

双曲超材料及其传感器研究进展

Research progress in hyperbolic metamaterials and sensors

吴红亚¹, 杨 云¹, 张光磊¹, 白 洋², 周 济³

(1 石家庄铁道大学 材料科学与工程学院, 石家庄 050043;

2 北京科技大学 新材料技术研究院, 北京 100083;

3 清华大学 材料科学与工程学院, 北京 100084)

WU Hong-ya¹, YANG Yun¹, ZHANG Guang-lei¹,

BAI Yang², ZHOU Ji³

(1 School of Materials Science and Engineering, Shijiazhuang

Tiedao University, Shijiazhuang 050043, China; 2 Institute

for Advanced Materials and Technology, University of

Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

3 School of Materials Science and Engineering,

Tsinghua University, Beijing 100084, China)

摘要: 超材料为具有超常电磁性质的人工结构, 因拥有自然界材料没有的介电常数、磁导率和折射率等电磁性质而引起人们的关注。双曲超材料是具有强各向异性介电张量或磁导率张量的介质, 其介电常数张量或磁导率张量的分量在一个或两个空间方向上为负, 与其他类型的超材料相比, 双曲超材料具有在光学频率下相对容易制造、宽带非共振和三维体响应以及灵活的波长可调谐性等优点。本文综述了双曲超材料的特性、实现方法、可调谐及活性以及其作为超灵敏传感器的发展, 重点讨论了基于金属/介质多层结构及金属纳米线阵列的双曲超材料作为生物传感器的原理及研究进展, 并指出双曲超材料传感器发展的长期目标是结构简单、便于制备、宽频带和多元分析。

关键词: 双曲超材料; 传感器; 各向异性; 人工结构

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2019.001020

中图分类号: O441.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)06-0034-09

Abstract: Metamaterials are artificial structures with extraordinary electromagnetic properties. Much attention has been attracted to metamaterials because of their electromagnetic properties like permittivity, permeability, and refractive index that traditional materials cannot achieve. Hyperbolic metamaterials show highly anisotropic dielectric tensors or permeability tensor, the components of which are negative in one or two spatial directions. Compared with other types of metamaterials, hyperbolic metamaterials are relatively easy to be fabricated at optical frequencies, broadband non-resonant and three-dimensional volume responses, and flexible wavelength tunability. In this review, definition, implementations of hyperbolic metamaterials, tunable and active hyperbolic metamaterials and developments of sensitive sensors are introduced in detail. The principle and progress of the hyperbolic metamaterials based on metal/dielectric multilayer structure and metal nanowire array as biosensors were focused and discussed in this paper, and it was pointed out that the long-term goal of the development of hyperbolic metamaterials sensors is simple structure, easy preparation, wide band and multivariate analysis.

Key words: hyperbolic metamaterial; sensor; anisotropism; artificial structure

超材料是在亚波长尺度上设计的人工电磁结构, 具有传统材料无法实现的光学性质, 例如负折射率、平

板聚焦等^[1]。20 世纪 60 年代, Veselago^[2]从理论上预言, 同时具有负介电常数和负磁导率的材料可以表

现出负折射率、逆多普勒效应、传播后向波和逆切伦科夫辐射等奇异特性。由于当时在自然界没有发现这样的材料,这种理论被认为没有物理意义,但此研究促使了具有负折射率的人工介质的研究。20 世纪末, Pendry 等利用两种人工结构——无限长金属线(infinite wires)阵列^[3]以及开口谐振环 SRR 阵列^[4],分别实现了微波频段的负有效介电常数和负有效磁导率。此后,关于超材料的理论、应用研究和结构设计等迅速成为物理学界和电磁学界的研究热点。随着纳米制备和表征技术的发展,光学超材料及其在光波导、成像、超灵敏光学传感和电磁隐身等领域的应用潜力越来越受到人们的关注。在各种类型的光学超材料中,双曲超材料(hyperbolic metamaterials, HMMs)由于具有在光学频率下相对容易制造、宽带非共振和三维体响应以及灵活的波长可调性等优点,引起了科学家们的兴趣。Hoffman^[5]等报道了一种由高掺杂 InGaAs 和本征 AlInAs 的交替层组成的表现出全角负折射的双曲超材料,并用反射、透射测试及材料的综合模型证明了负折射现象。由于 HMMs 的双曲色散特性,光通过 HMMs 时,负责亚波长成像的倏逝波被保留(与传播波一起)并转换为传播波,最后被放大。因此,可以使用 HMMs 制备超透镜实现亚衍射极限成像。Sun 等^[6]证明,当入射光的波长为 780 nm 时,35 对金/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)扇形多层结构可以将两个相隔 300 nm、宽 100 nm 的纳米狭缝充分分离并成像。基于同样的原理,HMMs 可以应用于纳米光刻^[7]。此外,HMMs 在传感器^[8]方面具有广泛的应用。HMMs 传感器具有灵敏度高、小型化、低成本等优点,具有广阔的应用前景。本文综述了双曲超材料的定义、特性及实现方法,并介绍了其作为高分辨率传感器的理论基础及研究进展。

1 双曲超材料的特性及组成

1.1 定义及特性

双曲超材料(HMMs)是具有强各向异性介电常数张量或磁导率张量的介质,其相对介电常数或磁导率张量的一个主分量与其他两个主分量具有相反的符号,如式(1)所示^[9-11]。

$$\hat{\boldsymbol{\epsilon}} = \begin{vmatrix} \epsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{zz} \end{vmatrix} \quad \hat{\boldsymbol{\mu}} = \begin{vmatrix} \mu_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \mu_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \mu_{zz} \end{vmatrix} \quad (1)$$

式中: $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}$ 、 $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ 分别为介电常数张量与磁导率张量; ϵ_{xx} 、 ϵ_{yy} 、 ϵ_{zz} 分别为 x 、 y 、 z 方向的介电常数主分量; μ_{xx} 、 μ_{yy} 、 μ_{zz} 分别为 x 、 y 、 z 方向的磁导率主分量;面内分

量 $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{\perp}$, 面外分量 $\epsilon_{zz} = \epsilon_{\parallel}$, 且 $\epsilon_{\perp} \cdot \epsilon_{\parallel} < 0$, 下标 \perp 、 \parallel 分别表示与光轴垂直、平行,此处只考虑电双曲线超材料,因此相对磁导率张量为单位张量。假设有一束频率为 ω 、波矢为 K 的 TEM 波入射到具有上述介电常数张量的晶体上,如果入射面为 x - z 平面,磁场 H 偏振方向是 y 方向,则根据 Maxwell 方程组,可以得到等频线方程,如式(2)所示^[12-13]。

$$\frac{K_x^2}{\epsilon_{zz}} + \frac{K_z^2}{\epsilon_{xx}} = \frac{\omega^2}{c^2} \quad (2)$$

式中: K_x 、 K_z 分别为 x 、 z 方向的波矢; ω 为频率; c 为光速。根据式(2),空气的介电常数为 1,其等频线为圆形,对于双曲超材料,假设 $\epsilon_{zz} < 0$, $\epsilon_{xx} > 0$,其等频线如图 1 所示。由界面边界条件可知,入射波矢 K_i 与折射波矢 K_r 在沿界面方向上的分量连续($K_{iz} = K_{rz} = K$),由此可以确定 K_r 的方向。由坡印廷矢量的方向与等频线的外法线方向一致,可以确定折射波的坡印廷矢量 S_r 。从图 1 可以看出,对于任意入射角, S_r 都与入射光线的坡印廷矢量 S_i 位于界面法线同侧,即发生全角负折射。

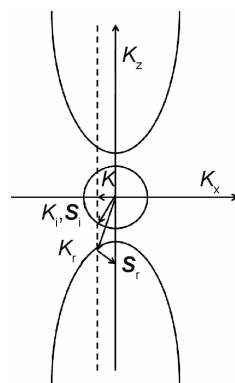


图 1 双曲超材料的等频线(双曲线)和各向同性介质的等频线(圆圈)

Fig. 1 Isofrequency contour of hyperbolic metamaterials (hyperbola) and isofrequency contour of an isotropic material(circle)

1.2 实现方法

有些天然材料在特定频段具有双曲线色散关系^[14],例如,石墨在波长 240~280 nm 范围内表现出双曲色散关系^[15],与石墨具有类似结构的 MgB_2 ,在 420 nm 波长处表现出双曲特性^[16]。基于极性晶格共振,在红外频段, Al_2O_3 ^[17]和 KTP ^[18]单晶具有双曲色散特性。均匀的天然双曲材料的工作波长范围是固定的,只能通过调节环境温度、压力、掺杂等来微调。而人工双曲超材料的工作波长范围可以通过使用不同的组成材料和几何结构进行灵活调控。因此,设计人工超材料是在所需频段实现特殊的双曲电磁响应的最直接的方法。

目前,双曲超材料的实现方法有两种:亚波长厚度的介质层和金属层交替排列的叠层,称为多层结构;嵌入电介质基体中的金属纳米线阵列,称为纳米线阵列。

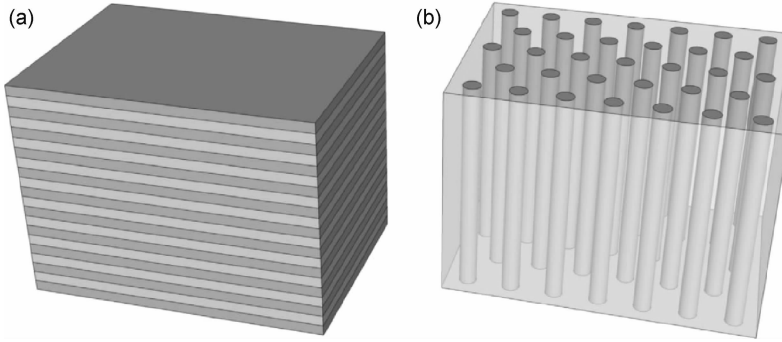


图 2 金属/介质多层(a)和纳米线阵列(b)双曲超材料的示意图^[9]

Fig. 2 Schematics of metal/dielectric multilayer(a) and nanowire(b) hyperbolic metamaterial^[9]

1.2.1 多层结构

为了得到双曲线响应,介电常数张量的分量在一个或两个空间方向上应为负。因为在低于金属的等离子体频率时,其自由电子的极化方向与外电场方向相反,金属的介电常数小于 0,因此可以通过限制自由电子的运动来获得介电常数张量的负分量。HMMs 最简单的实现方法是多层金属/介质结构,如图 2(a)所示。根据等效介质理论,垂直和平行于各向异性轴的有效介电常数分量可根据式(3)计算。

$$\begin{aligned}\epsilon_{\perp} &= \frac{\epsilon_m t_m + \epsilon_d t_d}{t_m + t_d} \\ \epsilon_{\parallel} &= \frac{t_m + t_d}{t_m/\epsilon_m + t_d/\epsilon_d}\end{aligned}\quad (3)$$

式中: ϵ_m, ϵ_d 分别为金属和介质的介电常数; t_m, t_d 分别为金属层和介质层的厚度。通过调节这 4 个参数,可以得到 $\epsilon_{\perp} \cdot \epsilon_{\parallel} < 0$ 。需要注意的是,式(3)中的等效介质理论只适用于长波长限制,即金属和介质的厚度要远小于波长。Liu 等在实验上验证了多层结构的 HMMs^[20]。随后,在多种金属/电介质多层结构中发现了双曲色散关系,例如 Ag/TiO₂^[21], Ag/Ge^[22] 等。多层 HMMs 通常使用电子束和溅射沉积方法制备,金属和介质层的最小厚度大于 5 nm,该厚度远小于紫外光和可见光的工作波长,但仍足以消除量子尺寸效应引起的金属中的额外空间色散,从而保证设计和制造的 HMMs 电磁响应的一致性。

图 3 给出了用溅射技术制造的质量优异的 Si-Ag 多层 HMMs^[23]。图 3 中白色为 Si,黑色为 Ag,形成了周期性结构。Ag 和 Si 的厚度分别为 12.4 nm 和 2.6 nm,体积填充率大约为 83%。多层 HMMs 组成材料的选择取决于目标光谱范围、损耗和阻抗匹配。

双曲超材料的示意图如图 2 所示^[9]。根据等效介质理论(effective medium theory, EMT)^[19],这些结构可以得到双曲线性质的介电张量。

为了实现阻抗匹配, ϵ_{d0} 和 ϵ_{m0} 的绝对值相差不能超过一个数量级(此时,来自介质侧的辐射被反射而不是传播)。Ag 和 Au 的等离子体频率在紫外区,分别为 2224.3 THz 和 2151.7 THz(9.2 eV 和 8.9 eV)^[24]。当频率低于这些值时,其介电常数变为负值,并随着频率的逐渐降低而增大。在整个紫外和可见光区域,一方面金属的损耗有限,另一方面,相对较小的 ϵ_{m0} 可以与弱吸收介质(Al₂O₃ 和 TiO₂ 等)的 ϵ_{d0} 相匹配,因此可以选择金属。在红外频段,金属的介电常数实部为绝对值很大的负值,从而导致阻抗与其他介质不匹配。因此,需要用半导体来代替银和金,半导体的等离子体频率在红外区,且可以通过掺杂来调节^[24]。

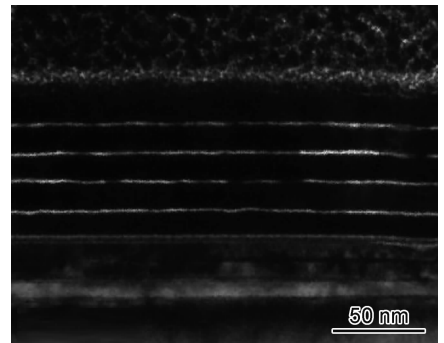


图 3 InGaN 量子阱上的 Si-Ag 多层 HMMs 的明场透射电镜图^[23]

Fig. 3 Bright-field TEM image of Ag-Si multilayer HMMs on InGaN quantum wells^[23]

1.2.2 纳米线阵列

除了交替的金属/电介质多层结构,另一种实现双曲线色散行为的方法是在电介质基体中嵌入金属纳米线阵列(图 2(b))。根据有效介质理论(EMT)近似,

当几何参数(包括纳米线直径和晶格周期)远小于工作波长时,超材料的介电常数张量如式(4)所示。

$$\epsilon_{\perp} = \frac{\epsilon_d[(1+f)\epsilon_m + (1-f)\epsilon_d]}{(1+f)\epsilon_d + (1-f)\epsilon_m}$$

$$\epsilon_{\parallel} = f\epsilon_m + (1-f)\epsilon_d \quad (4)$$

式中: f 为金属的体积填充比。因此,对于纳米线结构,可以通过调节 $\epsilon_d, \epsilon_m, f$ 这 3 个参数来调控超材料的色散关系。用金属银纳米线填充多孔氧化铝模板,当填充率分别为 $f=0.227$ 和 $f=0.325$ 时,在长波长极限下,随着波长的减小, ϵ_{\parallel} 的实部从负变为正。相比之下, ϵ_{\perp} 具有共振行为(由于局部 SPP),伴随着强色散和非常大的虚部^[25]。当填充率增大时, $\text{Re}(\epsilon_{\parallel})=0$ 的临界频率蓝移,而 ϵ_{\perp} 的共振则红移。通常,有一个非常宽的光谱区域(从可见光到红外)满足 $\epsilon_{\parallel} \cdot \epsilon_{\perp} < 0$ 。

由于大多数纳米线 HMMs 具有极高的长径比(HMMs 板厚度约为几到几十微米,而纳米线直径约为几十纳米),因此通常采用电化学沉积方法制备,例如在自组装多孔氧化铝膜内生长银或金纳米线,与电子束光刻技术等其他纳米制造技术相比,此方法效率高且成本低,允许制造的超材料面积达到厘米级^[26],为了获得均匀的纳米线 HMMs,必须进行多步控制电沉积,以确保金属纳米线在整个填充过程中保持一致。超材料表面的金属可以通过化学机械抛光技术去除。

Yao 等^[27]报道了一种金属纳米线 HMMs,其采用电化学阳极氧化法制备多孔氧化铝模板,然后利用电化学沉积银纳米线。用准直二极管激光束以不同的入射角照射一个 1 mm 宽的狭缝,该狭缝蚀刻在一层 250 nm 厚的镀银膜上。通过扫描超材料底部表面的锥形光纤来探测透射光。当入射角为 30° 时,透射光束向左移动,产生负折射,这是因为此亚波长复合材料形成一种有效介质,沿金属线方向和垂直金属线方向具有相反的介电常数。图 4 给出了此超材料的负折射现象。

1.3 可调谐及活性

如上所述,HMMs 通常具有固定的电磁散射行为,此行为取决于组成材料的性质及填充比。而常规 HMMs 的固定色散关系及耗散特性是其在实际应用中的主要障碍。为了解决这些问题,对具有动态可调谐及活性特性的 HMMs 的研究迅速发展。当 HMMs 的组成部分具有可调性或活性时,HMMs 的双曲色散特性动态可调。可调谐 HMMs 中,至少一种组分元素具有可调谐行为。活性 HMMs 中至少一个组成元素具有活性、非耗散特性。一般情况下,为了控制组成材料折射率的实部和虚部,可调

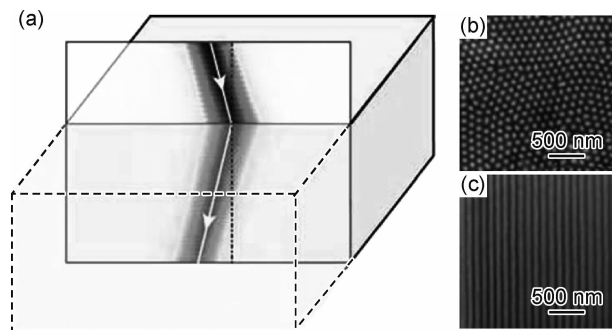


图 4 空气对银纳米线超材料的负折射示意图(a)及嵌入氧化铝基体中的纳米线顶部(b)和侧面(c)

(纳米线直径 60 nm,中心距 110 nm)的扫描电子显微镜图^[27]

Fig. 4 Schematic diagram of negative refraction from air into the silver nanowire metamaterials(a), SEM images showing the top(b) and side(c) view of the nanowires embedded in alumina matrix (60 nm wire diameter and 110 nm center-to-center distance)^[27]

谐性和有源性可以分别被视为相位调制和吸收调制的形式。

在较宽的频率范围内,德鲁德模型可以较好地描述金属的电磁响应。德鲁德模型直接解释了自由电子的运动,金属的介电常数如式(5)所示。

$$\epsilon = \epsilon_b - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} = \epsilon_b - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} + i \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (5)$$

等离子体频率 ω_p 单调地依赖于自由载流子密度 N 和有效电子质量 m_{eff} ,见式(6)。

$$\omega_p^2 = \frac{q^2 N}{\epsilon_0 m_{\text{eff}}} \quad (6)$$

式中: ϵ_b 为基底的介电常数; γ 为阻尼率; $\tau = \gamma^{-1}$,为阻尼时间; q 为电子电荷, $q = 1.602 \times 10^{-19}$ C。

在诸如金和银等贵金属中,由于材料的性质, N 是固定的, γ 受材料合成工艺的影响显著^[28]。而固定的载流子密度 N 限制了其可调谐性。相反,非单质材料,如透明导电氧化物(transparent conductive oxide, TCO)中 N 的值则敏感地依赖于薄膜沉积和生长的过程^[29-31],这使得以 TCO 作为金属层或金属纳米线的 HMMs 电响应及双曲色散行为可调谐^[32]。同样,重掺杂半导体在中红外波段也具有金属特性。因此,通过光激励、外部温度变化、相变、机械变形、电子机制等^[33-38]控制载流子密度和阻尼率,从而制备可调谐 HMMs 是可行的。Roberts 等^[39]提出了一种动态可调谐的 HMMs,即自组装的水平排列的单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotubes, SWCNT)薄膜。他们利用穆勒矩阵椭圆偏振法,研究了硅基板上 50 nm 厚 SWCNT 薄膜在低掺杂水平和中等掺杂水平下的

介电函数,发现了薄膜光学性质的掺杂水平依赖性及其一个可在中红外波段调谐的宽带双曲线区域,如图 5

所示,图 5 中的阴影部分突出显示了 HMMs 的光谱范围。

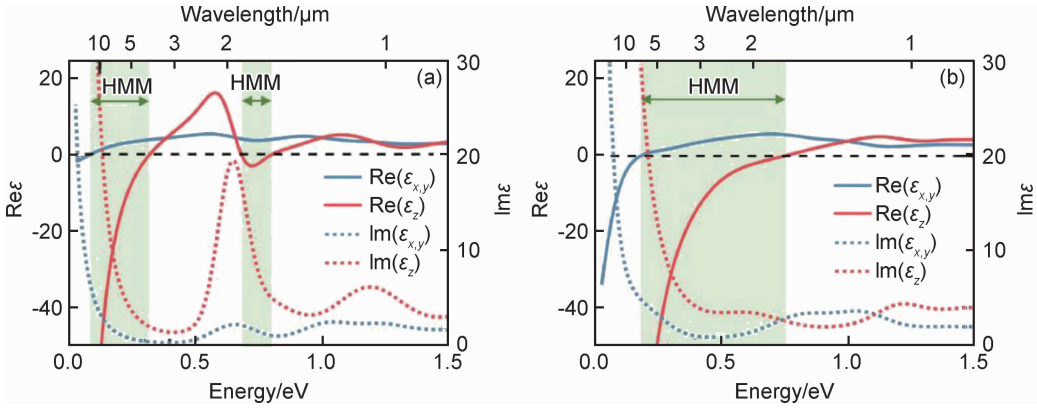


图 5 定向 SWCNT 薄膜的椭偏仪测试结果^[39] (a)低掺杂;(b)中等掺杂

Fig. 5 Ellipsometry measurements results of aligned SWCNT films^[39] (a)low-doped;(b)moderate-doped

材料的介电常数虚部影响其对光的吸收,当介电常数的虚部小于 0,即存在增益时,由于 Kramers-Kronig 关系,HMMs 的色散关系会随着增益的变化而发生显著变化。目前,大多数活性 HMMs 都使用有机染料分子作为增益介质,这是因为染料价格低廉,而且很容易融入传统的多层结构中。此外,稀土金属离子、量子阱半导体等也是很好的增益介质。

此外,活性 HMMs 也可以利用具有可调谐性的石墨烯^[40]、拓扑绝缘体^[41]、六方氮化硼^[42-43]等制备。

2 双曲超材料传感技术

2.1 传感机理

HMMs 中入射光和垂直衍射模之间的耦合对 HMMs 的外部环境和组成材料极为敏感,因此,HMMs 可以作为传感器,而其灵敏度依赖于组成材料折射率的变化。在非线性光学实验中,当超材料受到飞秒光激励时,由于金的克尔型三阶非线性,其折射率会发生改变,此变化也可以由环境温度变化或压力引起^[44]。在传感实验中,当分析物被引入金属纳米棒之间,或者非线性、温度效应在基底中起重要作用时,基底的折射率会发生变化。为了研究此变化的灵敏度,取方程(4)的偏导,得到方程(7)~(10)^[45]。

$$\frac{\partial \epsilon_{x,y}^{\text{eff}}}{\partial \epsilon_b} = -i \frac{\partial \epsilon_{x,y}^{\text{eff}}}{\partial \epsilon_b} = \frac{P \epsilon_{\text{Au}} + 2 \epsilon_b}{P \epsilon_b + \epsilon_{\text{Au}}} - P \epsilon_b \frac{P \epsilon_{\text{Au}} + \epsilon_b}{(P \epsilon_b + \epsilon_{\text{Au}})^2} \quad (7)$$

$$\frac{\partial \epsilon_{x,y}^{\text{eff}}}{\partial \epsilon_{\text{Au}}} = -i \frac{\partial \epsilon_{x,y}^{\text{eff}}}{\partial \epsilon_{\text{Au}}} = \epsilon_b \left[\frac{P}{P \epsilon_b + \epsilon_{\text{Au}}} - \frac{P \epsilon_{\text{Au}} + \epsilon_b}{(P \epsilon_b + \epsilon_{\text{Au}})^2} \right] \quad (8)$$

$$\frac{\partial \epsilon_z^{\text{eff}}}{\partial \epsilon_b} = -i \frac{\partial \epsilon_z^{\text{eff}}}{\partial \epsilon_b} = 1 - f \quad (9)$$

$$\frac{\partial \epsilon_z^{\text{eff}}}{\partial \epsilon_{\text{Au}}} = -i \frac{\partial \epsilon_z^{\text{eff}}}{\partial \epsilon_{\text{Au}}} = f \quad (10)$$

此处, $1 < P = (1 + f)/(1 - f) \leq 8.32$ 。式中 $\epsilon_{x,y}^{\text{eff}}$ 为 x, y 方向的有效介电常数; ϵ_z 为 z 方向的有效介电常数; ϵ_{Au} 为金的介电常数。当基底或金属介电常数实部或虚部发生变化时,利用式(7)~(10)可以有选择地跟踪其有效介电常数的响应。

对于给定的模数 q 和 K_x , TM 模频率对 ϵ_b 和 ϵ_{Au} 变化的敏感性如式(11),(12)所示。

$$\frac{\partial \omega_q}{\partial \epsilon_b} = -i \frac{\partial \omega_q}{\partial \epsilon_b} = -\frac{c^2}{2\omega_q} \left[\left(\frac{K_x}{\epsilon_z^{\text{eff}}} \right)^2 \frac{\partial \epsilon_z^{\text{eff}}}{\partial \epsilon_b} + \left(\frac{q\pi}{l \epsilon_{x,y}^{\text{eff}}} \right)^2 \frac{\partial \epsilon_{x,y}^{\text{eff}}}{\partial \epsilon_b} \right] = i \frac{c^2}{2\omega_q} \left[\left(\frac{K_x}{\epsilon_z^{\text{eff}}} \right)^2 \frac{\partial \epsilon_z^{\text{eff}}}{\partial \epsilon_b} + \left(\frac{q\pi}{l \epsilon_{x,y}^{\text{eff}}} \right)^2 \frac{\partial \epsilon_{x,y}^{\text{eff}}}{\partial \epsilon_b} \right] \quad (11)$$

$$\frac{\partial \omega_q}{\partial \epsilon_{\text{Au}}} = -i \frac{\partial \omega_q}{\partial \epsilon_{\text{Au}}} = -\frac{c^2}{2\omega_q} \left[\left(\frac{K_x}{\epsilon_z^{\text{eff}}} \right)^2 \frac{\partial \epsilon_z^{\text{eff}}}{\partial \epsilon_{\text{Au}}} + \left(\frac{q\pi}{l \epsilon_{x,y}^{\text{eff}}} \right)^2 \frac{\partial \epsilon_{x,y}^{\text{eff}}}{\partial \epsilon_{\text{Au}}} \right] = i \frac{c^2}{2\omega_q} \left[\left(\frac{K_x}{\epsilon_z^{\text{eff}}} \right)^2 \frac{\partial \epsilon_z^{\text{eff}}}{\partial \epsilon_{\text{Au}}} + \left(\frac{q\pi}{l \epsilon_{x,y}^{\text{eff}}} \right)^2 \frac{\partial \epsilon_{x,y}^{\text{eff}}}{\partial \epsilon_{\text{Au}}} \right] \quad (12)$$

式中 ω_q 为频率。式(11),(12)给出了模频率与介电常数实部、虚部之间的关系,表明介电常数绝对值及变化量对模频率移动的影响,它们的相对贡献也取决于纳米棒填充因子和共振波长。

2.2 双曲超材料传感器研究进展

在金属/电介质界面,表面等离子体对消逝场穿透深度内的电介质折射率极为敏感。这种显著的特性已被用于开发无标签等离子体生物传感器^[46-47],这是一

种先进的检测和研究目标分析物及与目标分析物对应的金属表面上受体的技术。传统等离子体传感器分别基于表面等离子体极化激元 (surface plasmon polaritons, SPP)^[48] 和局部表面等离子体激元 (localized surface plasmon, LSP)^[49]。SPP 和 LSP 传感器都依赖于等离子体共振频率对金属/介质界面附近折射率微小变化的敏感性。由于共振光子 SPP 的耦合条件,即波矢量和波长需要满足的特定组合,SPP 的检测极限极小,小于 10^{-5} 个折射率单位 (refractive index unit, RIU)。虽然这可以进一步利用相敏干涉仪加以改进^[50-51],然而,基于 SPP 的方法仍然需要提高检测小分析物 (通常小于 500 Da) 的灵敏度,并不满足当今生物技术朝着新的纳米级设计前进的要求。LSP 具有一些新的功能,如光谱可调性^[52-53] 和局部电场的强增强^[54-55]。然而,基于 LSP 的传感器对折射率变化的敏感度比 SPP 至少低一个数量级,每 RIU 的敏感度不超过 100~300 nm,探测深度比 SPP 小 1/10,使其适用的生物物种的数量非常有限^[56]。为了解决等离子体结构在传感应用中存在的这些问题,研究人员将注意力集中在由亚波长尺寸组件组成的等离子体超材料复合结构上,并设计了一种传感器导向的超材料,具有与 SPP 类似或更高的灵敏度^[57-60]。

Kabashin 等^[46] 提出将站立式纳米棒阵列 HMMs 作为无标签纳米光子生物传感器,如图 6(a)所示,将光谱灵敏度提高到 30000 nm/RIU 以上。这种基于纳米线的 HMMs 传感器优于由金属膜制成的表面等离子体传感器。此器件在工作时,将 HMMs 连接到 Kretschmann 棱镜上,并在上面覆盖微流体通道,光源

从棱镜边缘斜入射。HMMs 的存在增强了绝缘体层 (分析物层) 与导引垂直模之间的相互作用,强耦合的导模共振和有效导模指数对覆盖物折射率的依赖性导致了光谱灵敏度的极大提高。然而,纳米线基超材料优异的传感性能依赖于 Kretschmann 棱镜结构,由于其所附的笨重结构,不适合用于点传感应用^[10]。为了克服这一缺点,基于波长调制方案^[61] 和角度调制传感方案^[62-63] 提出了基于金属/介质多层 HMMs 的小型化等离子体生物传感器,如图 6(b)所示^[61],这种由二维纳米孔光栅和微流体通道覆盖的 HMMs 结构,与站立式纳米棒 HMMs 类似,从可见光到近红外,在分层的 HMMs 区域中支持多个具有极大场限制的高度分散等离子体模。其与纳米棒 HMMs 的区别为:首先,光栅耦合的多层 HMMs 生物传感器可以从可见光到近红外进行操作。其次,由于采用了光栅耦合技术而不是衰减全反射 (attenuated total reflection, ATR) 技术,因此该装置更加小型化,性能更加优异。入射宽带源和等离子体模之间的耦合是通过二维光栅而不是棱镜实现的。光栅在双曲线区域能产生大量的高 K 衍射,其光谱灵敏度达到 30000 nm/RIU,品质因子 (figure of merit, FOM) 为 590,角灵敏度达到 7000(°)/RIU,这在很大程度上超过了传统的基于 ATR、局域表面等离子体共振和超序数的等离子体和纳米光子生物传感器,从可见光到近红外波长范围都具有很高的灵敏度。这种高灵敏度的 HMMs 生物传感器能够在皮摩尔浓度下检测到小的生物分子 (244 Da),在这种结构中,采用亚波长光栅耦合结构来激励金属/介质多层膜中的高阶模,使得设计小型化和多路复用传感器成为可能。

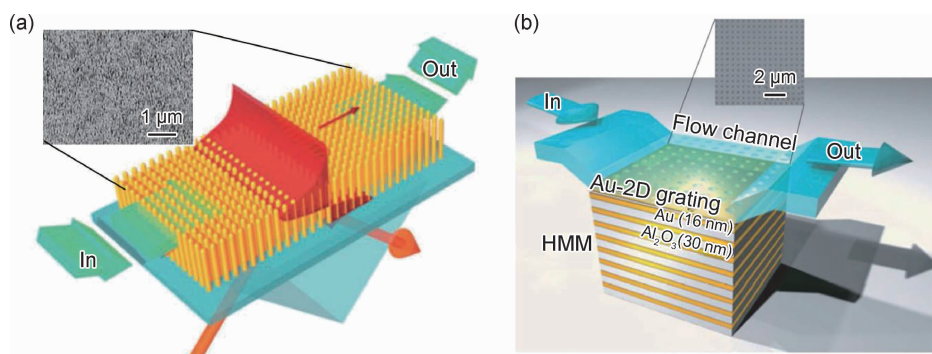


图 6 基于纳米棒(a)^[46],金属/介质多层(b)^[61]结构的 HMMs 传感器原理图

Fig. 6 Schematic diagrams of the nanorod(a)^[46] and metal/dielectric multilayer(b)^[61] HMMs sensor

在角度调制传感方案中,一种双曲线手性薄膜结构^[63]作为高灵敏度传感器的灵敏度高达每个折射率单位 6000 (°)/RIU。这种高折射率的灵敏度归因于金属与双曲线手性薄膜界面上的表面等离子体波的强

近场增强。除了生物传感应用之外,还报道了基于吸湿介质共混物的 HMMs 温度传感器^[64]。该介电共混物由聚合物,溶胶-凝胶未烧结 TiO₂ 和有机染料组成。当这种混合物嵌入到 HMMs 中后,在环境温度从室

温升高到 80 °C 的过程中,其物理厚度和折射率的变化会引起介电常数近零(epsilon near zero, ENZ)波长移动约 25 nm。此外,基于金/钯混合纳米棒阵列的 HMMs 已被用于开发超敏氢传感器。此传感器在 Kretschmann 配置中执行,其中双金属(Pd/Au)纳米棒基 HMMs 连接在棱镜上^[44]。结果表明,当 HMMs 与体积分数分别为 2% 的氢气、98% 的氮气接触时,反射和透射光谱发生了明显的变化,具有极佳敏感性。这种高灵敏度来源于纳米棒超材料的双曲线色散。该氢传感器具有高效率、低成本等优点,具有广阔的应用前景。实验证明,在 TiN/Sb₂S₃ 多层 HMMs 结构中,通过激发 Brewster mode 能够提高其传感性能^[65]。因此,HMMs 有望用于超灵敏的生物和化学传感器。

3 结束语

综上所述,具有双曲线色散关系的 HMMs 是目前的一个研究热点。基于 HMMs 的传感器具有灵敏度高、低成本等优点。但是 HMMs 传感器从实验室走向实际应用,有 3 方面的问题需要解决:(1)开发结构简单、便于制备的 HMMs 传感器。为了实现高灵敏度等功能,HMMs 传感器的结构通常较复杂,不适合实际大规模生产与应用;(2)开发宽频带的 HMMs 传感器。目前的 HMMs 传感器都是在可见光、近红外频段,而很多待检测物质或检测环境更适合其他频段,如太赫兹等;(3)多元分析 HMMs 传感器。实际样品中含有多种分析物,且这些分析物的分子量可能跨越 3 个数量级(250 Da~500 kDa)。开发可以区分多种分析物、各分析物的种类及含量的 HMMs 传感器将是 HMMs 传感器发展的长期目标。

此外,HMMs 的独特特性使其在其他领域也有广泛的应用。例如,利用 HMMs 对热能的控制可以优化能量吸收和转换;隐身、超透镜、纳米光刻等方面也有很好的发展前景。总的来说,HMMs 的光学特性和功能为新型超器件的实现开辟了一条崭新的道路,这种新型超器件可以在各种光子系统中得到广泛的应用。

参考文献

- [1] SHELBY R A, SMITH D R, SCHULTZ S. Experimental verification of a negative index of refraction [J]. *Science*, 2001, 292 (5514): 77-79.
- [2] VESELAGO V G. The electrodynamics of substances with simultaneously negative values of ϵ and μ [J]. *Soviet Physics Uspekhi*, 1968, 10(4): 509-514.
- [3] PENDRY J B, HOLDEN A J, STEWART W J, et al. Extremely low frequency plasmons in metallic mesostructures [J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 76(25): 4773-4776.
- [4] PENDRY J B, HOLDEN A J, ROBBINS D J, et al. Magnetism from conductors and enhanced nonlinear phenomena [J]. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 1999, 47(11): 2075-2084.
- [5] HOFFMAN A J, ALEKSEYEV L, HOWARD S S, et al. Negative refraction in semiconductor metamaterials [J]. *Nature Materials*, 2007, 6(12): 946-950.
- [6] SUN J B, SHALAEV M I, LITCHINITSER N M. Experimental demonstration of non-resonant hyperlens in the visible range [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7201.
- [7] CHEN X, ZHANG C, YANG F, et al. Plasmonic lithography utilizing epsilon near zero hyperbolic metamaterial [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(10): 9863-9868.
- [8] LEE Y, KIM S J, PARK H, et al. Metamaterials and metasurfaces for sensor applications [J]. *Sensors*, 2017, 17: 1726.
- [9] FERRARI L, WU C, LEOAGE D, et al. Hyperbolic metamaterials and their applications [J]. *Progress in Quantum Electronics*, 2015, 40: 1-40.
- [10] HUO P C, ZHANG S, LIANG Y Z, et al. Hyperbolic metamaterials and metasurfaces: fundamentals and applications [J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(14): 1801616.
- [11] SMITH D R, SCHURING D. Electromagnetic wave propagation in media with indefinite permittivity and permeability tensors [J]. *Physical Review Letters*, 2003, 90(7): 077405.
- [12] SHEKHAR P, ATKINSON J, JACOB Z. Hyperbolic metamaterials: fundamentals and applications [J]. *Nano Convergence*, 2014, 1(1): 14.
- [13] PODDUBNY A, IORSH I, BELOV P, et al. Hyperbolic metamaterials [J]. *Nature Photonics*, 2013, 7(12): 948-957.
- [14] ALEKSEYEV L V, PODOLSKIY V A, NARIMANOV E E. Homogeneous hyperbolic systems for terahertz and far-infrared frequencies [J]. *Advances in Optoelectron*, 2012, 2012: 1-6.
- [15] SUN J B, ZHOU J, LI B, et al. Indefinite permittivity and negative refraction in natural material: graphite [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(10): 101901-101903.
- [16] SUN J B, LITCHINITSER N M, ZHOU J. Indefinite by nature: from ultraviolet to terahertz [J]. *ACS Photonics*, 2014, 1(4): 293-303.
- [17] WANG R, SUN J B, ZHOU J. Indefinite permittivity in uniaxial single crystal at infrared frequency [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97: 031912.
- [18] WU H Y, SUN J B, ZHOU J, et al. Indefinite permittivity in KTP single crystal at infrared frequency [J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2013, 30(2): 324-327.
- [19] AGRANOVICH V M, KRAVTSOV V E. Notes on crystal optics of superlattices [J]. *Solid State Communications*, 1985, 55 (1): 85-90.
- [20] LIU Z W, LEE H, XIONG Y, et al. Far-field optical hyperlens magnifying sub-diffraction-limited objects [J]. *Science*, 2007, 315 (5819): 1686.
- [21] KRISHNAMOORTHY H N S, JACOB Z, NARIMANOV E, et al. Topological transitions in metamaterials [J]. *Science*, 2012,

- 336(6078);205-209.
- [22] YANG X, YAO J, RHO J, et al. Experimental realization of three-dimensional indefinite cavities at the nanoscale with anomalous scaling laws[J]. *Nature Photonics*, 2012, 6(7): 450-454.
 - [23] LU D, QIAN H, WANG K, et al. Nanostructuring multilayer hyperbolic metamaterials for ultrafast and bright green InGaN quantum wells[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(15): 1706411.
 - [24] WEST P R, ISHII S, NAIK G V, et al. Searching for better plasmonic materials[J]. *Laser Photonics Review*, 2010, 4(6): 795-808.
 - [25] LIU Y M, BARTALI G, ZHANG X. All-angle negative refraction and imaging in a bulk medium made of metallic nanowires in the visible region [J]. *Optics Express*, 2008, 16(20): 15439-15448.
 - [26] NOGINOV M A, BARANKOV Y A, ZHU G, et al. Bulk photonic metamaterial with hyperbolic dispersion[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(15): 14-16.
 - [27] YAO J, LIU Z W, LIU Y M, et al. Optical negative refraction in bulk metamaterials of nanowires[J]. *Science*, 2008, 321(5891): 930-939.
 - [28] MCPEAK K M, JAYANTI S V, KRESS S J P, et al. Plasmonic films can easily be better: rules and recipes[J]. *ACS Photonics*, 2015, 2(3): 326-333.
 - [29] NAIK G, LIU J, KILDISHEV A, et al. Demonstration of Al : ZnO as a plasmonic component for near-infrared metamaterials [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, 109(23): 8834-8838.
 - [30] RILEY C T, KIEU T A, SMALLEY J S T, et al. Plasmonic tuning of aluminum doped zinc oxide nanostructures by atomic layer deposition[J]. *Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, 2014, 8(11): 948-952.
 - [31] RILEY C T, SMALLEY J S T, POST K W, et al. High-quality, ultraconformal aluminum-doped zinc oxide nanoplasmonic and hyperbolic metamaterials[J]. *Small*, 2016, 12(7): 892-901.
 - [32] GUO P J, CHANG R P H, SCHALLER R D. Tunable infrared hyperbolic metamaterials with periodic indium-tin-oxide nanorods [J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 111(2): 021108.
 - [33] OU J Y, PLUM E, ZHANG J F, et al. An electromechanically reconfigurable plasmonic metamaterial operating in the near-infrared[J]. *Nature Nanotechnology*, 2013, 8: 252-255.
 - [34] KALAVROUZOTIS D, PAPAIOANNOU S, GIANNOULIS G, et al. 0. 48Tb/s (12×40 Gb/s) WDM transmission and high-quality thermo-optic switching in dielectric loaded plasmonics [J]. *Optics Express*, 2012, 20(7): 7655-7662.
 - [35] KRISHNAMOORTHY H N S, ZHOU Y, RAMANATHAN S, et al. Tunable hyperbolic metamaterials utilizing phase change heterostructures[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(12): 121101-121101-5.
 - [36] JOSEPH S T, SMALLEY, FELIPE V, et al. Dynamically tunable and active hyperbolic metamaterials[J]. *Advances in Optics and Photonics*, 2018, 10(2): 354-408.
 - [37] PRAYAKARAO S, MENDOZA B, DEVINE A, et al. Tunable VO_2/Au hyperbolic metamaterial[J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 109(6): 061105.
 - [38] KRISHNAMOORTHY H N S, GHOLIPOUR B, ZHELUDEV N I, et al. A non-volatile chalcogenide switchable hyperbolic metamaterial [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(19): 1800332.
 - [39] ROBERTS J A, YU S J, HO P H, et al. Tunable hyperbolic metamaterials based on self-assembled carbon nanotubes [J]. *Nano Letters*, 2019, 19(5): 3131-3137.
 - [40] IORSH I V, MUKHIN I S, SHADRIVOV I V, et al. Hyperbolic metamaterials based on multilayer graphene structures[J]. *Physical Review B*, 2012, 87(7): 478-486.
 - [41] WU J S, BASOV D N, FOGLER M M. Topological insulators are tunable waveguides for hyperbolic polaritons [J]. *Physical Review B*, 2015, 92(20): 05430.
 - [42] DAI S, MA Q, LIU M K, et al. Graphene on hexagonal boron nitride as a tunable hyperbolic metamaterial[J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(8): 682-686.
 - [43] CALDWELL J D, KRETININ A V, CHEN Y, et al. Sub-diffractive volume-confined polaritons in the natural hyperbolic material hexagonal boron nitride[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 5221.
 - [44] NASIR M E, DICKSON W, WURTZ G A, et al. Hydrogen detected by the naked eye: optical hydrogen gas sensors based on core/shell plasmonic nanorod metamaterials[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(21): 3532-3537.
 - [45] VASILANTONAKIS N, WURTZ G A, PODOLSKIY V A, et al. Refractive index sensing with hyperbolic metamaterials: strategies for biosensing and nonlinearity enhancement[J]. *Optics Express*, 2015, 23(10): 14329-14343.
 - [46] KABASHIN A V, EVANS P, PASTKOVSKY S, et al. Plasmonic nanorod metamaterials for biosensing [J]. *Nature Materials*, 2009, 8(11): 867-871.
 - [47] LIEBERG B, NYKANDER C, LUNDSTRUM I. Surface-plasmon resonance for gas-detection and biosensing[J]. *Sensors and Actuators B*, 1983, 4: 299-304.
 - [48] LIU B W, CHEN S, ZHANG J C, et al. A plasmonic sensor array with ultrahigh figures of merit and resonance linewidths down to 3 nm[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(12): 1706031.
 - [49] LI S Y, AI X C, WU R H, et al. Experimental demonstration of a metal-dielectric metamaterial refractive index sensor[J]. *Optics and Laser Technology*, 2018, 100: 304-308.
 - [50] KABASHIN A V, NIKITIN P I. Surface plasmon resonance interferometer for bio- and chemical-sensors[J]. *Optics Communications*, 1998, 150(1/6): 5-8.
 - [51] MARKOWICZ P P, LAW W C, BAEV A, et al. Phase-sensitive time-modulated surface plasmon resonance polarimetry for wide dynamic range biosensing[J]. *Optics Express*, 2007, 15(4): 1745-1754.
 - [52] ANKER J N, HALL W P, LYANDRES O, et al. Biosensing with plasmonic nanosensors[J]. *Nature Materials*, 2008, 7(6): 442-453.
 - [53] JACKSON J B, HALAS N J. Surface-enhanced Raman scattering on tunable plasmonic nanoparticle substrates[J]. *Proceedings of*

- the National Academy of Sciences, 2004, 101(52):17930-17935.
- [54] NIE S, EMORY S R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering [J]. Science, 1997, 275(5303):1102-1106.
- [55] LI K, LI X, STOCKMAN M D. Surface plasmon amplification by stimulated emission in nanolenses[J]. Physical Review B, 2005, 71(11):115409.
- [56] HAES A J, DUYNE V R P. A unified view of propagating and localized surface plasmon resonance biosensors [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2004, 379(7/8):920-930.
- [57] KRAVETA V G, SCHEDIN F, JALIL R, et al. Singular phase nano-optics in plasmonic metamaterials for label-free single-molecule detection[J]. Nature Materials, 2013, 12(4):304-309.
- [58] LIU N, WEISS T, MESCH M, et al. Planar metamaterial analogue of electromagnetically induced transparency for plasmonic sensing[J]. Nano Letters, 2010, 10(4):1103-1107.
- [59] SHEN Y, ZHOU J, LIU T, et al. Plasmonic gold mushroom arrays with refractive index sensing figures of merit approaching the theoretical limit[J]. Nature Communications, 2013, 4:2381.
- [60] ZENG S, SREEKANTH K V, SHANG J, et al. Graphene-gold metasurface architectures for ultrasensitive plasmonic biosensing [J]. Advanced Materials, 2015, 27(40):6163-6169.
- [61] SREEKANTH K V, ALAPAN Y, ELKABBASH M, et al. Extreme sensitivity biosensing platform based on hyperbolic metamaterials[J]. Nature Materials, 2016, 15(6):621-627.
- [62] SREEKANTH K V, ALAPAN Y, ELKABBASH M, et al. Enhancing the angular sensitivity of plasmonic sensors using hyperbolic metamaterials [J]. Advanced Optical Materials, 2016, 4(11):1767-1772.
- [63] SREEKANTH K V, ELKABBASH M, ALAPAN Y, et al. Hyperbolic metamaterials-based plasmonic biosensor for fluid biopsy with single molecule sensitivity[J]. EPJ Applied Metamaterials, 2017, 4:1.
- [64] CALIGIURI V, LENTO R, RICCIARDI L, et al. Environmental control of the topological transition in metal/photoemissive-blend metamaterials[J]. Advanced Optical Materials, 2018, 6(9):1701380.
- [65] SREEKANTH K V, MAHALAKSHMI P, HAN S, et al. Brewster mode-enhanced sensing with hyperbolic metamaterial[J]. Advanced Optical Materials, 2019, 7(21):1900680.
-
- 基金项目:**国家自然科学基金项目(51502179);河北省自然科学基金项目(E2017210096)
- 收稿日期:**2019-11-08;**修订日期:**2020-01-16
- 通讯作者:**白洋(1979—),男,研究员,博士,研究方向:电磁及多物理场超材料与新型微波/光学器件设计,联系地址:北京市海淀区学院路30号北京科技大学新材料技术研究院(100083),E-mail: baiy@mater.ustb.edu.cn
- (本文责编:王 晶)