤波，以进一步提高信噪比和 WS_2 信号。EDS实验采用双探测器系统，收集立体角最高可达 1.6 sr。

EELS实验的空间分辨率优于1 nm，能量分辨率为20 meV-40 meV，束流电流为30 pA $-$ 50 pA，电子探针会聚角为21 mrad，EELS收集角为10 mrad。图3(a)-(c)所示的电子能量损失谱采集自WS_2 纳米圆盘边缘外侧紧邻处，是由一系列共160，000条谱组成的累加结果，色散为5 meV。累加这一系列谱之前，先从每条谱中扣除了高质量的暗谱参考，并根据零能量损失峰的位置对谱进行能量对齐。累加后，使用从氮化硅窗口采集的参考光谱和仅5次迭代，通过Richardson-Lucy反卷积算法处理这些谱，以确保不会引入已知伪影 [40, 41]。反卷积用于降低感兴趣能量区间内零损失峰尾部的强度。随后，通过对每条谱在0.3eV $-$ 0.5的感兴趣范围内拟合幂律函数，将该函数外推并从光谱中扣除，从而去除剩余的零损失峰尾部。

图4所示的实验EEL线剖面均由同一样品区域的三张能谱图像生成。每张能谱图像包含 50×3500个空间像素和2048个能量通道。为提高信噪比，沿 x 方向每50个像素、沿 y 方向每7个像素进行分箱，从而生成线剖面；完成下文所述的数据处理后，将每个区域对应的三条剖面相加。按照与上述谱相同的细节，对这些谱进行高质量暗谱参考扣除、能量校准、Richardson-Lucy反卷积以及零损失峰尾部去除。此外，根据总积分EEL信号对EEL线剖面进行归一化。采集所得数据中的EEL强度会受到我们关注的低损耗光学和电子信号之外的散射源影响。例如，WS_2 的弹性衍射会将大量电子散射到能谱仪收集孔径之外；与电子束穿过纳米圆盘外部相比，穿过WS_2 纳米圆盘时，所有EEL信号都会显著减弱。此外，残余抗蚀剂的形貌和成分变化会改变EEL信号强度的空间变化。归一化

将线剖面中的每条谱归一化至其自身的总积分EEL信号，可抵消其中一些影响，并使其更便于与模拟结果进行比较。能谱图像采用双能量损失谱模式采集，色散为15 meV，以便在更宽的能量范围内采集电子能量损失谱数据，并扩大归一化过程的非弹性能量范围。将两条双能量损失谱拼接起来后，每条谱的范围可延伸至约50 eV，同时仍能分辨0.5 eV $-$ 2.5 eV范围内的圆盘模式和无极点态。

C. 数值模拟

我们使用 COMSOL Multiphysics 软件的射频模块进行了图1、图3和图4所示的数值模拟 [42]。该模块基于有限元法（FEM）在频域中求解麦克斯韦方程组。纳米圆盘被建模为半径可变的圆柱结构 R，厚度为 $d = 55$ nm（图1）和 $d = 70$ nm（图3和图4）。纳米圆盘的对称轴平行于 z方向，纳米盘中心位于坐标 (0，0，$d/2$)。沿 z方向运动的探测电子被建模为线电流（沿 z方向），其位置与纳米盘中心相距 b （碰撞参数）。对于图1和图3所示的数值计算，我们将电子束轨迹置于纳米圆盘之外，碰撞参数为 $b = 1.1 \times R$。为简化起见，图1所示的数值计算未考虑衬底；而在图3和图4中，纳米圆盘位于厚度为 50 nm、介电常数为氮化硅的衬底层上 $\varepsilon_{\mathrm{SiN}} = 4.1853$。为确保计算所得电子能量损失概率 $\Gamma(\omega)$ 数值收敛，将完整结构（电子束和纳米圆盘）置于充满空气的均匀盒中，其深度、宽度和高度均为$L_{\mathrm{PML}} = 12 \times R$。模拟区域边界采用完美匹配层（PML，厚度为 $0.1 \times L_{\mathrm{PML}}$），纳米圆盘网格采用自由三角形单元，所有其他结构则采用自由四面体单元。模拟电子束的线电流长度为 L_{PML}。材料介电常数以及电子能量损失概率计算的更多细节见补充材料 S1。

致谢

C.M.-E.感谢J. Olmos Trigo进行了富有成效的讨论。C.M.-E.和J.A.还感谢巴斯克政府为巴斯克大学优秀研究团队提供的资助，项目编号为IT 1526-22。R.H感谢西班牙科学与创新部通过Mar´ía de Maeztu卓越研究单位计划（CEX2020-001038-M/MCIN/AEI/10.13039/501100011033）以及由MCIN/AEI/10.13039/501100011033和“欧洲区域发展基金（建设欧洲之路）”资助的项目PID2021-123949OB-I00提供的支持。A.B.Y.感谢瑞典研究理事会（VR，资助编号：2020-04986）的资助。T.O.S.感谢瑞典研究理事会（VR，研究环境资助项目，编号：2016-06059）的资助。A.B.Y.、B.M.、E.O.和T.O.S.感谢克努特与爱丽丝·瓦伦堡基金会（KAW，资助编号：2019.0149）的资助。D.G.B.感谢俄罗斯联邦科学与高等教育部（协议编号：075-15-2021-606）、俄罗斯科学基金会（资助编号：21-72-00051）和BASIS基金会（资助编号：22-1-3-2-1）提供的经费支持。本研究部分工作在查尔姆斯材料分析实验室（CMAL）完成。

作者贡献

C.M.-E.、D.G.B. 和 T.O.S. 提出了这一构想。B.M. 在 T.O.S. 的指导下制备了样品。A.B.Y. 在 E.O. 的指导下进行了电子能量损失谱测量。C.M.-E. 在 R.H. 和 J.A. 的指导下进行了数值计算。C.M.-E.、D.G.B.、J.A. 和 T.O.S. 建立了用于描述反托普激子系统的理论模型，并分析了数据。C.M.-E.、A.B.Y. 和 D.G.B. 在所有作者的共同参与下撰写了手稿。E.O.、J.A. 和 T.O.S. 负责项目指导。

---

[1] V. M. Dubovik 和 V. V. Tugushev，电动力学和固体物理学中的环形矩，《物理报告》**187**，145（1990）。[2]G. N. Afanasiev 和 Y. P. Stepanovsky，基本时变环形源的电磁场，《物理学杂志A：数学与一般》**28**，4565（1995）。

[3] A. E. Miroshnichenko, A. B. Evlyukhin, Y. F. Yu, R. M. Bakker, A. Chipouline, A. I. Kuznetsov, B. Luk'yanchuk, B. N. Chichkov, and Y. S. Kivshar, 介电纳米粒子中的非辐射无极点模式, Nat. Commun. 6, 8069 (2015年).[4] K. V. Baryshnikova, D. A. Smirnova, B. S. Luk' yanchuk, and Y. S. Kivshar, 光学无极点：概念与应用, Adv. Opt. Mater. 7, 1801350 (2019年).[5] V. Savinov, N. Papasimakis, D. P. Tsai, and N. I. Zheludev, 光学无极点, 《通讯物理》 2, 69 (2019年).[6] K. Koshelev, G. Favraud, A. Bogdanov, Y. Kivshar, and A. Fratalocchi, 共振介电纳米结构中的非辐射光子学, Nanophotonics 8, 725 (2019年).[7] V. A. Zenin, A. B. Evlyukhin, S. M. Novikov, Y. Yang, R. Malureanu, A. V. Lavrinenko, B. N. Chichkov, and S. I. Bozhevolnyi, 高阶无极点态的振幅-相位近场直接观测, Nano Lett. 17, 7152 (2017年).[8] Y. Yang and S. I. Bozhevolnyi, 纳米光子学中的非辐射无极点态：从基础到应用, 《纳米技术》30, 204001 (2019年).[9] G. Grinblat, Y. Li, M. P. Nielsen, R. F. Oulton, and S. A. Maier, 在无极点模式激发下单个锗纳米圆盘中的三次谐波产生增强, Nano Lett. 16, 4635 (2016).[10] G. Grinblat, Y. Li, M. P. Nielsen, R. F. Oulton, and S. A. Maier, 多共振锗纳米盘中的简并四波混频, ACS Photonics 4, 2144 (2017 年).[11] D. G. Baranov, R. Verre, P. Karpinski, and M. K¨all, 硅纳米盘中的无极点增强本征拉曼散射, ACS Photonics 5, 2730 (2018年).[12] T. D. Green, D. G. Baranov, B. Munkhbat, R. Verre, T. Shegai, and M. K¨all, 高折射率过渡金属二硫属化物米氏纳米谐振器中的光学材料各向异性, 《Optica》7, 680 (2020年).[13] T. Zhang, Y. Che, K. Chen, J. Xu, Y. Xu, T. Wen, G. Lu, X. Liu, B. Wang, X. Xu, et al., 纳米结构硅中无极点介导的巨大光热非线性, Nature commu- nications 11, 3027 (2020年).[14] F. J. G. D. Abajo, 电子显微术中的光学激发, 《现代物理评论》82, 209 (2010).[15] A. Polman, M. Kociak, and F. J. G. de Abajo, 面向纳米光子学的电子束光谱学, Nat. Mater. 18, 1159 (2019).

[16] J. Nelayah、M. Kociak、O. St´ephan、F. J. G. de Abajo、M. Tenc`e、L. Henrard、D. Taverna、I. Pastoriza-Santos、L. M. Liz-Marz´an 和 C. Colliex，单个金属纳米颗粒上表面等离激元的成像，Nat. Phys. 3, 348（2007年）。[17] F.-P. Schmidt、H. Ditlbacher、U. Hohenester、A. Hohenau、F. Hofer 和 J. R. Krenn，银纳米圆盘中的暗等离激元呼吸模，Nano Lett. 12, 5780（2012年）。[18] A. B. Yankovich、R. Verre、E. O. abd Anton E. O. Persson、V. Trinh、G. Dovner、M. K¨all 和 E. Olsson，暗表面等离激元的多维杂化，ACS Nano 11, 4265（2017年）。[19] Y. Wu、G. Li 和 J. P. Camden，利用电子能量损失谱探测纳米颗粒等离激元，Chemical Reviews 118, 2994（2018年）。[20] L. H. G. Tizei、Y.-C. Lin、M. Mukai、H. Sawada、A.-Y. Lu、L.-J. Li、K. Kimoto 和 K. Sue- naga，二维材料中亚波长尺度的激子成像，Phys. Rev. Lett. 114, 107601（2015年）。[21] S. Guo、N. Talebi、A. Campos、M. Kociak 和 P. A. van Aken，动态环面矩的辐射，ACS Photonics 6, 467（2019年）。[22] D. T. L. Alexander、V. Flauraud 和 F. Demming-Janssen，利用电子能量损失谱对图案化硅纳米腔中光子本征模进行近场成像，ACS Nano 15, 16501（2021年）。[23] A. Kone˘cn´a、T. Neuman、J. Aizpurua 和 R. Hillenbrand，表面增强分子电子能量损失谱，ACS Nano 12, 4775（2018年）。[24] A. B. Yankovich、B. Munkhbat、D. G. Baranov、J. Cuadra、E. Ols´en、H. Louren¸co-Martins、L. H. G. Tizei、M. Kociak、E. Olsson 和 T. Shegai，利用电子显微术在纳米尺度可视化等离激元-激子极化激元的空间变化，Nano Lett. 19, 8171（2019年）。[25] O. Bitton、S. N. Gupta、L. Houben、M. Kvapil、V. K˘r´apek、T. ˘Sikola 和 G. Haran，快电子揭示暗等离激元腔模的真空拉比劈裂，Nat. Commun. 11, 487（2020年）。[26]L. H. G. Tizei、V. Mkhitaryan、H. Louren¸co-Martins、L. Scarabelli、K. Watanabe、T. Taniguchi、M. Tenc´e、J.-D. Blazit、X. Li、A. Gloter、A. Zobelli、F.-P. Schmidt、L. M. Liz-Marz´an、F. J. Garc´ıa de Abajo、O. St´ephan 和 M. Kociak，定制纳米尺度等离激元增强振动电子能谱，Nano Lett. 2, 2973（2020年）。

[27] M. J. Lagos, P. E. Batson, Z. Lyu, and U. Hohenester, Imaging strongly coupled plas- 单层声子模式（位于中红外双天线中），ACS Photonics 8, 1293 (2021).[28] H. Ling, R. Li, and A. R. Davoyan，采用块体过渡金属二硫族化合物实现全范德华集成纳米光子学，ACS Photonics 8, 721 (2021).[29] R. Verre, D. G. Baranov, B. Munkhbat, J. Cuadra, M. K¨all, and T. Shegai，过渡金属二硫属化物纳米圆盘作为高折射率介电米氏纳米谐振器，Nat. Nanotechnol. 14, 679 (2019).[30] U. Hohenester，《纳米与量子光学：基本原理与理论导论》（Springer，瑞士，2020年）。[31] I. Fernandez-Corbaton, S. Nanz, R. Alaee, and C. Rockstuhl，局域电流分布的精确偶极矩，Opt. Express 23, 33044 (2015).[32] R. Alaee, C. Rockstuhl, and I. Fernandez-Corbaton，超越长波近似的电磁多极展开，Opt. Commun. 407, 17 (2018).[33] R. Alaee, C. Rockstuhl, and I. Fernandez-Corbaton，精确多极分解及其在纳米光子学中的应用，Adv. Opt. Mater. 7, 1800783 (2019).[34] S. J. Pennycook and P. D. Nellist，《扫描透射电子显微镜》（Springer，纽约，2011）。[35] Y. Zhu, H. Inada, K. Nakamura, and J. Wall，使用像差校正电子显微镜通过二次电子成像单原子，Nat. Mater. 8, 808 (2009).[36] C. W. Hsu, B. G. DeLacy, S. G. Johnson, J. D. Joannopoulos, and M. Solja˘ci´c，纳米结构粒子散射暗态的理论判据，Nano Lett. 14, 2783 (2014).[37] F. Monticone, D. Sounas, A. Krasnok, and A. Al´u，非辐射模式能否被外部激发？非散射态与嵌入本征态，ACS Photonics 6, 3108 (2019).[38] B. Munkhbat, A. B. Yankovich, D. G. Baranov, R. Verre, E. Olsson, and T. O. Shegai，具有原子级精度的过渡金属二硫属化物超材料，Nat. Commun. 11, 4604 (2020).[39] B. Munkhbat, B. K¨u¸c¨uk¨oz, D. G. Baranov, T. J. Antosiewicz, and T. O. Shegai，用于先进纳米光子学的纳米结构过渡金属二硫属化物多层结构，Laser & Photonics Reviews 17, 2200057 (2022).[40] A. Gloter, A. Douiri, M. Tenc´e, and C. Colliex，提高电子能量损失谱的能量分辨率：单色器方案的替代方法，Ultramicroscopy 96, 385 (2003).

[41] C. Colliex、M. Kociak 和 O. St´ephan，纳米尺度表面等离激元的电子能量损失谱成像，Ultramicroscopy **162**，A1（2016）。[42] COMSOLMultiphysics v.5.5.www.comsol.com。COMSOL AB，斯德哥尔摩，瑞典。