新型等离激元光学和过渡金属二硫化物复合体系

郑迪¹, 李杨¹, 陈文¹, 付统¹, 孙嘉伟², 张顺平^{1*}, 徐红星^{1,2*}

1. 武汉大学物理科学与技术学院, 武汉 430072;

2. 武汉大学高等研究院, 武汉 430072

*联系人, 张顺平, E-mail: spzhang@whu.edu.cn; 徐红星, E-mail: hxxu@whu.edu.cn

收稿日期: 2019-04-07; 接受日期: 2019-06-04; 网络出版日期: 2019-08-12

国家重点基础研究发展计划(编号: 2015CB932400)、国家自然科学基金(编号: 91850207, 11674255, 11674256)和中国科学院战略性先导科技专项(编号: XDB30201000)资助项目

摘要 过渡金属二硫化物(Transition Metal Dichalcogenides, TMDs)以其优异的光电子学特性, 在诸如光捕获、光电探测、光电晶体管、发光二极管以及纳米激光器等领域中展现出了强大的应用潜力, 成为当前研究前沿热点之一. 少层TMDs材料的带隙处于可见和近红外区间, 其激子在室温下具有很大的束缚能、高谐振子强度, 且单层TMDs由于空间反演对称性的破缺具有能谷选择的圆二色性等, 这些特性使得TMDs材料格外引人注目. 金属纳米结构的表面等离激元具有亚波长的光局域特性, 可通过合理的结构设计实现对其共振波长、频谱宽度、近场增强倍数、远场辐射特性的灵活控制. 将等离激元光学结构和过渡金属二硫化物相结合可大幅拓宽纳米光子学前沿基础问题研究与纳米光电器件的设计应用. 本文综述了表面等离激元和TMDs材料复合体系的最新研究进展, 着重阐述了为何这类复合体系能够提供他们各自体系所不能具有的特性. 比如, 表面等离激元的近场增强(场局域)效应可极大增强许多纳米光学系统中的光与物质相互作用强度, 可用于对TMDs材料的光吸收、光发射、光电流以及非线性光学等过程进行调制. TMDs材料具备的受外界环境调控的强激子效应和能谷选择的圆二色性等特性, 可为表面等离激元纳米结构提供丰富的主动调制手段与能谷自由度. 最后展望了该新型复合体系未来的研究方向和机遇.

关键词 表面等离激元, 金属纳米结构, 过渡金属二硫化物, 激子, 弱耦合, 强耦合

PACS: 73.20.Mf, 71.35.-y, 78.67-n, 51.70.+f

1 引言

近年来, 过渡金属二硫化物(Transition Metal Dichalcogenides, TMDs)由于其优异的光电子性能, 已经

成为世界范围内新材料的研究热点^[1-4]. 单层TMDs材料由一个六边形的晶格结构组成, 其中过渡金属原子(Mo, W, Ru, Nb, Re, Ni, V等)和硫族元素原子(S, Se, Te等)之间通过离子共价键结合, 一层过渡金属原子被

引用格式: 郑迪, 李杨, 陈文, 等. 新型等离激元光学和过渡金属二硫化物复合体系. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2019, 49: 124205
Zheng D, Li Y, Chen W, et al. The novel plasmonics-transition metal dichalcogenides hybrid nanostructures (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2019, 49: 124205, doi: [10.1360/SSPMA-2019-0111](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2019-0111)

夹在两层硫族元素原子中间, 形成空间三层结构, 它们可以用通用的化学式 MX_2 来表示(M代表金属元素, X代表硫族元素). 通常, 当2H相的TMDs从多层减少到单层时, 它将从间接带隙半导体转变为直接带隙半导体, 其带隙位于可见和近红外区间^[2,5]. 在比较宽的光谱范围内, 层状TMDs材料都极其适合作为光发射和吸收材料. 然而, 毕竟只有一层或几层原子层, TMDs材料自身光捕获能力还不够强, 且自身缺乏响应频谱可调谐能力, 这些因素限制了TMDs材料的某些实际应用.

为了优化TMDs材料的性能, 人们将TMDs材料与微腔、超构表面、金属纳米结构等光学体系组合起来, 为TMDs定制了一个特定的外部光学环境, 实现TMDs光学性能的调控^[6-12]. 典型例子包括将TMDs与高品质介质光子晶体微腔组合实现单原子层增益材料的激光器^[7,8], 将TMDs与法布里-珀罗腔组合实现激子极化激元, 将TMDs与超构表面组合形成功能化表面, 将TMDs与金属纳米结构组合实现激子发光增强或能谷信息的读取等^[9-11]. 其中, 构建金属等离激元光学(Plasmonics)纳米结构和TMDs的复合体系成为当前的研究热点之一^[13,14]. 表面等离激元(Surface Plasmon)是金属中导带电子集体振荡的元激发, 它具有极强的光捕获能力、局域场增强效应与对系统参数的敏感性. 其中近场增强效应是诸多纳米光学系统中增强光与物质相互作用过程的物理基础. 通过合理地选取和设计表面等离激元纳米结构, 可以实现对结构共振波长、共振响应频谱宽度、近场增强倍数、远场辐射特性的灵活控制. 基于表面等离激元和TMDs材料的复合体系在弱耦合作用区间的表面增强光谱领域, 如增强拉曼、增强非线性和增强荧光与光电流中展现出极其重要的应用价值. 同时, 在强耦合作用区间, 利用表面等离激元和TMDs材料构建强耦合体系以及动态调制的强耦合器件也为研究与其相关的基础物理现象提供了新的平台. 另外, 由表面等离激元产生的热电子注入效应可以有效地改变TMDs材料中载流子密度, 这种效应在光电检测以及光催化领域具有显著的应用价值.

本文从基本的表面等离激元和TMDs的特性出发, 着重介绍了目前在集成表面等离激元和TMDs复合体系中的最新研究进展. 通过讨论复合体系各自组分的特性以及弱耦合和强耦合区间的耦合效应, 综述了利用表面等离激元和过渡金属二硫化物结合所产生的新效应、新器件以及相关的应用策略.

2 表面等离激元和过渡金属二硫化物的特性

2.1 表面等离激元增强光与物质的相互作用

表面等离激元可以分为传导表面等离激元(Surface Plasmon Polaritons, SPP)和局域表面等离激元(Localized Surface Plasmons, LSP). 传导表面等离激元是存在于金属和介质界面上的自由电子电荷密度波与电磁波的耦合形成的集体激发. 以单一金属-空气界面的SPP为例, 通过求解麦克斯韦方程组, 并利用电场的边界连续性条件, 我们可以得到这种表面电荷密度波的波矢和频率之间的关系, 这也就是SPP的色散关系, 如下式所示:

$$k_{\text{SPP}} = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m(\omega)}{\varepsilon_d + \varepsilon_m(\omega)}}, \quad (1)$$

其中, $k_0 = \omega / c$ 是光在自由空间的波数, ε_d 是介质的介电常数, $\varepsilon_m(\omega)$ 是金属随频率变化的介电常数. 在靠近光频段, 金属的介电常数可以用Drude模型进行描述:

$$\varepsilon_m(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad (2)$$

其中, $\omega_p = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_e}$ 是金属等离激元共振频率, m_e 是电子有效质量. 以空气和金属界面为例, 当 $k_{\text{SPP}} \rightarrow \infty$ 时, 可以得到表面等离激元频率 $\omega_{\text{sp}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$. 将式(2)带入式(1)中, 即可绘制出表面等离激元的色散关系, 如图1(a)所示. 在低频区间, 表面等离激元趋近于自由空间的光的行为, 显示出非局域(传播)的特性. 当频率趋近 ω_{sp} 时, 表面等离激元波长小于自由空间光波波长, 电场被紧紧地束缚在金属表面, 往自由空间方向极快地衰减, 显示出局域特性. 从SPP的色散关系可以看到, SPP的动量始终大于自由空间中光子动量, 这也就是说自由空间入射的光无法直接激发SPP, 需要特定的动量补偿机制才能有效地对其进行激发, 常见的激发方式有棱镜耦合、光栅耦合等^[15]. 考虑金属和空气界面沿着x方向传播的SPP, $z=0$ 是空气和金属的分界面, 则SPP是磁场沿y方向的横磁模式. 图1(b)中的颜色展示了y方向磁场(H_y)的瞬时分布, 白色箭头的方向和长度分别表示电场的方向和大小. 由于在金属界面形成

图 1 (网络版彩图)(a) 无限大金属、空气界面表面等离激元的色散曲线; (b) 金属、空气界面表面等离激元的电场和磁场分布, 背景表示 y 方向的磁场分布, 白色箭头的方向和长短表示电场的方向和大小; (c) 表面等离激元的电场沿着 z 方向呈指数衰减

Figure 1 (Color online) (a) Dispersion relation of SPP at infinite metal and air interface; (b) the electromagnetic field distribution of surface plasmon at metal-air interface, the background is the distribution of the y -component of the magnetic field, and the orientation and length of the black arrows indicate the direction and amplitude of the electric field; (c) the electric field decay exponentially in the z -direction (perpendicular to the interface) at both medium, reflecting the bound, non-radiative nature of SPP.

的面电荷密度分布, 电场垂直于金属和空气界面. 如图1(c)所示, 电场在垂直于界面方向呈指数衰减, 靠近金属表面附近的电场得到了极大增强.

当金属纳米颗粒尺寸接近或小于光的波长时, 由于颗粒边界条件的限制, 电荷密度波将被局域在金属纳米颗粒上, 其周围形成局域的光场, 这就是LSP. LSP并不具有连续的色散关系, 而是不同阶次的离散的共振模式^[15]. 共振时, 金属表面的电场得到极大的增强. 表面等离激元近场增强效应已被广泛地运用于表面增强拉曼光谱、表面增强荧光、增强光学力与俘获、光电子器件、生物传感等众多领域^[16-20]. 特别是在表面增强拉曼领域, 近场增强效应基本主导了测试中的表面增强拉曼的增强因子. 纳米颗粒上形成的局域表面等离激元的电场增强因子主要由材料性质和颗粒的结构形状两个因素决定^[16,18,21]. 如图2(a)–(c)为银纳米球、纳米三角、纳米棒的近场分布轮廓图, 可以看到, 单颗粒结构的电场增强较弱, 基本在1–100倍, 进一步提高近场的增强倍数可以采用耦合结构, 如图2(d)所示的银球二聚体中, 在间隙区间, 近场的增强可以到达338倍. 同样, 在银纳米立方-金膜体系中, 由金膜构成的镜面效应, 也可以使得在间隙区间近场的增强达到450倍(图2(e)). 可见, 通过设计表面等离激元纳米结构的结构特性, 可以灵活地调节表面等离激元近场的分布、增强和远场发射方向等特性. 如果将这些颗粒集成阵列, 其颗粒近场之间的相互干涉还可以进一步增大电场增强并减小表面等离激元峰宽^[22].

2.2 相互作用的弱耦合与强耦合区间

由于表面等离激元的近场增强效应, 处于近场中的原子或类原子体系(如半导体中的激子)和光的相互作用也就自然得到增强. 其中, 按照相互作用的强弱, 可以大致地将作用区间分为弱耦合区间和强耦合区间. 处于这两个不同的耦合区间的复合体系, 其光学性质将会出现较大的差异. 对于激子和等离激元构成的复合体系, 它们之间的耦合可以用J-C模型的形式来描述^[23]. 偶极近似下, 耦合体系哈密顿量的矩阵元素可以写为 $H_{ij} = \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}_{\text{vac}}(\mathbf{r}) = \hbar g$, 其中 $\boldsymbol{\mu} = e\langle j|\mathbf{r}|i\rangle$ 是二能级光学发射体的跃迁偶极矩, $\mathbf{E}_{\text{vac}}(\mathbf{r})$ 是在特定光学发射体位置处的等离激元纳米谐振腔共振模式的真空电场, e 和 $\hbar$ 是基本电荷量和约化普朗克常量, $\mathbf{r}$ 是位置矢量算符. 由此, 纳米谐振腔和光学发射体的耦合强度可以写为 $g = \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}_{\text{vac}}(\mathbf{r}) / \hbar$. 当 $g < (\Gamma_{\text{cav}} + \Gamma_{\text{em}}) / 4$ 时, 其中 $\hbar\Gamma_{\text{cav}}$ 和 $\hbar\Gamma_{\text{em}}$ 分别是纳米谐振腔和光学发射体的线宽. 我们称耦合体系处于弱耦合作用区间. 在弱耦合区间, 谐振腔和光学发射体之间没有相干的能量交换, 或者说由于耦合强度较低, 能量交换的速率小于各耦合组分的衰减速率, 能量交换在能形成一个完整的周期之前, 体系的能量就已经损耗殆尽. 在弱耦合区间, 由于受到等离激元局域场的影响, 光学发射体的衰减速率会被加快, 这种光学发射体自发辐射速率被外部环境变化所调制的现象, 被称为珀塞尔效应(Purcell Effect). 该效应可以通过珀塞尔因子(Purcell Factor)定量地描述^[24,25], 它的表示式可以写为

图 2 (网络版彩图)(a)–(c) 电磁计算模拟的银纳米颗粒场增强分布图. 球直径60 nm, 最大增强倍数为19倍; 三角边长60 nm, 厚度20 nm, 最大增强倍数为103倍; 棒长60 nm, 宽15 nm, 最大增强倍数为106倍. (d) 直径60 nm银纳米球二聚体(间隙2 nm)的近场增强轮廓图, 最大电场增强倍数为338倍; (e) 65 nm银纳米立方-金膜体系的近场分布轮廓图. 银立方和金膜的间隙是3 nm, 最大电场增强倍数为450倍, 相比较于(a)–(c)所示的单颗粒表面等离子元结构, 耦合体系间隙模式的电场得到了极大的增强

Figure 2 (Color online) Electromagnetic calculations of the near-field distribution of different silver nanoparticles. (a) A nanosphere (diameter 60 nm) has a maximum field enhancement factor of 19; (b) a nanoprism (edge 60 nm, thickness 20 nm) has a maximum enhancement factor of 103; (c) a nanorod (length 60 nm, width 15 nm) has a maximum enhancement factor of 106; (d) a silver nanosphere dimer (diameter 60 nm, gap 2 nm) has a maximum enhancement factor of 338; (e) a silver nanocube over mirror system (cube side length 65 nm, gap 3 nm) has a maximum enhancement factor of 450. The gap mode of the coupled systems in (d) and (e) have a stronger field enhancement compared to the single nanoparticle plasmon modes in (a)–(c).

$$F_P = \frac{\Gamma_{\text{em}}}{\Gamma_{\text{em}}^0} = \frac{g^2}{\Gamma_{\text{cav}}\Gamma_{\text{em}}^0} = \frac{3}{4\pi^2} \left(\frac{\lambda}{n} \right)^3 \frac{Q}{V}, \quad (3)$$

其中, Γ_{em} 是光学发射体在等离子元电场中的衰减速率,

$$\Gamma_{\text{em}}^0 = \frac{nd^2\omega^3}{3\pi\hbar\epsilon_0 c^3}$$

是自由空间中的辐射衰减速率.

当满足 $g > (\Gamma_{\text{cav}} + \Gamma_{\text{em}})/4$ 的条件时, 耦合体系就处于强耦合作用区间. 在这个区间, 耦合体系中至少存在一个周期的相干能量交换, 耦合强度越高, 这种能量交换的周期也就越多, 能观测到的Rabi振荡周期也就越多. 时域中的Rabi振荡, 在频域中则表现为Rabi劈裂. 于是, 处于强耦合区间的体系, 我们从表征其性质的光谱中, 通常能观察到频谱劈裂^[26–28].

2.3 过渡金属二硫化物的光学特性

自从2004年, Novoselov等人^[29]首次通过机械剥离得到单层石墨烯, 研究者对二维范德瓦尔斯单原子层材料展开了深入的研究. 这一系列的二维材料主要包含: (1) 以石墨烯和氮化硼为代表的六元环状单原子层; (2) 以过渡金属硫属化合物(MoS_2 , WS_2)和金属卤化物(PbI , MoCl)为代表的三原子层晶体; (3) 金属氧化物(MnO_2 , WO_3)和双金属氢氧化物($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}$)以及黑磷(Phosphorene)等. 这些材料在纳米光子学、传感、能源储备和光电子器件中都展现出了极大的应用潜力, 成为了目前研究的热点.

在层状TMDs中, 过渡金属原子和硫族元素原子之间通过离子共价键结合, 一层过渡金属原子被夹在

两层硫族元素原子中间, 形成空间三层结构. 这种空间三层结构的原子层通过范德瓦尔斯力层层堆叠, 最终形成体状材料. 由不同的过渡金属原子和硫族元素原子组合的TMDs有40多种, 本小节主要介绍以 WS_2 , MoS_2 , WSe_2 和 MoSe_2 为代表的二维直接带隙半导体材料的相关光学性质.

这些TMDs材料的一个显著特性是, 当其从体状材料不断减薄到单层原子层时, 可以从间接带隙半导体转变为直接带隙半导体^[30], 光吸收和发射的强度得到增强. 如图3(a)所示为单层TMDs材料的原子构型示意图, 蓝色是过渡金属原子, 橘红色是硫族元素原子^[31]. 右上区域放大图是晶格三维结构的侧视图, 下面是标记有 Γ 点和+K和-K点的六边形布里渊区. 如图3(c)和(d)所示分别为单层 WS_2 和 MoS_2 的能带结构, 图3(e)和(f)为室温下单层 WS_2 和 MoS_2 的吸收和荧光^[32]. 荧光光谱中包含 X_A 激子和 X_B 激子两个共振峰, 其中 X_B 激子

荧光发射非常弱. 直接带隙的单层TMDs材料使得和其带隙具有相同光子能量的光子更容易被吸收或者发射, 而不需要声子辅助的过程. 实验上, 单层 MoS_2 荧光的强度基本上是体状材料的 10^4 倍^[5], 结合二维材料天然可集成的优点, 其在光电子领域具有丰富的应用, 如光电探测器^[33–36]、光电晶体管和调制器^[3,37]、发光二极管^[38–40]和激光器^[7,41]等. 单层TMDs发光的量子效率取决于很多因素, 包括制备的技术(机械剥离或者化学气相沉积)、材料所在的衬底、材料的缺陷种类与密度等. 通常, 单层TMDs材料的量子效率都比较低, 大概在0.1%–10%. 然而, 通过和表面等离激元结构相结合^[9,42–44]或者是合理的化学处理^[45,46], 单层TMDs的量子效率可以极大地提升.

二维系统显著减弱的介电屏蔽效应和量子限制效应使得TMDs中的导带电子与价带空穴之间库仑相互作用很强, 从而在可见和近红外区间具有强烈的激子

图 3 (网络版彩图)(a) 单层二维过渡金属二硫化物材料晶格示意图, 蓝色是过渡金属原子, 橘红色是硫族元素原子. 右上是晶格三维结构的侧视图, 右下是标记有 Γ 点和+K和-K点的六边形布里渊区. (b) 单层过渡金属二硫化物带间跃迁的能谷光学选择定则. 右旋圆偏光(σ^+)和+K(红)能谷相耦合, 左旋圆偏光(σ^-)和-K(蓝)能谷相耦合. (c), (d) 单层二硫化钨和二硫化钼的能带结构, 绿线和黑线分别是价带和导带. (e), (f) 单层二硫化钨和二硫化钼的吸收和荧光, 蓝线是荧光, 黄线是吸收. (a)和(b)图摘自文献^[31]; (c)–(f)图摘自文献^[32]

Figure 3 (Color online) (a) Top view of the monolayer TMD hexagonal crystal structure composed of transition metal atoms (blue) and chalcogen atoms (orange). A side view shows the 3D structure. The bottom is the hexagonal Brillouin zone with the Γ point and the two inequivalent +K and -K points. (b) Valley-dependent optical selection rules for interband transitions in monolayer TMD. σ^+ polarized light couples to the +K (red) valley, and σ^- polarized light couples to the -K (blue) valley. (c) and (d) Band structure of monolayer WS_2 and MoS_2 . Green and black curves demonstrate the valence and conduction bands. (e) and (f) Absorption spectrum (orange curve) and photoluminescence (blue curve) of monolayer WS_2 and MoS_2 at room temperature. Panels (a) and (b) are adapted with permission from ref. ^[31]; panels (c)–(f) are adapted with permission from ref. ^[32].

共振效应^[47,48]. 因此这些激子具有很大的束缚能, 在室温下能够稳定存在. 在这些具有强库仑相互作用的体系中, 形成了具有强束缚的中性激子(束缚能在0.2–0.8 eV)^[48–52]、带电激子(Triions)^[53–55]、激子分子(双激子Biexcitons)^[56–60]. 单层TMDs中还有一些局域态和暗激子态也陆续被人们发现^[56,61,62]. TMDs材料这些丰富的激子特性, 使其在构建室温强耦合体系、设计与制备纳米光电器件中中得到广泛的应用.

具有能谷选择的圆二色性是单层TMDs材料的另外一个特点. 单层TMDs材料的直接带隙跃迁发生在能量退简并的位于二维六边形布里渊区边缘的 $\pm K$ 点, 如图3(b)所示. 由于单层TMDs材料中空间反演对称性的破缺, $+K$ 和 $-K$ 两个不同能谷的贝里曲率(Berry Curvature)正好相反, 导致它们的轨道角动量也正好相反, 这也就使得材料具有能谷选择的圆二色性^[63,64]. 同时, 由于单层TMDs材料中强烈的自旋轨道耦合效应, 电子自旋态与能谷被锁定在一起, 这样就形成了跃迁的能谷选择规则. 也就是右旋偏振光和 $+K$ 能谷的带间跃迁相联系, 左旋偏振光和 $-K$ 能谷的带间跃迁相联系. 于是, 在单层TMDs材料的光学实验中, 圆偏振光被用于选择性地向一个能谷中注入激子, 使得不同能谷之间的激子数量产生差异^[63]. 这种能谷偏振度, 我们将之记为 η , 可以通过测量圆偏振光激发下的荧光圆偏振强度组分 $PL(\sigma\pm)$ 得到^[61,65–67], 如下式所示($\sigma+$ 为右旋, $\sigma-$ 为左旋):

$$\eta = \frac{PL(\sigma+) - PL(\sigma-)}{PL(\sigma+) + PL(\sigma-)} \quad (4)$$

另外, 在单层TMDs材料中, 与能谷选择的圆二色性密切相关的是能谷霍尔效应, 能谷霍尔效应是指处在相反能谷中的载流子具有相反的霍尔电流^[63,68]. 当用右旋或者左旋偏振光激发单层TMDs材料时, 在 $+K$ 和 $-K$ 能谷中就产生了不相等的载流子数目. 由于这两个能谷处的贝里曲率相反, 在外加面内电场的情况下, 两个能谷处的载流子具有相反的速度, 从而形成霍尔电压^[69]. 在最早期的实验中, 人们在一个单层 MoS_2 场效应管器件中, 在源极和漏极之间加一个面内电场. 在圆偏振激光的激发下, 探测到一个横向的电压, 且电压的方向随着圆偏振光的螺旋性的改变而翻转^[70]. 最近的实验中, 激子能谷霍尔效应在一个单层 MoS_2 体系中被报道, 其中激子的运动由温度梯度驱动^[71]. 另外, 目

前基于TMDs的二维范德瓦尔斯异质结也是一个良好的研究能谷电子学的平台^[72,73].

通常情况下, 二维材料荧光发光主要来自于激子的发光, 这其中就包含了中性激子、带电激子、双激子等. 值得注意的是, 除了这些基本的激子发光外, TMDs材料中一些缺陷态可以形成一些独特的发光性质. TMDs材料中的缺陷态相当于一个捕获中心, 在特定条件下, 这些孤立的缺陷态就有可能形成单光子发光源^[74–79]. 如图4所示是一个典型的代表工作, 在低温下(4 K), He等人^[74]观察到两个红移的单光子发射峰, 如图4(a)所示. 对这些发光峰的洛伦兹拟合显示, 发光峰具有超窄的半高宽, 大概在100 μeV 的级别, 这比能谷激子发光小了两个数量级. 另外, 这种单光子光源的发光强度是普通能谷激子发光的500倍. 同时, 二阶相关系数的测试结果为 $g^2(0)=0.14\pm0.04$, 进一步确认了发光体的单光子属性(图4(b)). 后续的研究报道显示, 将单层二硒化钨和二硫化钨放在具有纳米柱阵列的二氧化硅基片上时, 由纳米柱引发的局域形变可以使形变区域的激子产生量子限制效应, 从而实现位置可控地构造单光子量子光源阵列^[80]. 另外, Cai等人^[81]将单层 WSe_2 转移到银线上, 在重叠区间, 由银线带来的应力梯度就自然地在覆盖区间产生了局域的缺陷态发光点. 在这个体系中, 近场的耦合可以使得缺陷态单光子发光耦合到银线波导中, 然后从两边端头发射出来. 随后, Blauth等人^[82]将单层 WSe_2 剥离到金纳米槽波导上, 由于应力作用形成的单光子缺陷发光可以有效地耦合进波导. 这种由二维材料单光子源和等离激元波导所构成的复合体系为片上传导单光子光源提供了潜在的方案, 这对量子信息的处理和量子网络的构建极具意义.

3 表面等离激元和过渡金属二硫化物复合体系

3.1 弱耦合作用区间的增强效应

3.1.1 增强非线性

非线性光学作为现代光学的一个重要分支, 在产生超短脉冲、激光频谱转换、超快开关以及全光信号处理等方面有着重要的应用^[83–85]. 一般来说, 只有当外加电磁场的强度可以和材料内部原子的库仑相互作用产生的电场相比拟时, 才会有非线性光学效应产生. 因

图 4 (网络版彩图)(a) 单层WSe₂中局域的光学发光源的荧光光谱. 左上角的插图是强度最高的发光峰的高分辨率光谱, 右上角的插图是放大的单层能谷激子发光谱. 局域发光源的光谱相比X_A激子有一定的红移, 而且谱线非常的尖锐. (b) 单光子光源在637 nm连续激光(6.8 μW)激发下的二阶相关函数. 红色的线来自数据的拟合, 从中抽取的相关系数 $g^2(0)=0.14\pm0.04$. 图摘自文献[74]

Figure 4 (Color online) (a) PL spectrum of the defect states in monolayer WSe₂. The insets show a high-resolution spectrum of the highest intensity peak (left) and a zoom-in of the monolayer valley exciton emission (right). The localized emitters exhibits redshift peaks and much narrower linewidth. (b) Second-order correlation function of the highest intensity peak. The extracted $g^2(0)=0.14\pm0.04$. Panels (a) and (b) are adapted with permission from ref. [74].

此, 材料的非线性光学响应从本质来说都非常微弱, 增强非线性转换效率也是这个领域中的研究重点.

材料对于外加光场的响应极化强度 $\mathbf{P}(t)$, 可以泰勒展开为下式^[83,84]:

$$\mathbf{P}(t) = \chi^{(1)}\mathbf{E}(t) + \chi^{(2)}\mathbf{E}(t)^2 + \chi^{(3)}\mathbf{E}(t)^3 + \dots, \quad (5)$$

其中, $\chi^{(n)}$ 是第 n 阶非线性极化率, $\mathbf{E}(t)$ 是外加电场强度. 表达式等号右边第一项表示线性光学过程如折射和吸收等. 当激发光强度足够大时, 高阶项所代表的效应开始起到重要作用. 其中包括非线性饱和吸收, 二次、三次以及高阶谐波产生, 四波混频, 双光子荧光, 自相位调制等光学效应^[85,86]. 传统的非线性材料由于其尺寸限制, 很难适应功能化非线性光子芯片的发展. 因此, 近年来有很多新的高非线性光学响应材料被发现用以实现可集成的高性能非线性光电子器件, 其中就包括以二维层状材料^[86]和表面等离激元金属纳米结构^[87]的复合体系.

以最简单的非线性光学过程——非线性二次谐波效应(Second Harmonic Generation, SHG), 即两个光子湮灭形成一个光子的过程为例. 奇数层TMDs由于空间反演对称性破缺而有着极大的二阶非线性极化率, 这是得到高强度二次谐波的基础, 同时二维材料中的激子共振可以有效地增强非线性过程^[88,89]. 正因为材料的二次谐波信号与其晶格结构有着密切的关系, 人们可以利用二次谐波信号快速无损地鉴定二维材料的

晶体结构^[90,91], 而且不同原子层的堆叠、多晶域和结构位移进一步增强了二次谐波效应^[92,93]. 由式(5)极化强度 $\mathbf{P}(t)$ 的表达式可以看出, 极大的二阶非线性极化率和巨大电磁场增强的组合, 是提高非线性转换效率的最简单有效的途径. 因此, 利用表面等离激元近场增强效应增强二维材料的非线性转化过程或者利用二维材料的强非线性系数提高等离激元体系的非线性响应, 都是直观明了的发展方向.

在表面等离激元金属纳米颗粒和二维材料的复合结构中, 金属纳米颗粒作为一个光学天线, 能够将自由空间中的光局限在纳米颗粒周围极小的亚波长空间尺度内. 不仅可以有效地将电磁场聚集在二维材料上, 而且可以部分减弱二维材料因尺度因素导致的作用长度不够的问题, 从而增强整体的非线性转换效率. Forcherio等人^[94]发现, 在150 nm SiO₂-Au纳米核壳结构存在的情况下, 通过其局域表面等离激元共振, 将单层MoS₂的二次谐波转换效率增强了88%. 同时, 二次谐波的增强倍数与局域表面等离激元共振导致的场增强紧密相关. 所以, 二聚体SiO₂-Au纳米核壳颗粒-MoS₂异质结构能进一步增强二次谐波信号, 并且增强倍数会随着二聚体纳米间隙的减小指数上升. 为了更好地将电磁场局域在非线性材料周围, Ding等人^[95]还合成了ReS₂@Au表面等离激元-介电混合纳米天线. 这种结构比纯的金纳米颗粒中的二次谐波信号增强了8.5倍. 在混合纳米天线中, 二次谐波的增强可归功于在纳米

球内部和表面产生的基频光的电磁场增强, 纳米天线对二倍频的发射增强, 以及两种不同材料形成的异质结对等效二阶非线性系数的改变. 一般来说, 虽然单个金属纳米颗粒可以增强二维材料的SHG信号, 但是其增强能力有限. 如前面所述, 金属纳米间隙大大提高近场增强倍数. 如图5(a)所示, Wang等人^[96]在150 nm厚的平滑表面上, 制备出由单层WSe₂和20 nm宽的金沟槽组成的结构, 整个结构置于柔性基底上. 图5(b)和(c)为在横向偏振共振激发和纵向偏振非共振激发时, 对应的单层WSe₂在金沟槽上的二次谐波扫描图, 白色虚线为单层WSe₂的轮廓. 可以看到在共振激发时, 等离激元金属结构电场的增强效应使得二倍频也大大受到增强^[96]. 与直接生长在蓝宝石基底上的WSe₂相比, 该结构的SHG信号增强高达7000倍, 且没有峰增宽或背景. 从实验和仿真的结果可以看出, SHG的增强是来源于金沟槽结构支持间隙表面等离激元模式. 此外, 由于金沟槽结构的各向异性, 通过简单地控制激发光的偏振方向, 可以动态调整来自复合结构的

SHG强度大小. 这种混合纳米结构为实现从近红外到可见光频率转换发射提供了一种方便实用的方法. 并且它还还为制备超薄柔性变频器提供了思路, 实现了一种可弯曲的小型光子器件.

表面等离激元金属纳米结构除了在通过提供局域电场增强来提高复合结构的SHG转换效率以外, 还可以通过热电子注入等方式来动态、高速地调控二维材料的非线性光学特性. 在金纳米颗粒和双层WSe₂组成的复合结构中, 共振激发金纳米颗粒产生的热载流子可以在10–100 fs的时间尺度内注入到双层WSe₂中. 而这种热电子的注入, 打破材料的反转对称性, 从而引发SHG. 并且进一步地, 他们通过Pump-Probe实验, 证实了热载流子注入产生的动态分离电场(而不是简单的光场增强)是产生SHG的原因^[98].

由于纳米结构的亚波长尺度限制, 一般在复合的表面等离激元纳米结构中, 打破对称性选择定则和模式匹配对增强SHG转换效率是最为重要的因素. 然而, 在一维的表面等离激元波导中, 相位匹配条件对于产

图 5 (网络版彩图)(a) 单层WSe₂在金沟槽上的复合体系示意图; (b), (c) 横向偏振共振激发和纵向偏振非共振激发时, 对应的单层WSe₂在金沟槽上的二次谐波扫描图, 白色虚线为单层WSe₂的轮廓; (d) 从银纳米线-单层MoS₂复合结构中激发二次谐波的示意图; (e), (f) 银纳米线在796 nm激光激发下, SPP传输的成像(e), 二倍频处的成像(f), 白色虚线为单层MoS₂的轮廓. (a)–(c)摘自文献^[96], (d)–(f)摘自文献^[97]

Figure 5 (Color online) (a) Schematic diagram of the monolayer WSe₂ on the gold trench hybrid system; (b) and (c) are corresponding second harmonic generation (SHG) mappings, at the transverse polarization resonant excitation and the longitudinal polarization non-resonant excitation, respectively. The white dotted line is the outline of monolayer WSe₂. (d) Schematic diagram of SHG from silver nanowire-monolayer MoS₂ hybrid structure; (e) optical imaging under the excitation wavelength of 796 nm; (f) imaging at SH frequency, the white dotted line is the outline of monolayer MoS₂. Panels (a)–(c) are adapted with permission from ref. [96], panels (d)–(f) are adapted with permission from ref. [97].

生SHG同样十分重要. 如图5(d)–(f)所示, 在表面等离激元纳米银线和单层MoS₂组成的复合结构中^[97], 从银纳米线的一端激发, 会在银线上激发出SPP, 而正向传导的SPP和末端反射回的SPP满足动量守恒关系, 所以不受相位匹配条件的限制. 同时, 单层MoS₂正好处于SPP近场最强的地方. 因此, 在复合结构的重叠区域可以观察到很强的SHG信号. 进一步地, 通过远场傅里叶成像可知, 产生的倍频信号, 沿垂直于纳米线的平面上发射, 并且其横向发散度可通过重合区域的长度来调控.

总之, 弱耦合作用区间, 在表面等离激元和二维材料组成的复合结构中, 谐波的转换效率可以通过局域场增强得到很大的提升. 同时, 也有很多可以调控谐波产生和发射的新的物理机制被发现. 这为功能化的非线性纳米光电子器件的研发提供了很多新思路和新方法.

3.1.2 增强拉曼

由于等离激元纳米腔所提供的巨大场增强, 当具有拉曼活性的分子或者材料被置入等离激元结构附近时, 其拉曼散射的强度会被增强若干个数量级, 这种现象被称为表面增强拉曼散射(SERS)^[99]. SERS现象自20世纪70年代发现以来就被认为具有很高的应用前景(如实现更高灵敏度的分子“指纹”光谱探测)而被广泛研究. 经过40多年的发展, 如今SERS技术已经被广泛应用于各种化学生物的痕量检测以及分子动力学研究^[100,101]. SERS的增强机理主要有电磁场增强与化学增强两部分, 而前者被证明占主导作用^[17,102]. 因此近似来讲, SERS的信号增强被认为正比于等离激元电场增强的四次方. 因而为了得到更高的探测灵敏度, SERS领域发展的中心主题之一是如何通过设计优化等离激元材料的结构来实现更大的电磁场增强. SERS领域的一大突破来自于20世纪末单分子SERS光谱的实现^[103,104], 而同样具有重大意义的发现来自于对实现单分子SERS背后机理的探索: Xu等人^[105]在1999年首先指出了具有最强电磁场增强的等离激元结构往往产生于相距只有几个纳米(甚至更小)的两个金属纳米颗粒二聚体, 使得处于间隙中的分子拉曼信号强度被放大超过12个数量级, 达到了单分子的检测极限.

除了实现单分子SERS, 等离激元间隙纳米腔优越的高局域场增强性能还被用于实现多种基于增强光与

物质相互作用的应用. 为了得到更好的应用效果, 研究者们需要制作具有更强电磁场增强的纳米腔. 根据传统的电磁场理论, 等离激元纳米腔场增强会随着间隙距离的减小而单调增强. 而近几年的研究表明, 当间隙距离进一步减小至亚纳米区域时, 量子力学效应会变得显著使得间隙中出现隧穿电流, 使得等离激元局域场的场强随间隙距离减小而开始饱和甚至减弱^[106]. 这意味着每一个纳米间隙腔存在着一个最佳间隙使得电磁场增强最大化, 其间隙距离往往在亚纳米尺度. 准确探测这种原子尺度下的场增强对现有的纳米加工与探测技术来说是一种挑战. SERS技术在这里则是一种有效的解决方案, 然而基于传统的拉曼分子探针仍然面临如下挑战: (1) 如何构建一个间隙距离小于一纳米并且形貌结构确切已知的纳米腔; (2) 如何将探针分子插入到如此狭窄的间隙内部以准确反映最强等离激元场; (3) 如何确保分子(拉曼偶极)的朝向与等离激元场的方向一致, 使得场增强被准确地探测. 此外, 为了得到最强的等离激元电场, 等离激元共振必须被最大化激发, 这要求激发光与等离激元共振在波长与偏振上必须保持最佳匹配.

最近, 徐红星课题组^[107]试图建立一种MoS₂与纳米腔的耦合体系来实现上述所有方面的条件, 从而实现等离激元场的准确测量以及SERS的量化研究. 首先, 他们将单层和少数层的MoS₂制作在单个金纳米颗粒与超光滑金膜之间, 得到间隙厚度精确确定为0.62 nm(以及它的整数倍)的稳定纳米腔结构(图6(a)). 这一设计充分利用了二维材料的原子级稳定厚度的结构特性. 另一方面, 不同于传统的拉曼分子往往随机分布于纳米腔周围, 处在纳米腔间隙中的MoS₂探针由于具有严格的晶格朝向, 这使得其晶格振动与等离激元场准确对齐, 使得后者的水平与垂直分量可以准确地被MoS₂的面内与面外声子模式的强度所表征(图6(b)). 此外, 由于晶格材料具有更高的热稳定性, 使得MoS₂的SERS光谱不会遭受传统分子SERS光谱中经常出现的光漂白与分子漂移等不稳定现象, 更确立了利用二维材料的SERS探测等离激元场的优势. 为了确保测量到纳米腔所具有的最大局域电磁场增强, 研究组开发了一种等离激元共振扫描测量技术使得等离激元共振峰在光谱上与激光入射以及拉曼出射波长最佳匹配, 来实现等离激元场的最大化激发(图6(c)). 结合上述设计, 通过测量不同MoS₂层数下纳米腔的最大电磁场增

图 6 (网络版彩图)(a) 利用二维材料 MoS_2 同时作为纳米腔的隔离层, 以及取代传统拉曼分子作为SERS测量的探针, 有效解决空间极小的纳米间隙中探针数量与分子朝向难以精确控制的问题; (b) 单层 MoS_2 在石英基底、金膜上和纳米腔内的SERS光谱, 表现出声子模式的选择性增强; (c) 利用等离子共振峰扫描SERS测量得到不同共振峰下的SERS横向与纵向场增强, 以及对应的纳米腔暗场散射光谱; (d) SERS增强在不同纳米腔间隙距离(MoS_2 层数)下的实验值以及对应的两种基于经典电磁场模型的理论预言值. (a)–(d)摘自文献[107]

Figure 6 (Color online) (a) Using the two-dimensional material MoS_2 as the gap layer of the nano-cavity, and as the probes for SERS measurement at the same time, which effectively solved the problem that it was difficult to accurately control the number of probes and the orientation of traditional Raman molecules in the nano-gap with very small space; (b) SERS spectrum of monolayer MoS_2 on the gold film and nano-cavity, which shows a selective enhancement of phonon mode; (c) using surface plasmon resonance peak scanning to obtain transverse and longitudinal field enhancement SERS under the different resonance peaks; (d) SERS enhancement factor as a function of gap distances (number of MoS_2 layers) and the corresponding theoretical predictions based on the classical electromagnetic field model. Panels (a)–(d) are adapted with permission from ref. [107].

强, 研究者得到了电磁场增强的实验极值出现在 0.62 nm 的间隙距离处. 通过将实验得到的电磁场增强与经典电磁场理论的模拟结果相比, 他们还发现在间隙距离 0.62 nm 处量子隧穿效果已经出现并使得电磁场增强减小了 40%(图6(d)).

二维材料与等离子体纳米腔混合体系的SERS研究还被用于研究局域的声子模式在等离子体局域场激发下的奇异效应. 剑桥大学的Baumberg课题组[108]利

用厚度不到 2 nm 的 CdSe 纳米片作为金属纳米颗粒与金膜之间的隔离层, 研究了 CdSe 仅在高电场梯度的纳米腔局域场下才表现出来的局域声子模式. 吴克辉课题组[109]利用 TERS 的针尖-金膜纳米腔研究了腔内的纳米硅烯(类似于石墨烯的结构)的等离激元拉曼增强光谱, 同样观察到了由等离激元局域场所导致的声子模式的选择性激发与增强, 并由此揭示了不同声子模式的来源. 二维材料的声子模式与等离激元场的结合还被用于测定二维材料的声子相干长度[110]. Beams 等人[110]建立了一种针尖-石墨烯-金膜的 TERS 测量体系, 通过测量不同声子模式的拉曼强度随针尖-样品间距的变化函数, 并与对应的理论函数曲线相拟合, 首次得到了石墨烯材料的声子相干长度大约为 30 nm.

2013 年, Takase 等人[111]发现当碳纳米管被置入等离激元纳米腔的局域场时, 碳纳米管的 SERS 光谱会出现一些通常平面波激发所不允许的声子模式. 这意味着在高电场梯度的等离激元场下, 纳米材料的拉曼选择定则被打破. 而选择定则的破坏大大增强光与物质电子声子相互作用的能力, 这一方向在未来具有广阔的研究空间. 今后, 将二维材料与等离激元结构相结合, 我们同样有很大机会观察和揭示多种拉曼选择定则破坏的规律. 正如前面所提到的, 相比其他纳米材料, 二维材料的原子级厚度层特别适合用于制备具有最强且稳定电磁场增强的纳米腔, 使得声光相互作用以及选择定则破坏的效应更加明显, 能够帮助构建出接近一个纳米腔极限的局域场增强, 因而能够期待观察到更加显著的效果.

3.1.3 增强荧光

由于单层过渡金属二硫化物光吸收较弱, 且激子非辐射复合率远高于辐射复合率, 其荧光效率较低, 一般小于 10^{-2} , 这限制了其在实际器件中的应用[112]. 为了提高过渡金属二硫化物的荧光效率, 人们将其与各种等离激元金属纳米结构集成在一起. 通过采用等离激元纳米结构, 层状 TMDs 周边的近场以及光学局域态密度可以得到有效的调制, 由此可以对材料的光吸收和发射的性能进行相应的调制[9,11,43,113–119].

如图7(a)所示, Kern 等人[43]构建了单层 WS_2 和单个金纳米棒的复合体系, 金纳米棒作为等离激元纳米天线极大地增强了单层 WS_2 中光与物质的相互作用. 当金纳米棒等离激元共振覆盖 WS_2 激子发光峰位时, 在

图 7 (网络版彩图)(a) 单个金纳米棒在单层 WS_2 上荧光增强; (b) 银纳米盘阵列增强单层 MoS_2 荧光; (c) 银纳米立方腔等离激元结构增强单层 WSe_2 的荧光; (d) 针尖-金膜间隙模式同单层 WSe_2 耦合极大地增强了暗激子的荧光发射。(a)摘自文献[43]; (b)摘自文献[44]; (c)摘自文献[9]; (d)摘自文献[62]

Figure 7 (Color online) (a) The photoluminescence enhancement of single gold nanorod on monolayer WS_2 system; (b) the photoluminescence enhancement of silver nanodisc arrays on monolayer MoS_2 system; (c) the photoluminescence enhancement of monolayer WSe_2 in silver nanocube-over-mirror system; (d) the dark exciton photoluminescence has been largely enhanced by gap plasmon in tip-over-gold film system. Panel (a) is adapted with permission from ref. [43]; panel (b) is adapted with permission from ref. [44]; panel (c) is adapted with permission from ref. [9]; panel (d) is adapted with permission from ref. [62].

吸收与发射增强的双重作用下, 复合体系的荧光相比背景荧光增强了一倍. 单个等离激元纳米结构的增强效应有限, 且不利于复合体系器件化, 如图7(b)所示, Butun等人^[44]构建了大面积的银纳米圆盘阵列同单层 MoS_2 的复合体系, 同样在激发和发射增强的双重作用下, 复合体系的荧光增强倍数达到了12倍. 能够产生更加局域的电场的颗粒-金属薄膜结构也被广泛地应用于增强复合体系的光与物质的相互作用^[9,114,120]. 如图7(c)所示, Sun等人^[9]构建了单层 WSe_2 夹在单个银纳米立方和金膜之间的复合体系, 在该体系中, 在散射谱中得到反交叉色散曲线的同时, 荧光强度得到了1700倍的增强. 对数据具体地分析显示, 体系荧光的增强来源于等离激元和激子材料两部分对局域态密度提升的贡献. 且体系处于耦合的中间区间, 并未达到强耦合区间, 这进一步地说明耦合强度由弱到强时, 辐射亮度的增强倍数先增后减, 在耦合的中间强度时, 达到极值. 图7(d)中, Park等人^[62]利用针尖在金膜上形成的

间隙模式同单层 WSe_2 相互作用来增强暗激子的荧光. 单层过渡金属二硫化物具有暗激子, 来自于自旋反平行能带结构, 具有禁戒辐射跃迁的特性. 暗激子寿命很长, 使得它在量子计算和光电子学中具有潜在应用价值. 但由于其难以和光耦合的特性使得读取和调控它的状态难以实现. 通过采用针尖和金膜形成的间隙模式和单层 WSe_2 中暗激子的面外光学偶极矩进行耦合, 暗激子的荧光量子效率增强了 6×10^5 倍. 类似地, 利用金属薄膜中的SPP, Zhou等人^[121]实现了暗激子的观测.

单层二维材料由于晶格结构中空间反演对称性破缺, 从而具有能谷选择规则而且其强烈的自旋轨道耦合效应使得自旋与能谷锁定在一起(Spin-Valley Locking). 通过和等离激元手性纳米结构相结合, TMDs的能谷偏振的荧光可以受到近场的调制. 如图8(a)所示, Li等人^[117]构建了一个单层 MoS_2 夹在金膜和手性等离激元超表面中的结构, 等离激元手性超表面中的手性

图 8 (网络版彩图)(a) 单层MoS₂和手性超表面复合结构的示意图, 单层MoS₂置于SiO₂薄层上, 然后被夹在手性超表面的金膜之间; 左旋(b)和右旋(c)激光(633 nm)激发下, 对应MoS₂(蓝圈)和MoS₂-超表面(红圈)体系在87 K下的能谷偏振度. 左旋激光激发下, 复合体系能谷偏振度从25%提高到43%, 同时, 在右旋激光激发下, 复合体系的能谷偏振度从25%降低到20%. (d) WS₂和银线的复合体系中能谷偏振的激子方向性发射示意图; 左旋(e)和右旋(f)圆偏振光激发的方向耦合系数 $(I_L - I_R)/(I_L + I_R)$, 即两端传导的荧光强度和激光激发y方向位置的关系. 其中, 灰色线是计算的方向耦合系数的拟合结果, 虚线是从银线两端发射的荧光强度的和随激光激发位置的关系. (a)–(c)摘自文献[117]; (d)–(f)摘自文献[10]

Figure 8 (Color online) (a) Schematic of MoS₂-metasurface structure, the CVD grown MoS₂ monolayer is placed onto the SiO₂ layer, then sandwiched between chiral metasurface and gold film. Degree of valley polarization (DVP) of MoS₂ (blue cycles) and MoS₂-metasurface hybrid (red cycles) under σ^- (b) and σ^+ (c) excitation (laser wavelength 633 nm) at 87 K. DVP is increased from 25% to 43% with σ^- excitation, while it is decreased from 25% to 20% with σ^+ excitation. (d) Schematic illustration of directional emission of a valley-polarized exciton in WS₂. The measured directional coupling efficiency, $(I_L - I_R)/(I_L + I_R)$, of the guided emission as a function of the excitation position with the σ^- (e) and σ^+ (f) circular polarization. Gray lines are fitting results by using the calculated directional coupling efficiency. Dotted lines correspond to the total PL intensity measured from the ends of the nanowire as a function of the excitation position. Panels (a)–(c) are adapted with permission from ref. [117]; panels (d)–(f) are adapted with permission from ref. [10].

场和MoS₂中的赝自旋能谷相耦合, 这种耦合进一步影响到激子的吸收和发射. 对比单纯的单层MoS₂, 在87 K时, 左旋偏振光激发时, 荧光的圆偏振度的绝对值从25%上升到43% (图8(b)); 右旋偏振光激发时, 荧光圆偏振度的绝对值从25%下降到20% (图8(c)). 能够构建能谷赝自旋和光子自由度有效耦合的纳米结构对于实现片上集成的能谷器件具有重要意义. 如图8(d)所示, Gong等人^[10]构建了一个单个纳米银线在五层WS₂上的体系, 五层的WS₂虽然是间接带隙半导体, 但仍然具有能谷偏振的效应, 银纳米线支持具有横向光学自旋角动量的光学波导模式. 这种等离激元模式的自旋动量锁定可以使二维材料中的能谷偏振转化为方向性的发射. 由于体系的对称性, 银线波导模式的方向性传播可以在横方向(y方向)上用激光非对称的激发方式. 这个效应可以用方向耦合效率来描述,

$$\kappa_{\text{exp}} = (I_L - I_R) / (I_L + I_R),$$

其中 I_L 和 I_R 分别是传导到左边和右边的光强度. 如图8(e)和(f)为594 nm的左旋和右旋激光激发下, 激光光斑在

y方向上的位置同耦合效率的关系. 我们可以观察到明显的方向耦合, 当左旋激发光斑居中在纳米线的上($y < 0$)和下($y > 0$)两侧时, 激发荧光和等离激元本征模式耦合, 传播分别从右边到左边和从左边到右边. 当激发的手性翻转时, 相应的等离激元模式的传播方向也翻转. 除了这种单个银线体系, 手性超表面和单层TMDs材料复合体系在室温下耦合的能谷选择响应也被成功演示^[122,123]. 通常情况下, 由于能谷之间的电子-空穴交换相互作用的存在, 室温下单层TMDs材料中激子的能谷偏振度都十分低, 这使得室温下对于能谷这个自由度的操控十分困难. Chervy等人^[122]基于一个孔洞阵列实现了单层WS₂中的激子与自旋-动量锁定的表面等离激元的耦合, 而且令人感兴趣的是该室温体系下能谷之间的差异达到了40%, 并且保持了一定的相干性(2%–8%). Sun等人^[123]则利用非对称的凹槽阵列与单层MoS₂的耦合, 在室温下实现了相反能谷激子在空间上的分离, 这对于构建谷电子学器件有着重要的意义.

3.1.4 增强光电流

传统的基于单层或少层的TMDs的光电晶体管, 由于光吸收能力较弱^[3,35](单层通常在10%左右), 其光响应能力仍不够好. 将TMDs光电晶体管结构同表面等离激元相结合, 利用金属纳米颗粒的局域表面等离激元极强的“抓光”能力, 我们可以增强这一类光电晶体管器件的光响应. 通常在这种复合体系器件中, 由等离激元带来的增强效应主要有两种机制的贡献: (1) 金属纳米结构等离激元在共振时由局域场增强效应带来的剧烈的增强光吸收; (2) 由表面等离激元而产生的热电子注入效应. 具体哪种因素主导了器件光电流的增强, 我们需要根据具体器件具体情况进行分析. 一般来说, 当器件中缺乏金属和二维材料之间的隔离层时, 通常两种效应都对增强的光电流有贡献.

在最早期的实验中, Lin等人^[124]将金颗粒随机地洒在单层MoS₂光电晶体管结构上, 器件光电流在金颗粒等离激元共振的位置处得到了增强. 类似的实验中, Sobhani等人^[125]构建了稀疏的金纳米壳层结构颗粒(<1%的覆盖率)在MoS₂光电晶体管上的复合结构, 通过调整颗粒的尺寸, 使其等离激元共振峰的位置同MoS₂直接带隙发光峰的位置重合, 复合器件的光电流得到了三倍的增强. 在之后的实验中, 人们设计了更加复杂的等离激元和过渡金属二硫化物复合结构来构建相关的功能化器件^[42,126,127]. 如图9(a)中, Miao等人^[126]构建了金属纳米阵列同少层MoS₂相结合的复合光电检测器件, 在金属纳米阵列和少层MoS₂之间有1 nm的氧化铪隔离层. 对器件结构参数优化后(金纳米方块周期300 nm, 单个方块宽160 nm, 长180 nm, 高50 nm), 从器件光电流响应随激发激光功率的测试中(图9(b)), 复合光电器件的光电流相比于没有金属纳米结构的器件增强了三倍. 使用这种等离激元和少层MoS₂耦合的体系可以有效地将表面等离激元局域增强的电场转换成电信号. 为了进一步提高表面等离激元和二维材料晶体管复合器件的光响应, Wu等人^[127]利用如图9(c)所示的间隙模式等离激元结构来增强MoS₂光电探测器的光响应. 复合体系器件中, 单层MoS₂被夹在底层金纳米圆盘阵列和上层的带二氧化硅壳层的银纳米颗粒中间. 相比较于上层没有银纳米颗粒的光电探测体系, 光电流增强大概十倍(图9(d)). 在这种间隙模式的复合光电探测器件中, 光电流有880%的增强, 光响应效率

图9 (网络版彩图)(a) 金纳米阵列结构和少层MoS₂的复合光电检测器件, 金纳米阵列和少层MoS₂之间有1 nm的二氧化铪钝化层, 用以保护MoS₂在沉积金纳米阵列时不受损害; (b) 光电流和激发激光功率的依赖关系, 红线是复合结构晶体管光电流随激光功率的响应, 黑线是少层的MoS₂晶体管器件随激光功率的响应, 激发激光波长为632 nm; (c) 单层MoS₂和等离激元间隙模式复合体系的增强光电流器件示意图; (d) 单层MoS₂光电探测器在加入(红虚线)和未加入(黑虚线)带二氧化硅壳的银纳米颗粒的光电流随激光功率的依赖关系, 右下角的插图是等离激元间隙模式增强的单层MoS₂光电探测器的时间响应, 激发所采用的光源是532 nm的固体激光器. (a)和(b)摘自文献^[126]; (c)和(d)摘自文献^[127]

Figure 9 (Color online) (a) Schematic of few-layer MoS₂ photo-transistor with periodic Au nanoarrays. The HfO₂ layer (1 nm) between Au nanoarrays and MoS₂ layer is a passivation layer to protect MoS₂ layer from being damaged by Au nanoarrays deposition. (b) Dependence of photocurrent on illumination power intensities. The laser wavelength is 632 nm. The black line is for HfO₂/MoS₂, and the red line is for Au nanoarrays/HfO₂/MoS₂. (c) Schematic of monolayer MoS₂ and gap plasmon mode hybrid photon current enhancement device; (d) power density dependent photocurrent of a MoS₂ photodetector before and after dropping the Ag nanoparticles. Inset: the time response of a gap-mode plasmon-enhanced MoS₂ photodetector. A 532 nm solid state laser was used as the pump source. Panels (a) and (b) are adapted with permission from ref. ^[126]; panels (c) and (d) are adapted with permission from ref. ^[127].

达到了287.5 A/W. 类似的实验中, Wang等人^[128]报道了一个基于热电子注入效应的双层MoS₂近红外光电探测器件. 当用近红外的激光激发设计好的表面等离激元结构阵列时, 由表面等离激元产生的能量高于金和MoS₂之间肖特基结的热电子就会注入到MoS₂中, 产生光电流. 这种器件可以以较高的响应效率工作在带隙以下的通讯波段, 其光增强因子达到了10⁵, 光响应率在1070 nm时为5.2 A/W, 性能比基于硅的热电子光电检测器件要好^[129,130]. 而且, 通过改变等离激元结构的参数, 器件的光频响应灵活可调, 对于各种不同要求的应用场景具有极强适应性. 除了传统的金和银等

离激元材料, 金属铂也被用来增强 MoS_2 光电检测器件的光响应, Kumar等人^[131]在双层 MoS_2 晶体管上构建金属铂条, 由于等离激元的热电子注入效应, 在532 nm激光激发时, 器件的光电流增强了大概三倍. 采用金属铂条来构建的复合体系显示出对紫外、可见和近红外光敏感的特性. 更多体系中, 人们构建的铝制裂开公牛眼结构和少层 MoS_2 的复合体系^[132]、在单层 MoS_2 晶体管上通过溅射的方法沉积密集的银纳米颗粒的复合体系^[133]以及金属光栅和单层 MoS_2 复合体系中^[134], 器件的光响应都得到了增强.

3.2 强耦合作用区间的Rabi劈裂

当光学谐振腔和电子跃迁的相干能量交换速率快于它们各自的能量损耗或者说是退相干速率时, 这种体系就处于强耦合区间, 形成一种部分物质、部分光的杂化状态. 在频域中, 这种相干的能量交换就使得耦合体系出现两个新的本征模式. 在光谱中, 我们就能观察到劈裂的现象, 这就是通常说的真空Rabi劈裂. 处于强耦合区间的极化激元是研究诸如量子纠缠^[135]、玻色爱因斯坦凝聚^[136]等基础量子物理现象的重要平台, 同时它也控制着诸如自发辐射、受激辐射、Förster能量转换等的相关过程. 这些基础的过程同时也在诸如无阈值激光器^[137]、增强的激子电导^[138,139]以及增强光学非线性响应^[140,141]的相关应用中扮演着重要的角色.

在通常的强耦合体系中, 最基本的两个组分是: 光学谐振腔和激子. 要实现强耦合, 需要增加耦合强度的同时降低各组分的衰减和退相干的速率. 于是, 选择合适的构成耦合体系的组分就变得至关重要. 耦合强度的大小正比于激子跃迁偶极矩 μ 和光学谐振腔中电场强度 E 的内积. 因此, 高品质光学微腔和强激子效应的材料将更加有利于观察到强耦合现象. 对于一个无源的光学谐振腔, 我们可以用光学谐振腔的品质因子(Q/V)来表征谐振腔能够实现强耦合的能力, 其中 Q 为谐振腔的品质因子, V 为谐振腔的模式体积. 通常情况下, 由于光学微腔受到衍射极限的限制, 它的模式体积一般在 λ^3 的量级以上, 其中 λ 是光在介质中的波长, 无法进一步缩减. 这就需要很高的光学谐振腔品质因子 Q , 一般要在 10^6 量级以上. 具有亚波长束缚特性的表面等离激元金属纳腔可以提供实现等离激元与激子强耦合的另一个载体. 我们把这种耦合体系形成的元激发称

为等离激元-激子极化激元(Plexciton). 目前, 已经有大量的研究基于传导的表面等离激元^[142-146]、单个表面等离激元纳米结构^[147-150]、周期性表面等离激元结构^[151-157]分别与分子、量子点、量子阱等构建了强耦合体系. 随着过渡金属二硫化物的兴起, 其天然片状可集成的优点, 以及优异的光学特性, 也为构建强耦合体系和动态调制的强耦合器件提供了新的物质基础, 给研究强耦合现象相关的基础物理问题和重要应用带来了更多的机遇.

3.2.1 单颗粒体系的强耦合

通过利用金属纳米颗粒的局域表面等离激元共振模式和过渡金属二硫化物的激子相互耦合, 我们可以构建单个纳米颗粒的强耦合体系. 在如图10(a)所示的单个纳米银棒和单层 WSe_2 的体系中, Zheng等人^[158]通过构建单个纳米银棒三阶模式和单层 WSe_2 中性激子耦合的体系, 利用单颗粒暗场散射谱的光学表征手段以及原位连续沉积氧化铝介质层调节等离激元能量的方式, 他们得到同一个纳米银棒体系随着氧化铝介质层厚度的不断增加的一系列散射谱, 如图10(b)所示. 采用两个谐振子模型对数据进行分析, 得到了体系确切的色散关系(图10(c)), 分析结果显示, 耦合体系的Rabi劈裂达到了49.5 meV, 参与耦合的激子数目估计为4100. 在紧随其后的报道中, 在单个金纳米棒^[159]、银纳米三角^[54]偶极模式同单层 WS_2 耦合的体系中, 强耦合的现象也被成功演示. 其中, 在如图10(d)所示的单个银纳米三角和单层 WS_2 的体系中, Cuadra等人^[54]在低温下演示了带电激子与等离激元的强耦合(图10(e)). 与中性激子不同, 带电激子遵循费米-狄拉克统计规律, 原则上由它构成的等离激元-激子极化激元的非线性效应将有显著增强. 基于单个金属纳米颗粒和单层过渡金属二硫化物的表面等离激元和激子耦合体系, 也在研究过渡金属二硫化物的基本激子特性中扮演着重要角色. Lo等人^[160]通过研究单层 MoS_2/WS_2 分别和单个金属纳米棒耦合体系随温度变化的耦合强度, 发现两个耦合体系耦合强度相反的变化趋势. 详细的分析显示, 两种二维材料中亮激子和暗激子之间相反的能量差导致了高温下激子数目在两个激子态之间相反的重新分布.

在最近的研究中, 强耦合现象也出现在以多层TMDs为激子材料的耦合体系中. Kleemann等人^[120]构

图 10 (网络版彩图)(a) 单个银纳米棒三阶模式和单层 WSe_2 激子的强耦合体系的示意图; (b) 耦合体系随表面氧化铝涂层厚度的散射谱演变; (c) 采用两个谐振子模型拟合散射谱数据得到的耦合体系反交叉的色散关系, 失谐量为零时, 耦合体系 Rabi 劈裂为 49.5 meV; (d) 单个银纳米三角和单层 WS_2 激子强耦合体系的示意图; (e) 耦合体系散射谱随温度变化的规律, 200 K 以下时, 耦合体系出现带电激子和等离激元的耦合态. (a)–(c) 摘自文献 [158]; (d) 和 (e) 摘自文献 [54]

Figure 10 (Color online) (a) A schematic of the system with a single silver nanorod on a monolayer WSe_2 ; (b) a set of dark-field scattering spectra of the silver nanorod on monolayer WSe_2 with an increased alumina coating; (c) the avoided crossing behavior of the coupled system by two coupled oscillator model fitting. The system has a Rabi splitting of 49.5 meV when the detuning equals zero; (d) a schematic of the system with a single silver nanoprism on a monolayer WS_2 ; (e) coupled system at various temperatures. The charged exciton and plasmon coupled state emerges when the temperature is below 200 K. Panels (a)–(c) are adapted with permission from ref. [158]; panels (d) and (e) are adapted with permission from ref. [54].

建了多层 WSe_2 被夹在金颗粒-金膜间隙间的单个等离激元纳米腔复合体系. 研究结果显示, 当 WSe_2 层数大于 7 层时, 耦合体系的 Rabi 劈裂大于 135 meV. Stührenberg 等人 [161] 构建了多层 WSe_2 和单个金纳米双锥体强耦合的体系, 由于金纳米双锥体沉积在 WSe_2 表面时呈不对称的状态, 其仅有一边尖角的电场能有效地同 WSe_2 中的激子相耦合. 体系的相互作用区域进一步减

小的同时, Rabi 劈裂仍然超过了 100 meV. 另外, 当采用多层 WSe_2 作为激子材料时, 等离激元模式更集中地局域在 TMDs 中, 在有效地降低模式体积的同时增加了模式体积与二维材料重合部分的占比. 由此, 随着层数的增加, 耦合体系的耦合强度逐渐增大, 在四层时, 耦合体系耦合强度趋于饱和.

3.2.2 周期性结构的强耦合

通过利用等离激元周期性结构的晶格共振模式, 人们同样成功构建了金属纳米结构阵列同 TMDs 相结合的强耦合体系. 如图 11(a) 所示, Liu 等人 [162] 构建了银纳米圆盘阵列同单层二硫化钼强耦合的体系, 通过角分辨的反射谱测试显示, 耦合体系在 77 K 时, 耦合强度达到了 58 meV (图 11(b)). 在图 11(c) 和 (d) 所示的金属

图 11 (网络版彩图)(a) 银金属盘阵列和单层 MoS_2 耦合体系的扫描电子显微镜图片; (b) 耦合体系在 77 K 时的角分辨微分反射谱, 圆盘直径是 120 nm, 间距是 460 nm; (c) 金属纳米孔阵列和单层 WS_2 强耦合体系荧光成像图; (d) TE 模式下角分辨反射谱得到的面内动量和能量的色散关系. (a) 和 (b) 摘自文献 [162]; (c) 和 (d) 摘自文献 [163]

Figure 11 (Color online) (a) Scanning electron microscope image of a typical silver nanodisk lattice patterned on monolayer MoS_2 ; (b) angle-resolved differential reflectance spectra of the silver nanodisk array coupled with MoS_2 at 77 K. The disk diameter is 120 nm with a lattice constant of 460 nm. (c) The PL image of a WS_2 monolayer on the plasmonic hole array; (d) energy/in-plane momentum dispersion for the plasmonic hole array with WS_2 monolayer taken in TE reflection mode. Panels (a) and (b) are adapted with permission from ref. [162]; panels (c) and (d) are adapted with permission from ref. [163].

纳米孔洞阵列同单层二硫化钨的复合体系中^[163], 伴随着荧光的增强, 由角分辨反射谱的数据分析显示, 复合体系的Rabi劈裂达到了60 meV. 过渡金属二硫化物层状的特性, 使得其极易与金属纳米阵列相结合. 除了单层结构外, Wang等人^[164]构建了多层二硫化钨在金属纳米颗粒阵列上的强耦合的体系. 角分辨反射谱的分析显示, 耦合体系的耦合强度随层数的增多而增强.

3.2.3 动态调制的强耦合器件

相比于一般的原子分子体系, 基于TMDs的强耦合现象一个重要的优势在于可以更加便利地利用电场、应力、磁场等外加条件对体系的光学性质进行动态的调控, 可进一步设计成光电器件. 结合TMDs的柔性可集成的优点, 利用栅压更改材料中载流子的密度, 电调制的耦合器件也已被成功演示^[159,165-167]. 如图12(a)所示, Wen等人^[159]构建了一个单个金纳米棒同单层二硫化钨强耦合场效应晶体管体系, 当栅电压在0到-120 V之间变换时, 激子和表面等离激元之间的耦合同样可以在开和关之间切换(图12(b)). 在类似的场效应晶体管结构中, Li等人^[167]在室温下研究了单个金纳米盘和单层二硫化钨之间的耦合效应. 当较窄的二硫化钨激子同较宽的金盘等离激元模式耦合时, 形成

了Fano共振, 通过施加不同的栅电压, 耦合现象可以在开和关之间进行调节. Zu等人^[168]利用激光诱导的MoS₂介电常数的变化同样实现了对耦合体系的动态调制.

另外一种典型的动态调制的强耦合器件如图12(c)所示. Lee等人^[166]构建了银纳米盘阵列同单层二硫化钨的复合晶体管结构, 在77 K的条件下, 通过加背栅电压控制材料的静电掺杂状态, 从而达到了控制耦合体系耦合强度的目的. 由于激子漂白效应, 增加带电载流子浓度时, 中性激子的谐振子强度会减小. 于是, 在图12(d)中, 我们可以看到, 当背栅电压从0到80 V变化时, 等离激元和中性激子的耦合从63 meV减小到0, 在中性激子的耦合作用不断降低的同时, 负性带电激子, 即带电激子和等离激元之间的耦合作用可以被增强, 形成全新的费米子激子-等离激元极化激元. 等离激元和带电激子的耦合强度最大可以达到42 meV. 通过简单地调整背栅电压, 耦合器件可以在玻色子和费米子极化激元态之间相互转换. 强耦合现象已经在各种各样的体系中被广泛研究, 动态调制的强耦合器件必然是未来研究的一个重要方向. 基于过渡金属二硫化物的强耦合体系, 由于其电控可集成的优点也为电驱动的集成等离激元器件提供了新的思路.

图 12 (网络版彩图)(a) 单个金纳米棒在单层WS₂上的示意图; (b) 0和-120 V的交变背栅电压下金纳米棒散射谱变化的等值线图, 颜色代表归一化的散射强度; (c) 单层MoS₂和等离激元纳米金属圆盘阵列耦合体系场效应管器件的示意图; (d) 等离激元和中性激子以及带电激子随背栅电压变化的关系. (a)和(b)摘自文献^[159]; (c)和(d)摘自文献^[166]

Figure 12 (Color online) (a) Schematic showing the hybrid system of an individual gold nanorod coupled to the WS₂; (b) contour plot showing the evolution of the scattering spectra with alternately switching "on" and "off" the gate voltages between 0 and -120 V. The color represents the normalized scattering intensity. (c) Schematic of the MoS₂ monolayer-plasmonic lattice system integrated with an field effect transistor device; (d) coupling strengths between LSP and neutral excitons and charged excitons as a function of the gate voltage. Panels (a) and (b) are adapted with permission from ref. ^[159]; panels (c) and (d) are adapted with permission from ref. ^[166].

4 总结与展望

本文综述了目前关于表面等离激元和过渡金属二硫化物复合体系的最新研究进展. 首先, 我们介绍了表面等离激元, 包括传导的表面等离激元和局域的表面等离激元的基本特性, 着重强调了表面等离激元的局域场增强特性. 接着, 介绍了有关光与物质相互作用中表面等离激元和激子杂化体系的基本理论背景, 由此区分出强耦合和弱耦合两个不同的相互作用区间. 然后详细讨论了过渡金属二硫化物的光学特性, 其中包括强激子效应、能谷选择的圆二色性和单光子缺陷发光. 通过结合表面等离激元和过渡金属二硫化物的特性, 详细介绍了目前在弱耦合和强耦合作用区间复合体系的研究进展. 未来, 随着研究的不断深入, 过渡金属二硫化物以其易加工、可集成以及优良的光学和电学特性, 与表面等离激元形成的复合结构光电器件将有着极大的应用前景. 相较于原子分子等体系, 固态的过渡金属二硫化物具有稳定的晶格结构, 其荧光

与拉曼在室温大气环境下都很稳定, 所以将二维材料引入等离激元光学领域可拓宽材料的选择空间, 显著地提高了纯等离激元材料的非线性系数, 带来新的能谷选择的圆二色性以及电激发、电调制功能, 这为表面等离激元的光子学器件带来许多新的机会. 值得关注的方向有TMD-等离激元集成光探测器、电激发光源、超小体积调制器等. 另一方面, 复合结构也具有由表面等离激元带来的巨大光场增强(或光学局域态密度显著增加)以及对结构参数、周围环境的灵敏特性, 为发展传感器件、提高光电器件的性能有极大帮助. 重要研究方向包括纳腔等离激元增强二维材料中的单光子缺陷态, 构筑高亮度、高确定性量子光源, 激子-等离激元的超快非线性过程及其应用, 电激发激子-等离激元发光源, 复合结构增强催化化学反应等. 可以预见, 该复合结构将会持续受到关注, 为研究室温极色-爱因斯坦凝聚、谷电子学以及纳米非线性光学等的重要光与物质相互作用提供理想的研究平台, 也为新型光电器件、集成传感器的开发与利用提供宝贵的思路.

参考文献

- 1 Chhowalla M, Shin H S, Eda G, et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nat Chem*, 2013, 5: 263–275
- 2 Splendiani A, Sun L, Zhang Y, et al. Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂. *Nano Lett*, 2010, 10: 1271–1275
- 3 Yin Z, Li H, Li H, et al. Single-layer MoS₂ phototransistors. *ACS Nano*, 2012, 6: 74–80
- 4 Li H, Wu J, Yin Z, et al. Preparation and applications of mechanically exfoliated single-layer and multilayer MoS₂ and WSe₂ nanosheets. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 1067–1075
- 5 Mak K F, Lee C, Hone J, et al. Atomically thin MoS₂: A new direct-gap semiconductor. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 136805, arXiv: 1004.0546
- 6 Gan X, Gao Y, Fai Mak K, et al. Controlling the spontaneous emission rate of monolayer MoS₂ in a photonic crystal nanocavity. *Appl Phys Lett*, 2013, 103: 181119, arXiv: 1310.0923
- 7 Ye Y, Wong Z J, Lu X, et al. Monolayer excitonic laser. *Nat Photon*, 2015, 9: 733–737, arXiv: 1503.06141
- 8 Li Y, Zhang J, Huang D, et al. Room-temperature continuous-wave lasing from monolayer molybdenum ditelluride integrated with a silicon nanobeam cavity. *Nat Nanotech*, 2017, 12: 987–992, arXiv: 1701.07921
- 9 Sun J, Hu H, Zheng D, et al. Light-emitting plexciton: Exploiting plasmon-exciton interaction in the intermediate coupling regime. *ACS Nano*, 2018, 12: 10393–10402
- 10 Gong S H, Alpegiani F, Sciacca B, et al. Nanoscale chiral valley-photon interface through optical spin-orbit coupling. *Science*, 2018, 359: 443–447
- 11 Wang Z, Dong Z, Gu Y, et al. Giant photoluminescence enhancement in tungsten-diselenide-gold plasmonic hybrid structures. *Nat Commun*, 2016, 7: 11283
- 12 Huang J, Akselrod G M, Ming T, et al. Tailored emission spectrum of 2D semiconductors using plasmonic nanocavities. *ACS Photon*, 2018, 5: 552–558
- 13 Li X, Zhu J, Wei B. Hybrid nanostructures of metal/two-dimensional nanomaterials for plasmon-enhanced applications. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 3145–3187
- 14 Li Y, Li Z, Chi C, et al. Plasmonics of 2d nanomaterials: Properties and applications. *Adv Sci*, 2017, 4: 1600430

- 15 Maier S A. Plasmonics: Fundamentals and Applications. New York: Springer Sciences & Business Media, 2007
- 16 Abdulhalim I. Coupling configurations between extended surface electromagnetic waves and localized surface plasmons for ultrahigh field enhancement. *Nanophotonics*, 2018, 7: 1891–1916
- 17 Ding S Y, You E M, Tian Z Q, et al. Electromagnetic theories of surface-enhanced raman spectroscopy. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 4042–4076
- 18 Strobbia P, Languirand E, Cullum B M. Recent advances in plasmonic nanostructures for sensing: A review. *Opt Eng*, 2015, 54: 100902
- 19 Xu H, Käll M. Surface-plasmon-enhanced optical forces in silver nanoaggregates. *Phys Rev Lett*, 2002, 89: 246802
- 20 Chang D E, Thompson J D, Park H, et al. Trapping and manipulation of isolated atoms using nanoscale plasmonic structures. *Phys Rev Lett*, 2009, 103: 123004, arXiv: [0905.3722](#)
- 21 Hao E, Schatz G C. Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers. *J Chem Phys*, 2003, 120: 357–366
- 22 Zhao K, Xu H, Gu B, et al. One-dimensional arrays of nanoshell dimers for single molecule spectroscopy via surface-enhanced raman scattering. *J Chem Phys*, 2006, 125: 081102
- 23 Lodahl P, Mahmoodian S, Stobbe S. Interfacing single photons and single quantum dots with photonic nanostructures. *Rev Mod Phys*, 2015, 87: 347–400, arXiv: [1312.1079](#)
- 24 Marquier F, Sauvan C, Greffet J J. Revisiting quantum optics with surface plasmons and plasmonic resonators. *ACS Photon*, 2017, 4: 2091–2101
- 25 Purcell E M. Spontaneous emission probabilities at radio frequencies. *Phys Rev*, 1946, 69: 681
- 26 Törmä P, Barnes W L. Strong coupling between surface plasmon polaritons and emitters: A review. *Rep Prog Phys*, 2015, 78: 013901, arXiv: [1405.1661](#)
- 27 Baranov D G, Wersäll M, Cuadra J, et al. Novel nanostructures and materials for strong light-matter interactions. *ACS Photon*, 2018, 5: 24–42
- 28 Dovzhenko D S, Ryabchuk S V, Rakovich Y P, et al. Light-matter interaction in the strong coupling regime: Configurations, conditions, and applications. *Nanoscale*, 2018, 10: 3589–3605
- 29 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669
- 30 Liu G B, Xiao D, Yao Y, et al. Electronic structures and theoretical modelling of two-dimensional group-VIB transition metal dichalcogenides. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 2643–2663
- 31 Schaibley J R, Yu H, Clark G, et al. Valleytronics in 2D materials. *Nat Rev Mater*, 2016, 1: 16055
- 32 Krasnok A, Alù A. Valley-selective response of nanostructures coupled to 2D transition-metal dichalcogenides. *Appl Sci*, 2018, 8: 1157
- 33 Lopez-Sanchez O, Lembke D, Kayci M, et al. Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS₂. *Nat Nanotech*, 2013, 8: 497–501
- 34 Britnell L, Ribeiro R M, Eckmann A, et al. Strong light-matter interactions in heterostructures of atomically thin films. *Science*, 2013, 340: 1311–1314
- 35 Perea-López N, Elías A L, Berkdemir A, et al. Photosensor device based on few-layered WS₂ films. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 5511–5517
- 36 Koppens F H L, Mueller T, Avouris P, et al. Photodetectors based on graphene, other two-dimensional materials and hybrid systems. *Nat Nanotech*, 2014, 9: 780–793
- 37 Sun Z, Martinez A, Wang F. Optical modulators with 2D layered materials. *Nat Photon*, 2016, 10: 227–238, arXiv: [1601.07577](#)
- 38 Lopez-Sanchez O, Alarcon Llado E, Koman V, et al. Light generation and harvesting in a Van der Waals heterostructure. *ACS Nano*, 2014, 8: 3042–3048
- 39 Withers F, Del Pozo-Zamudio O, Mishchenko A, et al. Light-emitting diodes by band-structure engineering in Van der Waals heterostructures. *Nat Mater*, 2015, 14: 301–306, arXiv: [1412.7621](#)
- 40 Liu C H, Clark G, Fryett T, et al. Nanocavity integrated van der Waals heterostructure light-emitting tunneling diode. *Nano Lett*, 2017, 17: 200–205
- 41 Wu S, Buckley S, Schaibley J R, et al. Monolayer semiconductor nanocavity lasers with ultralow thresholds. *Nature*, 2015, 520: 69–72
- 42 Bang S, Duong N T, Lee J, et al. Augmented quantum yield of a 2D monolayer photodetector by surface plasmon coupling. *Nano Lett*, 2018, 18: 2316–2323
- 43 Kern J, Trügler A, Niehues I, et al. Nanoantenna-enhanced light-matter interaction in atomically thin WS₂. *ACS Photon*, 2015, 2: 1260–1265
- 44 Butun S, Tongay S, Aydin K. Enhanced light emission from large-area monolayer MoS₂ using plasmonic nanodisc arrays. *Nano Lett*, 2015, 15: 2700–2704
- 45 Amani M, Lien D H, Kiriya D, et al. Near-unity photoluminescence quantum yield in MoS₂. *Science*, 2015, 350: 1065–1068
- 46 Amani M, Taheri P, Addou R, et al. Recombination kinetics and effects of superacid treatment in sulfur- and selenium-based transition metal

- dichalcogenides. *Nano Lett*, 2016, 16: 2786–2791
- 47 Bhimanapati G R, Lin Z, Meunier V, et al. Recent advances in two-dimensional materials beyond graphene. *ACS Nano*, 2015, 9: 11509–11539
- 48 Ugeda M M, Bradley A J, Shi S F, et al. Giant Bandgap renormalization and excitonic effects in a monolayer transition metal dichalcogenide semiconductor. *Nat Mater*, 2014, 13: 1091–1095, arXiv: [1404.2331](#)
- 49 Zhang C, Johnson A, Hsu C L, et al. Direct imaging of band profile in single layer MoS₂ on graphite: Quasiparticle energy gap, metallic edge states, and edge band bending. *Nano Lett*, 2014, 14: 2443–2447, arXiv: [1401.5100](#)
- 50 He K, Kumar N, Zhao L, et al. Tightly bound excitons in monolayer WSe₂. *Phys Rev Lett*, 2014, 113: 026803, arXiv: [1406.3095](#)
- 51 Chernikov A, Berkelbach T C, Hill H M, et al. Exciton binding energy and nonhydrogenic rydberg series in monolayer WS₂. *Phys Rev Lett*, 2014, 113: 076802, arXiv: [1403.4270](#)
- 52 Ye Z, Cao T, O'Brien K, et al. Probing excitonic dark states in single-layer tungsten disulphide. *Nature*, 2014, 513: 214–218, arXiv: [1403.5568](#)
- 53 Ross J S, Wu S, Yu H, et al. Electrical control of neutral and charged excitons in a monolayer semiconductor. *Nat Commun*, 2013, 4: 1474, arXiv: [1211.0072](#)
- 54 Cuadra J, Baranov D G, Wersäll M, et al. Observation of tunable charged exciton polaritons in hybrid monolayer WS₂-plasmonic nanoantenna system. *Nano Lett*, 2018, 18: 1777–1785, arXiv: [1703.07873](#)
- 55 Mak K F, He K, Lee C, et al. Tightly bound trions in monolayer MoS₂. *Nat Mater*, 2012, 12: 207–211, arXiv: [1210.8226](#)
- 56 Sie E J, Lui C H, Lee Y H, et al. Observation of intervalley biexcitonic optical stark effect in monolayer WS₂. *Nano Lett*, 2016, 16: 7421–7426, arXiv: [1703.04531](#)
- 57 You Y, Zhang X X, Berkelbach T C, et al. Observation of biexcitons in monolayer WSe₂. *Nat Phys*, 2015, 11: 477–481
- 58 Hao K, Specht J F, Nagler P, et al. Neutral and charged inter-valley biexcitons in monolayer MoSe₂. *Nat Commun*, 2017, 8: 15552, arXiv: [1609.02008](#)
- 59 Kim M S, Yun S J, Lee Y, et al. Biexciton emission from edges and grain boundaries of triangular WS₂ monolayers. *ACS Nano*, 2016, 10: 2399–2405
- 60 Plechinger G, Korn T, Lupton J M. Valley-polarized exciton dynamics in exfoliated monolayer WSe₂. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 6409–6413
- 61 Cao T, Wang G, Han W, et al. Valley-selective circular dichroism of monolayer molybdenum disulphide. *Nat Commun*, 2012, 3: 887, arXiv: [1112.4013](#)
- 62 Park K D, Jiang T, Clark G, et al. Radiative control of dark excitons at room temperature by nano-optical antenna-tip purcell effect. *Nat Nanotech*, 2018, 13: 59–64, arXiv: [1706.09085](#)
- 63 Xiao D, Liu G B, Feng W, et al. Coupled spin and valley physics in monolayers of MoS₂ and other group-VI dichalcogenides. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 196802, arXiv: [1112.3144](#)
- 64 Wang G, Chernikov A, Glazov M M, et al. Colloquium: Excitons in atomically thin transition metal dichalcogenides. *Rev Mod Phys*, 2018, 90: 021001, arXiv: [1707.05863](#)
- 65 Mak K F, He K, Shan J, et al. Control of valley polarization in monolayer MoS₂ by optical helicity. *Nat Nanotech*, 2012, 7: 494–498, arXiv: [1205.1822](#)
- 66 Zeng H, Dai J, Yao W, et al. Valley polarization in MoS₂ monolayers by optical pumping. *Nat Nanotech*, 2012, 7: 490–493, arXiv: [1202.1592](#)
- 67 Jones A M, Yu H, Ghimire N J, et al. Optical generation of excitonic valley coherence in monolayer WSe₂. *Nat Nanotech*, 2013, 8: 634–638, arXiv: [1303.5318](#)
- 68 Xiao D, Yao W, Niu Q. Valley-contrasting physics in graphene: Magnetic moment and topological transport. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 236809, arXiv: [0709.1274](#)
- 69 Xiao D, Chang M C, Niu Q. Berry phase effects on electronic properties. *Rev Mod Phys*, 2010, 82: 1959–2007, arXiv: [0907.2021](#)
- 70 Mak K F, McGill K L, Park J, et al. The valley hall effect in MoS₂ transistors. *Science*, 2014, 344: 1489–1492, arXiv: [1403.5039](#)
- 71 Onga M, Zhang Y, Ideue T, et al. Exciton hall effect in monolayer MoS₂. *Nat Mater*, 2017, 16: 1193–1197
- 72 Rivera P, Seyler K L, Yu H, et al. Valley-polarized exciton dynamics in a 2D semiconductor heterostructure. *Science*, 2016, 351: 688–691
- 73 Kim J, Jin C, Chen B, et al. Observation of ultralong valley lifetime in WSe₂/MoS₂ heterostructures. *Sci Adv*, 2017, 3: e1700518, arXiv: [1612.05359](#)
- 74 He Y M, Clark G, Schaibley J R, et al. single quantum emitters in monolayer semiconductors. *Nat Nanotech*, 2015, 10: 497–502, arXiv: [1411.2449](#)

- 75 Koperski M, Nogajewski K, Arora A, et al. Single photon emitters in exfoliated WSe₂ structures. *Nat Nanotech*, 2015, 10: 503–506, arXiv: [1411.2774](#)
- 76 Srivastava A, Sidler M, Allain A V, et al. Optically active quantum dots in monolayer WSe₂. *Nat Nanotech*, 2015, 10: 491–496, arXiv: [1411.0025](#)
- 77 Chakraborty C, Kinnischtzke L, Goodfellow K M, et al. Voltage-controlled quantum light from an atomically thin semiconductor. *Nat Nanotech*, 2015, 10: 507–511
- 78 Chakraborty C, Qiu L, Konthasinghe K, et al. 3D localized trions in monolayer WSe₂ in a charge tunable van der Waals heterostructure. *Nano Lett*, 2018, 18: 2859–2863
- 79 Tonndorf P, Schmidt R, Schneider R, et al. Single-photon emission from localized excitons in an atomically thin semiconductor. *Optica*, 2015, 2: 347–352
- 80 Palacios-Berraquero C, Kara D M, Montblanch A R P, et al. Large-scale quantum-emitter arrays in atomically thin semiconductors. *Nat Commun*, 2017, 8: 15093, arXiv: [1609.04244](#)
- 81 Cai T, Dutta S, Aghaeimeibodi S, et al. Coupling emission from single localized defects in two-dimensional semiconductor to surface plasmon polaritons. *Nano Lett*, 2017, 17: 6564–6568, arXiv: [1706.01532](#)
- 82 Blauth M, Jürgensen M, Vest G, et al. Coupling single photons from discrete quantum emitters in WSe₂ to lithographically defined plasmonic slot waveguides. *Nano Lett*, 2018, 18: 6812–6819, arXiv: [1807.00168](#)
- 83 Boyd R W. *Nonlinear Optics*. 3rd ed. New York: Academic Press, Inc., 2008. 640
- 84 Shen Y R. *The Principles of Nonlinear Optics*. New York: Wiley-Interscience, 1984
- 85 Kauranen M, Zayats A V. Nonlinear plasmonics. *Nat Photon*, 2012, 6: 737–748
- 86 Autere A, Jussila H, Dai Y, et al. Nonlinear optics with 2D layered materials. *Adv Mater*, 2018, 30: 1705963
- 87 Butet J, Brevet P F, Martin O J F. Optical second harmonic generation in plasmonic nanostructures: From fundamental principles to advanced applications. *ACS Nano*, 2015, 9: 10545–10562
- 88 Sun J, Gu Y J, Lei D Y, et al. Mechanistic understanding of excitation-correlated nonlinear optical properties in MoS₂ nanosheets and nanodots: The role of exciton resonance. *ACS Photon*, 2016, 3: 2434–2444
- 89 Wang G, Marie X, Gerber I, et al. Giant enhancement of the optical second-harmonic emission of WSe₂ monolayers by laser excitation at exciton resonances. *Phys Rev Lett*, 2015, 114: 097403
- 90 Kumar N, Najmaei S, Cui Q, et al. Second harmonic microscopy of monolayer MoS₂. *Phys Rev B*, 2013, 87: 161403, arXiv: [1302.3935](#)
- 91 Malard L M, Alencar T V, Barboza A P M, et al. Observation of intense second harmonic generation from MoS₂ atomic crystals. *Phys Rev B*, 2013, 87: 201401, arXiv: [1304.4289](#)
- 92 Zhao M, Ye Z, Suzuki R, et al. Atomically phase-matched second-harmonic generation in a 2D crystal. *Light Sci Appl*, 2016, 5: e16131
- 93 Liu J, Lo T W, Sun J, et al. A comprehensive comparison study on the vibrational and optical properties of CVD-grown and mechanically exfoliated few-layered WS₂. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 11239–11245
- 94 Forcherio G T, Bonacina L, Wolf J P, et al. Localized plasmonic fields of nanoantennas enhance second harmonic generation from two-dimensional molybdenum disulfide. *MR Commun*, 2018, 8: 1029–1036
- 95 Ding S J, Luo Z J, Xie Y M, et al. Strong magnetic resonances and largely enhanced second-harmonic generation of colloidal MoS₂ and ReS₂@Au nanoantennas with assembled 2D nanosheets. *Nanoscale*, 2018, 10: 124–131
- 96 Wang Z, Dong Z, Zhu H, et al. Selectively plasmon-enhanced second-harmonic generation from monolayer tungsten diselenide on flexible substrates. *ACS Nano*, 2018, 12: 1859–1867
- 97 Li Y, Kang M, Shi J, et al. Transversely divergent second harmonic generation by surface plasmon polaritons on single metallic nanowires. *Nano Lett*, 2017, 17: 7803–7808
- 98 Wen X, Xu W, Zhao W, et al. Plasmonic hot carriers-controlled second harmonic generation in WSe₂ bilayers. *Nano Lett*, 2018, 18: 1686–1692
- 99 Moskovits M. Surface-enhanced Raman spectroscopy: A brief retrospective. *J Raman Spectrosc*, 2005, 36: 485–496
- 100 Schlücker S. Surface-enhanced Raman spectroscopy: Concepts and chemical applications. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 4756–4795
- 101 Zong C, Xu M, Xu L J, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy for bioanalysis: Reliability and challenges. *Chem Rev*, 2018, 118: 4946–4980
- 102 Xu H, Aizpurua J, Käll M, et al. Electromagnetic contributions to single-molecule sensitivity in surface-enhanced Raman scattering. *Phys Rev*

- E, 2000, 62: 4318–4324
- 103 Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, et al. Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS). *Phys Rev Lett*, 1997, 78: 1667–1670
- 104 Nie S, Emory S R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. *Science*, 1997, 275: 1102–1106
- 105 Xu H X, Bjerneld E J, Käll M, et al. Spectroscopy of single hemoglobin molecules by surface enhanced Raman scattering. *Phys Rev Lett*, 1999, 83: 4357–4360
- 106 Zhu W, Esteban R, Borisov A G, et al. Quantum mechanical effects in plasmonic structures with subnanometre gaps. *Nat Commun*, 2016, 7: 11495
- 107 Chen W, Zhang S, Kang M, et al. Probing the limits of plasmonic enhancement using a two-dimensional atomic crystal probe. *Light Sci Appl*, 2018, 7: 56
- 108 Sigle D O, Hugall J T, Ithurria S, et al. Probing confined phonon modes in individual cdse nanoplatelets using surface-enhanced Raman scattering. *Phys Rev Lett*, 2014, 113: 087402
- 109 Sheng S, Wu J B, Cong X, et al. Vibrational properties of a monolayer silicene sheet studied by tip-enhanced Raman spectroscopy. *Phys Rev Lett*, 2017, 119: 196803
- 110 Beams R, Cançado L G, Oh S H, et al. Spatial coherence in near-field Raman scattering. *Phys Rev Lett*, 2014, 113: 186101
- 111 Takase M, Ajiki H, Mizumoto Y, et al. Selection-rule breakdown in plasmon-induced electronic excitation of an isolated single-walled carbon nanotube. *Nat Photon*, 2013, 7: 550–554
- 112 Tonndorf P, Schmidt R, Böttger P, et al. Photoluminescence emission and Raman response of monolayer MoS₂, MoSe₂, and WSe₂. *Opt Express*, 2013, 21: 4908–4916
- 113 Najmaei S, Mlayah A, Arbouet A, et al. Plasmonic pumping of excitonic photoluminescence in hybrid MoS₂-Au nanostructures. *ACS Nano*, 2014, 8: 12682–12689
- 114 Akselrod G M, Ming T, Argyropoulos C, et al. Leveraging nanocavity harmonics for control of optical processes in 2D semiconductors. *Nano Lett*, 2015, 15: 3578–3584
- 115 Lee H S, Kim M S, Jin Y, et al. Selective amplification of the primary exciton in a MoS₂ monolayer. *Phys Rev Lett*, 2015, 115: 226801, arXiv: 1503.08943
- 116 Johnson A D, Cheng F, Tsai Y, et al. Giant enhancement of defect-bound exciton luminescence and suppression of band-edge luminescence in monolayer WSe₂-Ag plasmonic hybrid structures. *Nano Lett*, 2017, 17: 4317–4322
- 117 Li Z, Liu C, Rong X, et al. Tailoring MoS₂ valley-polarized photoluminescence with super chiral near-field. *Adv Mater*, 2018, 30: 1801908
- 118 Li Z, Li Y, Han T, et al. Tailoring MoS₂ exciton-plasmon interaction by optical spin-orbit coupling. *ACS Nano*, 2017, 11: 1165–1171
- 119 Hugall J T, Singh A, van Hulst N F. Plasmonic cavity coupling. *ACS Photon*, 2018, 5: 43–53
- 120 Kleemann M E, Chikkaraddy R, Alexeev E M, et al. Strong-coupling of WSe₂ in ultra-compact plasmonic nanocavities at room temperature. *Nat Commun*, 2017, 8: 1296, arXiv: 1704.02756
- 121 Zhou Y, Scuri G, Wild D S, et al. Probing dark excitons in atomically thin semiconductors via near-field coupling to surface plasmon polaritons. *Nat Nanotech*, 2017, 12: 856–860, arXiv: 1701.05938
- 122 Chervy T, Azzini S, Lorchat E, et al. Room temperature chiral coupling of valley excitons with spin-momentum locked surface plasmons. *ACS Photon*, 2018, 5: 1281–1287
- 123 Sun L, Wang C Y, Krasnok A, et al. Separation of valley excitons in a MoS₂ monolayer using a subwavelength asymmetric groove array. *Nat Photon*, 2019, 13: 180–184
- 124 Lin J, Li H, Zhang H, et al. Plasmonic enhancement of photocurrent in MoS₂ field-effect-transistor. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 203109
- 125 Sobhani A, Lauchner A, Najmaei S, et al. Enhancing the photocurrent and photoluminescence of single crystal monolayer MoS₂ with resonant plasmonic nanoshells. *Appl Phys Lett*, 2014, 104: 031112
- 126 Miao J, Hu W, Jing Y, et al. Surface plasmon-enhanced photodetection in few layer MoS₂ phototransistors with Au nanostructure arrays. *Small*, 2015, 11: 2392–2398
- 127 Wu Z Q, Yang J L, Manjunath N K, et al. Gap-mode surface-plasmon-enhanced photoluminescence and photoresponse of MoS₂. *Adv Mater*, 2018, 30: 1706527
- 128 Wang W, Klots A, Prasai D, et al. Hot electron-based near-infrared photodetection using bilayer MoS₂. *Nano Lett*, 2015, 15: 7440–7444

- 129 Li W, Valentine J. Metamaterial perfect absorber based hot electron photodetection. *Nano Lett*, 2014, 14: 3510–3514
- 130 Knight M W, Sobhani H, Nordlander P, et al. Photodetection with active optical antennas. *Science*, 2011, 332: 702–704
- 131 Kumar R, Sharma A, Kaur M, et al. Pt-nanostrip-enabled plasmonically enhanced broad spectral photodetection in bilayer MoS₂. *Adv Opt Mater*, 2017, 5: 1700009
- 132 Sourav A, Li Z, Huang Z, et al. Large-scale transparent molybdenum disulfide plasmonic photodetector using split bull eye structure. *Adv Opt Mater*, 2018, 6: 1800461
- 133 Jing W, Ding N, Li L, et al. Ag nanoparticles modified large area monolayer MoS₂ phototransistors with high responsivity. *Opt Express*, 2017, 25: 14565–14574
- 134 Li J, Zhao Y, Tang L, et al. A polarization-sensitive multiband plasmonic hot electron photodetector based on conformal MoS₂. *J Nanosci Nanotech*, 2019, 19: 213–219
- 135 Hennessy K, Badolato A, Winger M, et al. Quantum nature of a strongly coupled single quantum dot-cavity system. *Nature*, 2007, 445: 896–899
- 136 Kasprzak J, Richard M, Kundermann S, et al. Bose-Einstein condensation of exciton polaritons. *Nature*, 2006, 443: 409–414
- 137 Kéna-Cohen S, Forrest S R. Room-temperature polariton lasing in an organic single-crystal microcavity. *Nat Photon*, 2010, 4: 371–375
- 138 Feist J, Garcia-Vidal F J. Extraordinary exciton conductance induced by strong coupling. *Phys Rev Lett*, 2015, 114: 196402, arXiv: 1409.2514
- 139 Orgiu E, George J, Hutchison J A, et al. Conductivity in organic semiconductors hybridized with the vacuum field. *Nat Mater*, 2015, 14: 1123–1129, arXiv: 1409.1900
- 140 Khitrova G, Gibbs H M, Jahnke F, et al. Nonlinear optics of normal-mode-coupling semiconductor microcavities. *Rev Mod Phys*, 1999, 71: 1591–1639
- 141 Nan F, Zhang Y F, Li X, et al. Unusual and tunable one-photon nonlinearity in gold-dye plexcitonic fano systems. *Nano Lett*, 2015, 15: 2705–2710
- 142 Pockrand I, Brillante A, Möbius D. Exciton-surface plasmon coupling: An experimental investigation. *J Chem Phys*, 1982, 77: 6289–6295
- 143 Bellessa J, Bonnand C, Plenet J C, et al. Strong coupling between surface plasmons and excitons in an organic semiconductor. *Phys Rev Lett*, 2004, 93: 036404
- 144 Bonnand C, Bellessa J, Plenet J C. Properties of surface plasmons strongly coupled to excitons in an organic semiconductor near a metallic surface. *Phys Rev B*, 2006, 73: 245330
- 145 Balci S, Kocabas C, Ates S, et al. Tuning surface plasmon-exciton coupling via thickness dependent plasmon damping. *Phys Rev B*, 2012, 86: 235402
- 146 Gomez D E, Vernon K C, Mulvaney P, et al. Surface plasmon mediated strong exciton-photon coupling in semiconductor nanocrystals. *Nano Lett*, 2010, 10: 274–278
- 147 Zengin G, Johansson G, Johansson P, et al. Approaching the strong coupling limit in single plasmonic nanorods interacting with J-aggregates. *Sci Rep*, 2013, 3: 3074
- 148 Schlather A E, Large N, Urban A S, et al. Near-field mediated plexcitonic coupling and giant Rabi splitting in individual metallic dimers. *Nano Lett*, 2013, 13: 3281–3286
- 149 Zengin G, Wersäll M, Nilsson S, et al. Realizing strong light-matter interactions between single-nanoparticle plasmons and molecular excitons at ambient conditions. *Phys Rev Lett*, 2015, 114: 157401, arXiv: 1501.02123
- 150 Chikkaraddy R, de Nijs B, Benz F, et al. Single-molecule strong coupling at room temperature in plasmonic nanocavities. *Nature*, 2016, 535: 127–130
- 151 Väkeväinen A I, Moerland R J, Rekola H T, et al. Plasmonic surface lattice resonances at the strong coupling regime. *Nano Lett*, 2014, 14: 1721–1727
- 152 Bellessa J, Symonds C, Vynck K, et al. Giant Rabi splitting between localized mixed plasmon-exciton states in a two-dimensional array of nanosize metallic disks in an organic semiconductor. *Phys Rev B*, 2009, 80: 033303
- 153 Baudrion A L, Perron A, Veltri A, et al. Reversible strong coupling in silver nanoparticle arrays using photochromic molecules. *Nano Lett*, 2013, 13: 282–286
- 154 Rodriguez S R K, Rivas J G. Surface lattice resonances strongly coupled to Rhodamine 6G excitons: Tuning the plasmon-exciton-polariton mass and composition. *Opt Express*, 2013, 21: 27411–27421
- 155 Vasa P, Pomraenke R, Schwieger S, et al. Coherent exciton-surface-plasmon-polariton interaction in hybrid metal-semiconductor

- nanostructures. [Phys Rev Lett](#), 2008, 101: 116801
- 156 Vasa P, Wang W, Pomraenke R, et al. Real-time observation of ultrafast Rabi oscillations between excitons and plasmons in metal nanostructures with J-aggregates. [Nat Photon](#), 2013, 7: 128–132
- 157 Shi L, Hakala T K, Rekola H T, et al. Spatial coherence properties of organic molecules coupled to plasmonic surface lattice resonances in the weak and strong coupling regimes. [Phys Rev Lett](#), 2014, 112: 153002, arXiv: [1404.4160](#)
- 158 Zheng D, Zhang S, Deng Q, et al. Manipulating coherent plasmon-exciton interaction in a single silver nanorod on monolayer WSe₂. [Nano Lett](#), 2017, 17: 3809–3814
- 159 Wen J, Wang H, Wang W, et al. Room-temperature strong light-matter interaction with active control in single plasmonic nanorod coupled with two-dimensional atomic crystals. [Nano Lett](#), 2017, 17: 4689–4697
- 160 Lo T W, Zhang Q, Qiu M, et al. Thermal redistribution of exciton population in monolayer transition metal dichalcogenides probed with plasmon-exciton coupling spectroscopy. [ACS Photon](#), 2019, 6: 411–421
- 161 Stührenberg M, Munkhbat B, Baranov D G, et al. Strong light-matter coupling between plasmons in individual gold Bi-pyramids and excitons in mono- and multilayer WSe₂. [Nano Lett](#), 2018, 18: 5938–5945
- 162 Liu W, Lee B, Naylor C H, et al. Strong exciton-plasmon coupling in MoS₂ coupled with plasmonic lattice. [Nano Lett](#), 2016, 16: 1262–1269, arXiv: [1511.03750](#)
- 163 Wang S, Li S, Chervy T, et al. Coherent coupling of WS₂ monolayers with metallic photonic nanostructures at room temperature. [Nano Lett](#), 2016, 16: 4368–4374, arXiv: [1604.06656](#)
- 164 Wang S, Le-Van Q, Vaianella F, et al. Limits to strong coupling of excitons in multilayer WS₂ with collective plasmonic resonances. [ACS Photon](#), 2019, 6: 286–293
- 165 Zhao W, Wang S, Liu B, et al. Exciton-plasmon coupling and electromagnetically induced transparency in monolayer semiconductors hybridized with Ag nanoparticles. [Adv Mater](#), 2016, 28: 2709–2715
- 166 Lee B, Liu W, Naylor C H, et al. Electrical tuning of exciton-plasmon polariton coupling in monolayer MoS₂ integrated with plasmonic nanoantenna lattice. [Nano Lett](#), 2017, 17: 4541–4547, arXiv: [1608.06901](#)
- 167 Li B, Zu S, Zhou J, et al. Single-nanoparticle plasmonic electro-optic modulator based on MoS₂ monolayers. [ACS Nano](#), 2017, 11: 9720–9727
- 168 Zu S, Li B, Gong Y, et al. Active control of plasmon-exciton coupling in MoS₂-Ag hybrid nanostructures. [Adv Opt Mater](#), 2016, 4: 1463–1469

The novel plasmonics-transition metal dichalcogenides hybrid nanostructures

ZHENG Di¹, LI Yang¹, CHEN Wen¹, FU Tong¹, SUN JiaWei²,
ZHANG ShunPing^{1*} & XU HongXing^{1,2*}

¹ School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, China;

² The Institute for Advanced Studies, Wuhan University, Wuhan 430072, China

Transition metal dichalcogenides (TMDs) are one of the hot research areas owing to their unique optoelectronic properties, which have been demonstrated for potential usage in light harvesting, photodetectors, phototransistors, light-emitting diodes, and nanolasers, etc. Few-layer TMDs are attractive because their band gaps are in the visible to near-infrared region, their excitons have large binding energies and high oscillator strengths, and the inversion symmetry breaking in monolayer TMDs brings in valley-selective circular dichroism. Surface plasmons supported in metallic nanostructures can confine light in the subwavelength scale. The optical properties of surface plasmons, such as the resonance position, linewidth, near-field enhancement, and far-field radiation properties can be flexibly controlled by reasonable design. The combination of the plasmonic nanostructures and TMDs will advance the frontiers of nanophotonics and promote the applications of nanophotonic devices. In this paper, we review the state of the art research advances on hybrid plasmonics-TMDs structures. We first introduce the properties of propagating surface plasmon polaritons and localized surface plasmons, emphasizing on the property of the near field enhancement, which is the physical foundation of enhancing light-matter interaction in many nano-optics systems. Then, we briefly introduce the basic theoretical background of light-matter interaction and explicate the boundary between weak and strong coupling region. The next we introduce the basic lattice structure and atom composition of TMDs materials as well as the related optical properties, including the strong excitonic effect at room temperature, valley-selective circular dichroism, and the defect-related single photon emission. Further, we introduce the recent experimental advances on plasmon-exciton coupling in the weak and strong coupling region. In the weak coupling region, the related research progress on surface-enhanced spectroscopy including surface-enhanced nonlinear effect, Raman, photoluminescence, and the enhanced photocurrent effect have been introduced in detail. In the strong coupling region, we focus on the current research hotspots including single nanoparticle strong coupling, lattice structure strong coupling and the active control strong coupling devices. Finally, we make a prospect of future opportunities based on this novel hybrid material platform.

surface plasmon, metal nanostructures, transition metal dichalcogenides, excitons, weak coupling, strong coupling

PACS: 73.20.Mf, 71.35.-y, 78.67-n, 51.70.+f

doi: [10.1360/SSPMA-2019-0111](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2019-0111)