

特约专栏

非线性光学超构材料

刘 萱^{1,2}, 邓俊鸿^{1,2}, 唐宇涛¹, 张学才¹, 欧阳敏³, 李贵新^{1,2}

- (1. 南方科技大学材料科学与工程系, 广东 深圳 518055)
(2. 南方科技大学 深圳量子科学与工程研究院, 广东 深圳 518055)
(3. 华南师范大学信息光电子科技学院, 广东 广州 510006)

摘要: 在线性光学范畴下, 光学超构材料等人工结构材料的出现与发展使得人们在控制光与物质的相互作用方面拥有更多自由度。例如, 利用人工设计的功能单元可在亚波长尺度对光的振幅、相位和偏振进行灵活有效的调控, 从而实现超透镜、负折射、隐身衣等新奇光学效应。通过调控超构材料中光的几何相位、局域电磁增强等物理机制, 可实现光与物质相互作用的显著增强, 为实现非线性微纳光学光源及其应用开启了新的大门。围绕近年来光学超构材料在光学频率转换、超快光开关与光调制、以及非线性相位调控等方面的研究进展进行了总结, 并对非线性光学超构材料在未来应用中的前景和所面临的挑战进行了展望。

关键词: 光学超构材料; 光学超构表面; 非线性光学; 光学频率转换; 光开关与调制; 非线性光学几何相位

中图分类号: TB383.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)04-0342-10

Nonlinear Photonic Metamaterials

LIU Xuan^{1,2}, DENG Junhong^{1,2}, TANG Yutao¹, ZHANG Xuecai¹,
OUYANG Min³, LI Guixin^{1,2}

- (1. Department of Materials Science and Engineering, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China)
(2. Shenzhen Institute for Quantum Science and Engineering, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China)
(3. School of Information Photoelectric Science & Technology, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: In linear optics, the emergence and development of artificial materials such as photonic metamaterials provide more degree of freedom to control light-matter interactions. For example, the artificial meta-atoms can be used to flexibly and effectively control the amplitude, phase and polarization of light at subwavelength scales. Thus, some novel optical phenomena, such as superlens, negative refraction, and invisible cloak, have been achieved. By controlling the geometric phase of light and local electromagnetic enhancement in metamaterials, to achieve significant enhancement of light-matter interactions, people opens a new door for realizing nonlinear micro/nano light sources and their applications. In this review, the recent research progresses of functionalities of photonic metamaterials such as optical frequency conversion, ultrafast optical switching and modulation, and nonlinear phase control are summarized. We also overview the future applications and challenges of the nonlinear photonic metamaterials.

Key words: photonic metamaterials; photonic metasurface; nonlinear optics; optical frequency conversion; optical switching and modulation; geometric phase

收稿日期: 2019-01-04 修回日期: 2019-03-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(11774145); 广东省“珠江人才计划”引进创新创业团队项目(2017ZT07C071); 深圳市科技计划项目(JCYJ20170412153113701)

第一作者: 刘 萱, 女, 1992 年生, 博士后

通讯作者: 李贵新, 男, 1981 年生, 副教授, 博士生导师,

Email: ligx@sustech.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2019.04.03

1 前言

作为现代光学的重要分支, 非线性光学的研究在频率转换、光开关和光调制等领域发挥着重要作用。众所周知, 材料对光电场的响应可以用极化强度 P 来表征。在通常情况下, 材料的极化强度 P 与入射光场 E 呈线性关系。当入射光场足够强时, 材料的极化强度与入射光场呈现出

非线性关系^[1]: $P = \epsilon_0(\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots)$, 其中 ϵ_0 是真空介电常数, $\chi^{(1)}$ 、 $\chi^{(2)}$ 和 $\chi^{(3)}$ 分别是材料的线性极化率、二阶和三阶非线性极化率, 分别对应于线性光学、二阶和三阶非线性光学效应。天然材料的固有非线性极化率一般比较小, 而高阶的非线性极化率则更小。因此, 为了提高材料非线性响应的强度, 需要使用高强度的入射激光, 但这对于低损伤阈值的材料非常不利; 另外是可以采用大体积的样品和设计更为复杂的相位匹配关系^[1], 但这给实际操作和实验成本控制带来了难题。超构材料的出现, 为克服上述困难带来了新的契机。

光学超构材料是通过设计远小于波长的功能单元和它们的空间序构所构成的一类新型材料, 其光学特性依赖于结构而并非只是材料本身的化学组成, 因此具备了许多天然材料所无法实现的光场调控功能。最具开创性的例子要数开口谐振环功能单元, 入射光场能在结构中产生循环振荡的电流, 进而诱导垂直于开口谐振环的磁偶极矩^[2]。光场的本质是电磁场, 实现对材料中电场和磁场的独立控制能够灵活地调控光场。通过人为设计超构材料的线性光学参数, 已经实现了负折射、光学隐身斗篷和平面透镜等新颖奇特的物理现象, 极大地丰富了光学和光子学的研究内容^[3-6]。光学超构材料的非线性光学效率是由超构功能单元的宏观极化率和构成材料在微观尺度下的极化率所共同决定的。通过合理设计超构功能单元的材料、几何形状和空间序构可以实现对非线性光场的调控, 进一步克服了天然材料在这方面的局限^[7-13]。

另一方面, 超构材料的设计成功打破了传统材料中的空间对称性对于某些非线性光学过程的约束。例如, 根据非线性光学的微观选择定则, 二阶(或偶阶)非线性过程在各向同性的晶体材料中原则上是被禁止的。因为具备晶格中心对称性的天然材料, 其二阶非线性极化率 $\chi^{(2)}$ 和极化强度 $P^{(2)}$ 在偶极近似下为零。同理, 其它偶阶的非线性极化率和极化强度也为零^[1]。而上述规律在超构材料中却可以存在“特例”。对于超构材料, 其宏观对称性在非线性光学过程中起着类似的约束效应。但不同的是, 这种对称性是由单个超构功能单元的局域对称性和功能单元晶格的全局对称性所共同决定。通过对单个超构功能单元的局域对称性进行设计, 可实现二阶(或偶阶)非线性光学效应的产生。有关非线性光学特性的超构材料研究, 早期主要是基于金属等离子共振结构进行的^[8], 近年来低损耗、高折射率介质材料逐渐成为研究的热点^[12]。除此之外, 调控材料非线性光学特性可以通过材料体系的设计。通过化学方法合成新的材料体系, 如金属-有机复合材料、有机与无机复合材料等都能用于

有效地调控非线性光学效率。此外, 通过引入多重量子阱半导体异质结构, 也能有效提高金属-无机半导体复合材料中的二阶非线性极化率^[14, 15]。

光学超构材料的出现和发展, 为解决非线性光学过程的转换效率和相位匹配问题提出了新思路。但目前而言, 相比三维超构材料一直受限于纳米加工技术和高的光损耗等问题, 二维超构表面更易于加工且光损耗相对较低, 因此在非线性光场调控方面备受关注。三维光学超构材料通常利用层叠电子束曝光、激光直写和 3D 打印等技术来实现^[3, 16, 17]。其中层叠技术中的对准技术尤为关键, 而激光直写和 3D 打印技术对材料的选择有特殊要求。二维超构表面具有空间变化的超构功能单元组成的结构化界面, 可用于亚波长尺度上实现局域的线性和非线性光场的相位、偏振和幅度调控^[3-6]。它可以通过标准的电子束曝光、聚焦离子束刻蚀、光刻、纳米压印等技术实现^[3]。除了超构表面之外, 二维系统还包括具有较大非线性系数的二维材料, 如石墨烯(graphene)、二硫化钼(MoS_2)、氮化硼(BN)等^[18-21], 也可以与超构表面结合构成新的复合非线性光学材料体系。

在本综述中, 将回顾近年来非线性光学超构材料领域的研究进展, 以及其在光学频率转换、非线性光开关和光调制、以及非线性相位调控等典型非线性光学过程中的应用。

2 光学频率转换

光学频率转换效应可用于产生超连续激光^[22]、相干紫外光^[23, 24]、纠缠光子对^[25, 26]等过程, 因此一直备受关注。典型的频率转换效应包括二阶和三阶非线性光学过程。如图 1^[1], 利用材料的二阶非线性光学响应, 可以实现泵浦光的二倍频(SHG)、和频(SFG)与差频(DFG)效应; 利用三阶非线性光学响应, 可以实现泵浦基波频率的三倍频(THG)效应, 或者基于不同入射条件下的 3 种频率的基波光子所产生的四波混频(FWM)效应。本节中主要介绍超构材料中的二阶和三阶非线性光学效应, 及其在光学频率转换领域的应用。

2.1 二阶非线性过程

如前所述, 在电偶极近似下, 光与物质相互作用产生的二阶非线性效应只能发生在非中心对称的材料中。这一对称性要求也是当前寻找新的二阶非线性材料所面临的主要挑战。与该对称性相对应, 超构材料的宏观对称性也在非线性过程中起着重要作用。超构材料的宏观对称性是由单个超构功能单元的局域对称性和超构功能单元晶格的全局对称性所共同决定的。因此, 合理设计单个超构功能单元的几何结构, 对实现非线性光学响应

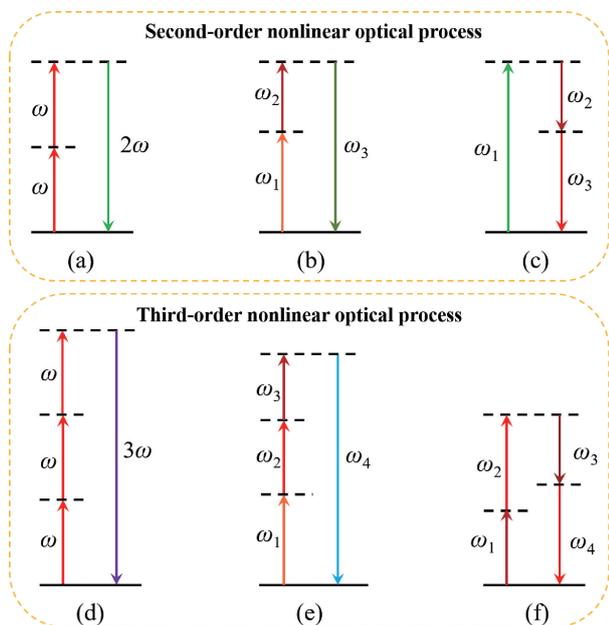


图 1 二阶(a~c)和三阶(d~f)非线性光学过程中的能级示意图^[1]: (a)二倍频(SHG), (b)和频(SFG), (c)差频(DFG), (d)三倍频(THG), (e, f)非简并的四波混频(FWM)。实线和虚线分别表示电子能级以及材料中非线性极化对应的虚能级

Fig. 1 Schematic energy-level diagrams of second-(a~c) and third-(d~f) order nonlinear optical processes^[1]: (a) second-harmonic generation (SHG), (b) sum-frequency generation (SFG), (c) difference-frequency generation (DFG), (d) third-harmonic generation (THG), (e, f) nondegenerate four-wave mixing (FWM). The solid and dashed lines represent electronic levels and virtual levels of the nonlinear material polarization, respectively

的调控具有重要作用。

有关超构材料的二阶非线性效应, 最早被深入研究的主要是倍频过程。众所周知, 泵浦光可以激发金属纳米结构的等离子元共振模式, 在微观结构附近亚波长尺度内引起电磁场的能量局域增强, 从而对同步产生的非线性光学过程可以起到有效的增强效果。这种光学响应对结构的尺寸、形状和周围的介电环境非常敏感。早期研究者选用金或银材料的 L 型(或 V 型)的功能单元来设计超构材料。当泵浦光的频率接近超构材料的等离子元共振频率时, 可以获得极强的倍频信号(图 2a)^[27]。而且, 通过改变超构功能单元的排布方式可以改变功能单元间或晶格间的相互作用条件, 通过这种方式对金属超构材料中的倍频信号实现大幅增强^[28, 29], 如图 2b 所示。人们还对等离子元共振模式与倍频信号的关系进行了分析, 发现由泵浦光产生的倍频信号再次激发所得的等离子元共振, 不一定会因为吸收损耗而降低倍频信号的强

度^[30]。与此同时, 人们也对其他不同形状功能单元组成的金属超构材料进行了探讨。其中, U 型开口环谐振环也是超构材料中应用最广泛的功能单元之一(图 2c)^[31-34], 它具有与 L 型结构相同的局域对称性, 早期的研究结果表明, U 型开口谐振环中的磁共振更有利于倍频的产生^[31], 随后发现金膜上的 U 型纳米孔也具有效率相当的倍频响应^[32]。而且, 在 U 型开口环中嵌入条形结构组成的复合超构功能单元, 电和磁共振都可以在非线性增强中发挥重要的作用。其二阶非线性过程的物理机制是, 在 U 型开口环中的局域磁场作用下, 条形结构中的自由电子发生非简谐振荡, 产生固有的非线性电磁响应, 这也为非线性超构材料的设计提供了新的自由度^[34]。此外, 三角型^[35]、G 型^[36, 37]等具有中心反演对称性破缺的功能单元, 也被用于增强超构材料中的倍频效应(图 2d 和 2e)。

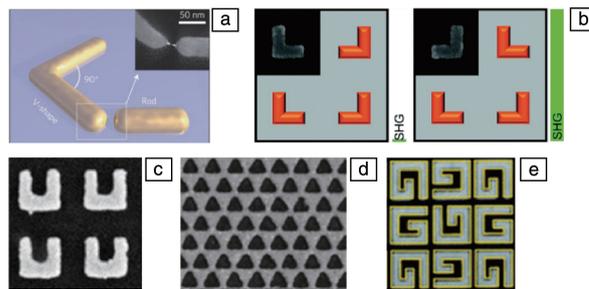


图 2 金属等离子元超构材料上倍频产生。超构功能单元具有不同的形状: (a) V 型^[27], (b) L 型^[29], (c) U 型^[33], (d) 三角型^[35], (e) G 型^[36]。其中, (b)中两个功能单元的排列方式不同, 会影响产生的倍频信号强度

Fig. 2 Plasmonic metamaterials for SHG. The meta-atoms have different shapes: (a) V-shape^[27], (b) L-shape^[29], (c) U-shape^[33], (d) Triangle^[35], (e) G-shape^[36]. The two meta-atoms in (b) are arranged in different ways, which affects the intensity of SHG

上述金属等离子元共振超构材料始终存在着能量损耗大、损伤阈值相对较低的缺点, 要想进一步提高非线性频率转换效率, 人们逐渐把目光转向介质及半导体材料构成的超构材料的研究。如硅(Si)、锗(Ge)、砷化镓(GaAs)等材料, 它们拥有相对较大的折射率值^[11, 12], 可承受的泵浦强度更高, 光损耗较低; 而像 GaAs 等一类由 III-V 族元素构成的半导体材料, 通常具有相对较大的二阶非线性极化系数, 这对提高非线性频率转换过程的效率非常有优势。但有别于金属等离子元共振超构材料, 介质或半导体纳米结构功能单元可支持电和磁的米氏共振。对于单个功能单元, 介质或半导体材料中因米氏共振引起的局域场增强通常要小于金属纳米结构等离子元共振引起的场增强, 但其引起的整体非线性频率转换效

果更为显著^[38]。而且, 介质或半导体材料中的这种共振机制有助于在纳米尺寸下高效灵活地对光场的传播特性进行调控, 从而获得效率更高的线性光学信号。如图 3a 所示, 基于 GaAs 圆柱形纳米结构的超构表面, 可同时在电和磁偶极共振对应的两个频率处观察到非线性频率转换效应。其中, 电偶极共振发生在较高频率处, 会使 GaAs 的吸收增强。在磁偶极共振频率下可观察到最强的倍频信号, 对应的转换效率要比电偶极共振处的转换效率高约 100 倍^[39]。

此外, 非线性光子晶体因其周期性或准周期性调制的二阶非线性极化率特性, 展示出和上述均匀非线性材料不一样的特性和功能, 因此也是传统频率转换器件中的关键元件之一。近年来, 随着微纳加工技术的快速发展, 三维非线性光子晶体的研究取得了极大突破。利用聚焦飞秒激光在铌酸锂晶体内部实现了二阶非线性极化率的定点擦除, 从而达到了在三维空间进行二阶非线性极化率调制的目的(图 3b)^[40]。与此同时, 研究人员还利用超快光域反演的的方法, 在铁电钡钛酸钙中制备了三

维非线性光子晶体, 通过灵活的三维非线性调控使非线性光学过程的相位匹配更易于实现(图 3c)^[41]。

另一类调控材料二阶非线性极化率的方法是优化新材料的设计和生长工艺。例如由多层 III-V 半导体堆叠而成的多层量子阱半导体异质结构, 通过生长多个半导体层, 并调整其宽度和掺杂水平, 可以高精度地调控带隙、控制带间和子带间的跃迁速率以及频率。其中, AlGaAs 多层量子阱半导体异质结构具有不对称的成分梯度, 能产生倍频信号^[42]。而且, 通过在多层量子阱半导体异质结构的顶部设计合适的等离激元共振结构, 还能进一步提高倍频信号的转换效率(图 3d)。但这种方法存在临界泵浦强度, 若入射光强超过该强度, 饱和效应开始占主导地位, 最终会抑制非线性光学响应^[43-45]。这种与金属等离激元共振场增强相结合的方法, 还可以推广至固有非线性极化率较大的非线性光学材料。例如, 利用金属/介质核壳纳米结构、或以半导体材料 GaAs 衬底加载等离激元超构功能单元结构, 可以将复合材料体系的二阶非线性效应的转换效率提高几个数量级^[46-48]。

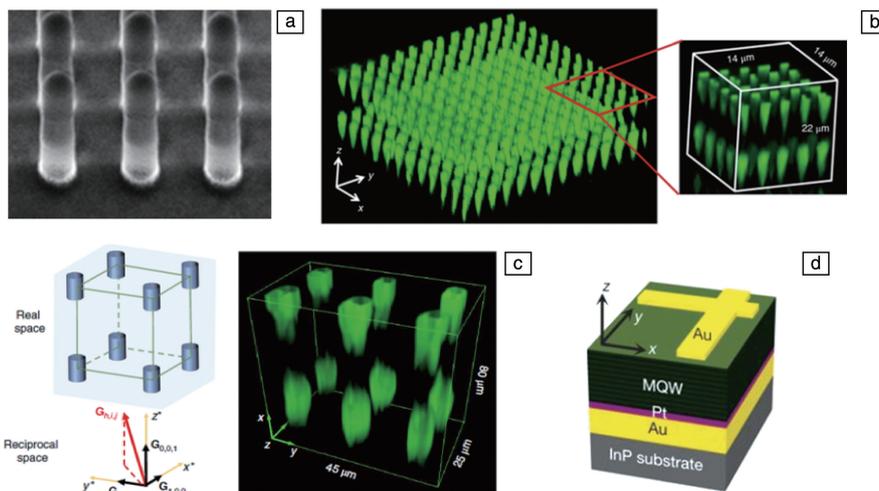


图 3 介质或半导体超构材料中的二阶非线性响应: (a) GaAs 超构表面^[39], (b) 三维铌酸锂非线性光子晶体^[40], (c) 三维铁电钡钛酸钙非线性光子晶体^[41], (d) 加载等离激元超构功能单元的多层量子阱半导体异质结构^[43]

Fig. 3 Second-order nonlinear response in the dielectric or semiconductor metamaterials; (a) GaAs metasurface^[39], (b) three-dimensional lithium niobate nonlinear photonic crystal^[40], (c) three-dimensional nonlinear photonic crystal in ferroelectric barium calcium titanate^[41], (d) multi-quantum-well semiconductor heterostructure loaded with plasmonic meta-atoms^[43]

除了三维材料之外, 具有原子级厚度的二维材料, 如二硫化钼(MoS_2)等, 它们具有较大的非线性系数, 研究人员对它们的倍频信号亦非常关注, 利用这些非中心对称的二维材料, 可通过其倍频信号的光谱探测二维材料的晶向、晶界和堆叠的层数^[49, 50]。

2.2 三阶非线性过程

有别于偶数阶非线性效应, 三阶非线性效应的产生不受材料结构的非中心对称性的限制。三阶非线性

效应主要用于三倍频、四波混频等光学频率转换过程, 以及基于光克尔效应的光开关。本节主要介绍超构材料基于三阶非线性效应的光频率转换研究。最初的工作是围绕金属等离激元共振超构材料展开的, 首先是在 U 型开口谐振环阵列中观察到三倍频信号^[51]。在具有纳米间隙的二聚体纳米结构形成的超构表面也可观察到共振增强的三倍频, 但当二聚体的间隙小于 20 nm 后, 结构间的耦合效应会限制等离激元共振强

度的进一步提高, 非线性光学响应的增强反而会受到抑制^[52]。此外, 利用连续金属膜或金属纳米光栅结构都可以激发四波混频信号, 后者所得信号要比前者提高一个数量级以上^[53]。而且, 利用支持微腔模式的光栅结构与金属的表面等离激元模式相耦合, 还可以进一步提高四波混频的强度^[54]。

近来, 高折射率的介质或半导体超构材料以其损耗低、损伤阈值高的优势开始崭露头角。典型材料是硅 (Si) 和锗 (Ge), 分别在近红外和可见光波段具有较大的线性折射率和三阶非线性极化率^[38, 55, 56]。利用电和磁的米氏共振响应对介质或半导体纳米结构的散射光场分布进行调谐, 为实现高次谐波的产生和超快光学开关提供了有效的平台。如图 4a, 利用 Si 纳米盘中的电和磁偶极共振增强三倍频信号, 证明了介质纳米结构中的强非线性响应^[38]。利用介质纳米结构的共振特性还可实现复杂系统的设计, 如源于强共振模式和低品质因数 (低 Q 值) 非共振模式二者干涉所产生的 Fano 共振^[57-60]。利用共振和非共振模式之间的相消干涉, 在 Fano 共振频率下引起纳米结构的近场增强, 对光与物质间的相互作用和非线性效应可进行有效调控。同时利用 Fano 共振光谱的不对称线型, 能够在一定程度上控制共振模式的辐射损耗。由提供非共振模式的 Si 纳米圆盘和支持共振模式的 Si 纳米棒共同组合构成的 Fano 非线性超构表面 (图 4b), 具

有尖锐的线性透射光谱, 有效提高了三倍频^[58]和高次谐波^[61]等非线性光学过程的效率。不仅如此, 在 Si 纳米圆盘的三聚体和四聚体结构中产生的 Fano 共振, 也能辅助三倍频信号的产生^[59, 62]。另外, 利用高折射率的介质或半导体纳米结构还能实现净偶极辐射为零的模式, 被称为“anapole”^[63-65], 正入射激光激发了 Ge 纳米圆盘中非辐射的“anapole”模式, 该模式能有效减少散射和辐射损耗, 通过局域场的增强可有效提高三倍频的效率^[56]。除上述两种材料之外, 基于 GaAs 超构表面实现的光学频率混频器 (如图 4c), 由于材料本身较大的固有非线性系数, 在同时满足电磁场增强和放宽的相位匹配两个条件下, 可实现二倍频、三倍频、四倍频、和频、双光子吸收诱导的光致发光、四波混频和六波混频共 7 个非线性光学过程的同时发生^[66], 可获得 11 个新的光频率分量, 频率范围覆盖从紫外到近红外波段。

另一方面, 二维材料的研究也为非线性光电频率转换器件的设计提供了新思路。如石墨烯, 其三阶非线性极化率具备宽带电可调谐的特性。通过对石墨烯的费米能级进行电调谐, 并选择合适频率的入射光, 能将三倍频的产生效率提高近两个数量级, 其中无质量的狄拉克费米子起到了关键作用^[18]。此外, 通过调整石墨烯中的掺杂浓度和电调谐的共振条件, 也能获得高效的三倍频和四波混频信号^[19]。

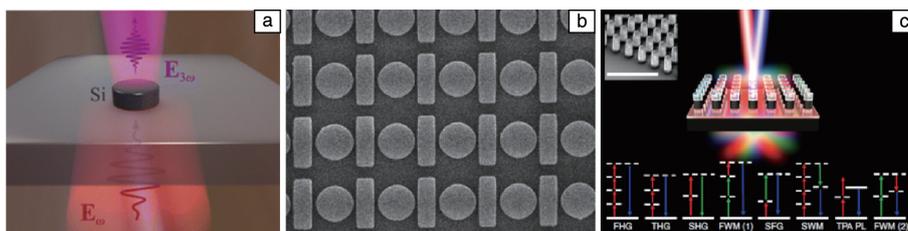


图 4 超构材料中的三阶非线性光学过程: (a) 硅纳米盘中的三倍频信号^[38]; (b) 硅的 Fano 非线性超构表面增强三次谐波^[61]; (c) GaAs 超构表面实现光学频率混频器^[66]

Fig. 4 Third-order nonlinear optical processes in metamaterials: (a) Third-harmonic generation (THG) signal of silicon nanodiscs^[38]; (b) Enhanced THG in silicon Fano nonlinear metasurface^[61]; (c) Optical frequency mixer is realized by using GaAs metasurface^[66]

3 光开关和光调制

除了光频率转换方面的应用之外, 三阶非线性效应还可用于超快全光开关的设计。例如, 半导体材料的超快光开关的设计是基于光克尔 (Kerr) 非线性或自由载流子非线性效应实现的, 但始终受限于材料的双光子吸收和载流子寿命长等不利因素^[67, 68]。通过结合传统材料的优异光学特性以及对超构材料的优化设计, 可为光开关和光调制器件的设计提供新思路^[69]。

利用零折射率的光学超构材料实现了高效的非线性

响应^[70-72], 该方法突破了传统非线性光学过程中对相位匹配条件的约束。例如 ITO、掺铝的氧化锌薄膜等材料^[71, 72], 在折射率接近零时对应的波长条件下, 其 Kerr 非线性折射率将获得明显增长; 对于 ITO 材料, 在 200 nm 的波长范围内, 其折射率的变化范围为 ± 2.5 。若设计 ITO 与超构表面相结合的复合结构, 可获得 400 nm 的宽带超快响应, 其恢复时间小于 1 ps^[72]。其次, 利用金属等离激元共振的局域场增强效应, 有助于高效率、小型化的超构材料光开关器件的发展^[73, 74]。利用泵浦光诱导金属的非线性折射率发生变化, 可对金属与介质表面传

播的表面等离子激元实现时间上飞秒量级的超快调制^[75]。以 U 型开口谐振环为结构单元的超构表面材料, 利用金的双光子吸收的超快响应可实现约 100 fs 的开关调制速度^[76]。另外, 为了获得更高的三阶非线性极化率, 金属等离激元共振结构与非线性介电材料的结合也成为了研究热点之一。金属-硅混合超构材料的全光开关设计, 可实现高达 60% 的调制深度和 600 fs 的快速响应速度^[77]。而金属-ITO 混合体系, 或者液晶填充的网状金属超构表面, 利用等离激元共振增强 Kerr 非线性效应从而可以实现更强的光调制^[78]。除了上述基于 Kerr 非线性效应的超构材料光开关研究之外, 利用载流子的非线性效应, 可在金属-氧化物混合超构表面材料中观察到被激发的热电子的超快光谱响应。金属纳米结构的增强效应能增强热电子的产生, 因此可以通过设计等离激元纳米结构来调控热电子的超快光谱响应(如图 5a)^[79]。这种超快响应的强度还受限于泵浦脉冲的宽度, 并依赖于氧化物的厚度。在二维材料方面, 利用光场的强耦合作用驱动石墨烯中电荷载流子的动力学过程, 石墨烯中电荷载流子可在小

于 100 fs 的时间尺度下对光场作出超快响应。由于热载流子对光场在相应的时间尺度上的反作用, 这种非线性响应依赖于光与物质的相互作用时间和光场的偏振态。光场和石墨烯中载流子的这种特殊相互作用, 也可能适用于具有类似狄拉克锥色散关系的拓扑绝缘体中表面态(如图 5b)^[80]。

另一方面, 对光的偏振态的控制, 在光通信、激光科学和显微成像等领域具有重要应用, 超快偏振光开关的研究也备受关注。通常利用宏观的各向异性晶体来实现对光的偏振状态的调控, 但其大多是静态的, 或是只有千兆赫兹的开关速度。近来超构材料和超构表面为调控光的偏振状态提出了有效的方案^[17, 81]。如图 5c, 利用金-三氧化二铝构成的双曲超构材料的强各向异性和非线性响应, 可在 ps 尺度下实现对可见光椭圆偏振状态的 60° 旋转^[82]。而借助具有高载流子迁移率的铜掺杂的氧化镉混合材料, 可实现调制时间在 800 fs 以内的高速反射式偏振光开关^[83]。

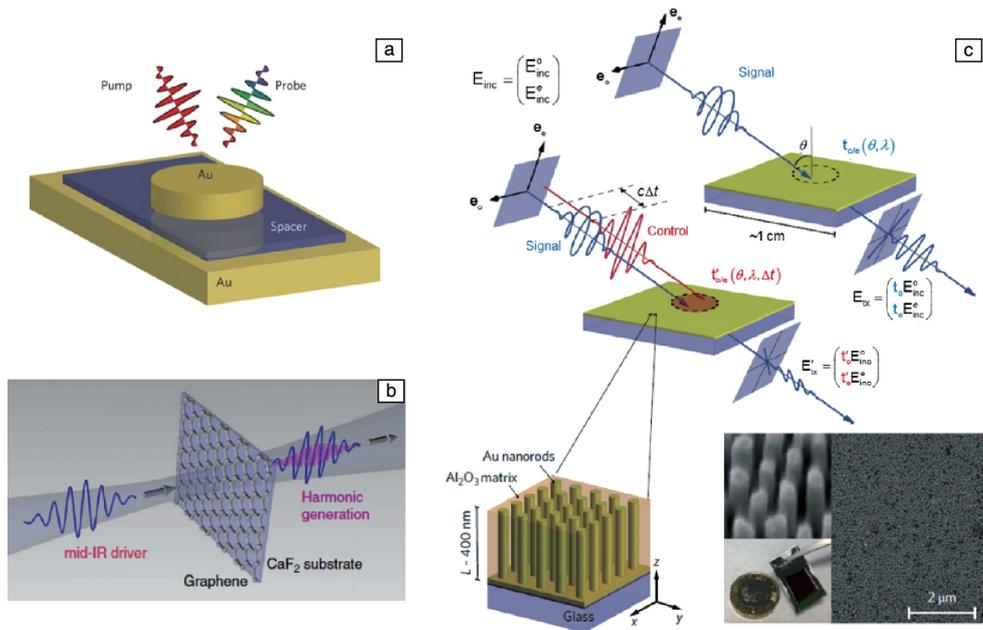


图 5 超快光开关和光调制: (a) 通过调整等离基元表面热电子的激发来控制全光超快响应^[79]; (b) 二维材料石墨烯中电荷载流子的超快光场响应^[80]; (c) 双曲超构材料增强光场椭圆偏振状态的超快调控^[83]

Fig. 5 Ultrafast optical switching and modulation: (a) Controlling the all-optical ultrafast response by adjusting the excitation of hot electrons on a plasmonic metasurface^[79]; (b) Ultrafast optical field response of hot carriers in two-dimensional graphene^[80]; (c) Enhancing the ultrafast controlling of elliptical polarization state of light by using hyperbolic metamaterials^[83]

4 超构材料的非线性相位调制与波前调控

作为光学的重要参量, 相位对光波的传播特性有重要的影响。在线性光学领域, 传统的光学元件, 如透镜、

衍射光学元件和空间光调制器等, 利用相位调控可实现光的波前整形。但这类元件往往体积较大, 不利于器件小型化和集成化。以二维超构表面为代表的超构材料可有效超越这一局限。利用由金属或介质材料的超构功能

单元引入光的相位突变,可在亚波长分辨率下对入射光的相位进行有效的局域调控。利用超构表面材料已经实现了平面透镜成像、异常反射/折射、轨道角动量产生和全息显示^[84-88]等功能。

在非线性光学领域,因常规介质具有色散效应,不同频率的基波向高次谐波转换过程中所需求的相位匹配条件难以同时严格满足。利用人工微结构引入非线性极化率的相位调制,可以克服上述问题并进一步提高谐波辐射的转化效率。传统上可采用准相位匹配的方案,如利用电极化、或者高分辨率的聚焦飞秒激光直写技术,在铈酸锂晶体^[40]、铁电钽钛酸钙晶体^[41]内部进行二阶非线性极化率的周期电极化(图 3b),形成二元相位态 0 和 π 态,有效提高了二阶非线性过程的效率。但该技术所选取的材料周期单元相对较大,容易产生其他衍射级次的非线性光辐射,不利于空间分辨率的提高和非线性过程的有效控制。另一方面,利用超构表面,基于对单个独立调控的超构单元特性的设计,可在亚波长结构单元空间内对非线性光学极化率的相位进行连续调控。研究人员先后针对超构功能单元的不同特性展开了探索。例如在二阶非线性极化率的二元相位调制方面,U 形结构功能单元开口方向的简单反转分别对应于相位 0 或 π 的变化,利用该特性可实现倍频光的衍射光学元件的设计和聚焦效应等^[89]。而且利用这种超构功能结构还可实现非线性的艾里光束和光学涡旋^[90, 91]。但这种二元相位调制的方案会引入非线性极化率中的高阶傅里叶分量,高阶光衍射效应的产生必然会影响其在光束整形中的应用。另有利用以纳米孔为功能单元的金超构表面,通过对纳米孔的纵横比进行精确调整,可以对正向辐射的四波混频信号的相位实现从 0 到 2π 的连续调控,而对应的四波混频场振幅保持不变,并在实验上实现了光束控制和聚焦功能^[92]。但该方案不适用于偶阶非线性过程,并且调控效果还受限于超构功能单元的大小与形状。此外,研究表明,非线性光学过程中出射光场对泵浦光的相位和振幅都非常敏感,泵浦光的极小偏差都有可能将导致出射光较大的相位差异和振幅跳跃。因此,如何将超构表面用于复杂非线性光束操控是备受挑战的课题。

贝里几何相位(或 Pancharatnam-Berry 几何相位)与超构功能单元的结合,让上述问题的解决显露曙光。在线性光学领域,入射圆偏振光与超构表面材料中各向异性的功能单元相互作用后,产生与入射光相反手性的圆偏振光,其相位只与超构功能单元的旋转方向角相关^[94, 95]。这种相位调控特性不依赖于功能单元的材料

和尺寸,仅与其旋转方位角度有关,为实现对入射光的相位从 0 到 2π 的连续调控提供了灵活有效的方式。这种特性同样可推广至非线性光学领域^[93, 96]。对于电场强度为 E^σ 的圆偏振基波, $\sigma = \pm 1$ 分别对应于左旋或右旋入射圆偏振光;考虑几何旋转方位角为 θ 的超构功能单元,基波沿着结构的旋转对称轴方向入射。基于贝里几何相位的原理,当产生的 n 次非线性谐波辐射与基波具有相同或相反的手性时,对应的非线性谐波的极化率张量 α_θ 分别表示为 $\alpha_\theta \propto e^{(n-1)i\sigma\theta}$ 或 $\alpha_\theta \propto e^{(n+1)i\sigma\theta}$ 。通过合理设计超构功能单元的旋转方位角 θ ,均可实现对非线性极化率的相位因子 $(n-1)i\sigma\theta$ 或 $(n+1)i\sigma\theta$ 进行连续的局域调控(图 6a)^[93, 96]。但在相同圆偏振基波泵浦条件下,受限于单个超构功能单元的 m 重旋转对称性,可以产生的非线性高次谐波辐射的级次 n 和偏振态还必须满足一定的选择定则(图 6b)^[93, 97]。以产生二倍频(SHG, $n=2$)、三倍频(THG, $n=3$)辐射为例,具有 1 重对称性的开口环超构单元结构,可产生相同或相反圆偏振态的 SHG 及其相位变化分别是 θ 和 3θ ,可产生相同或相反圆偏振态的 THG 及其相位调制分别是 2θ 和 4θ ;具有 2 重对称性的棒状超构单元结构,SHG 禁止,可产生相同或相反圆偏振态的 THG 及其相位调制分别是 2θ 和 4θ ;具有 3 重对称性的 Y 状超构单元结构,THG 禁止,可产生相反圆偏振态的 SHG 及其相位调制是 3θ ;具有 4 重对称性的 X 状超构单元结构,SHG 禁止,可产生相反圆偏振态 THG 及其相位调制是 4θ 。推广至其它类型的非线性光学响应,通过对超构功能单元的旋转对称性和方位角的合理选择,都可以在局域空间内获得特定圆偏振态的非线性辐射,并可实现对其非线性贝里几何相位的连续调控。这类单纯调控相位的超构表面材料设计原理,还有一个显著的优点,即对于 $m \geq 3$ 重旋转对称性的超构功能单元,本身是具备各向同性的线性光学响应,对超构功能单元的方位角进行旋转控制并不会影响基波线性光学响应的均匀性。这种相互独立的线性与非线性光学响应关系,为实现非线性光辐射的相位调控提供了一种强大而简便的途径。

基于非线性贝里几何相位的原理,在实验上已成功验证了许多有趣的光学现象,例如:光的非线性全息成像技术、自旋轨道相互作用、非对称传播等^[91, 98-102],也为波前整形和模式转换提供更大的自由度。此外,基于非线性贝里几何相位超构表面还可实现自旋和波长多路复用编码技术的全息成像,可应用于多维光学数据存储和光学加密。

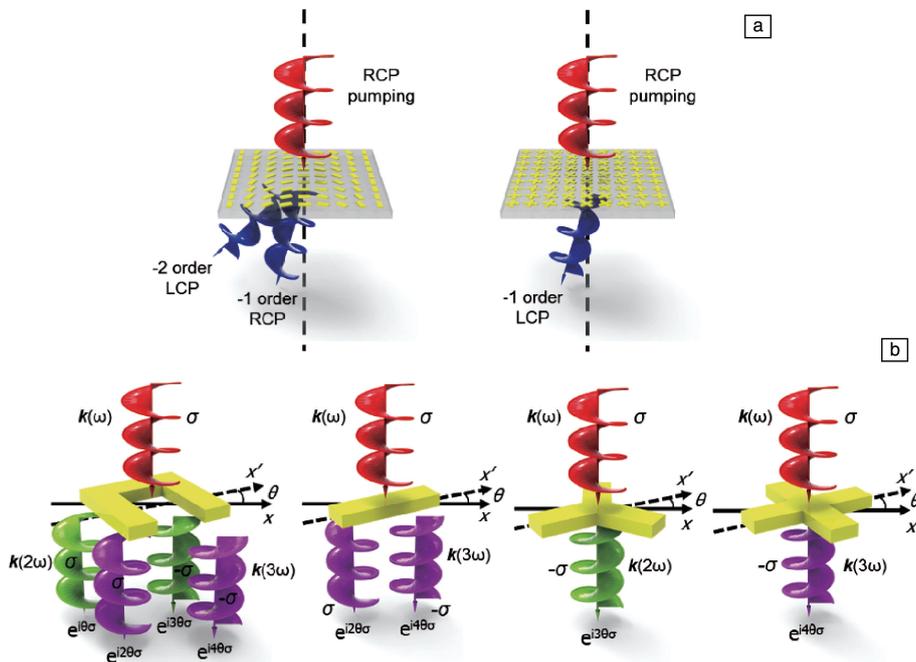


图 6 非线性相位调控: (a) 基于贝里几何相位原理的超构表面, 在界面上连续调控三倍频信号的相位, 实现透射光传播方向的偏转^[93]; (b) 超构功能单元上 2、3 次非线性谐波对应的非线性光学几何相位, 自左向右依次是具有—、二、三和四重旋转对称性的非线性几何相位的超构功能单元^[93, 97]

Fig. 6 Nonlinear phase control: (a) Continuously controlling the phase of THG signal on the nonlinear metasurface based on geometric Berry phase and realizing the deflection of THG^[93]; (b) The nonlinear geometric Berry phase in the second- and third- harmonic generation on the meta-atoms, from left to right are the nonlinear meta-atoms with one-, two-, three- and four-fold rotational symmetries^[93, 97]

5 结 语

本文主要综述了近年来超构材料在光学频率转换、光学开关和调制以及非线性相位调控等方面的应用。基于不同材料体系设计的超构材料, 在非线性光学效应中的表现各具特色。金属等离激元共振超构材料, 在亚波长尺度内可获得极强的电磁场能量局域, 但其在可见光波段的固有损耗限制了其非线性光学性能。将金属等离激元材料与传统的非线性材料结合, 可进一步提高非线性响应的能量转换效率。基于电和磁米氏共振响应的介质或半导体超构材料, 以其低损耗、高折射率的特点亦引起广泛关注。不同形状的功能单元与不同的空间排列序构设计, 极大地丰富了非线性光学超构材料的内涵。此外, 结合半导体和新兴的二维材料, 也进一步拓宽了非线性光学超构材料设计思路^[103]。除此之外, 非线性超构材料的调控手段还包括以下新动态: 利用旋转的非线性材料可实现对非线性旋转多普勒效应的调控^[91, 104]; 利用快速时变的超构表面作为光学频率转化平台^[105]; 利用时空调制的数字编码超构表面在空、频两域同时对电磁波实施操纵^[106]。由于三维超构材料的发展一直受限于纳

米加工技术和较高的光损耗, 以二维超构表面为代表的非光学设计打破了这一局限, 为非线性光学器件的小型化和集成化的技术革新展示了广阔的前景。基于二维超构表面的非线性贝里几何相位特性, 可灵活实现非线性光学波前整形和多路复用的全息成像等过程。但目前, 非线性超构材料的频率转换效率仍然较低, 亟待研究者们探索新的材料和结构来增强非线性转换效率, 使其获得更为广泛的应用。

【注】本文参考了作者之前所著的综述文章(参考文献[10]和[13]), 并增加了之前综述文章发表后非线性光学超构材料领域的最新研究进展。

参考文献 References

- [1] Boyd R W. *Nonlinear Optics*[M]. Elsevier, 2003.
- [2] Pendry J B, Holden A J, Robbins D J, et al. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*[J], 1999, 47(11): 2075–2084.
- [3] Soukoulis C M, Wegener M. *Nature Photonics* [J], 2011, 5(9): 523–530.
- [4] Pendry J B, Luo Y, Zhao R. *Science*[J], 2015, 348(6234): 521–524.
- [5] Hess O, Pendry J B, Maier S A, et al. *Nature Materials*[J], 2012, 11(7): 573–584.

- [6] Zheludev N I, Kivshar Y S. *Nature Materials* [J], 2012, 11(11): 917-924.
- [7] Lapine M, Shadrivov I V, Kivshar Y S. *Reviews of Modern Physics* [J], 2014, 86(3): 1093-1123.
- [8] Kauranen M, Zayats A V. *Nature Photonics* [J], 2012, 6(11): 737-748.
- [9] Maier S A. *World Scientific Handbook of Metamaterials and Plasmonics* [M]. World Scientific Publishing Company Pte. Limited, 2018.
- [10] Li G, Zhang S, Zentgraf T. *Nature Reviews Materials* [J], 2017, 2(5): 17010.
- [11] Krasnok A, Tymchenko M, Alù A. *Materials Today* [J], 2018, 21(1): 8-21.
- [12] Kivshar Y. *National Science Review* [J], 2018, 5(2): 144-158.
- [13] Deng Junhong(邓俊鸿), Li Guixin(李贵新). *Acta Physica Sinica(物理学报)* [J], 2017, 66(14): 147803.
- [14] Rosencher E, Fiore A, Vinter B, et al. *Science* [J], 1996, 271(5246): 168-173.
- [15] Khurgin J. *JOSA B* [J], 1989, 6(9): 1673-1682.
- [16] Liu N, Guo H, Fu L, et al. *Nature Materials* [J], 2008, 7(1): 31-37.
- [17] Gansel J K, Thiel M, Rill M S, et al. *Science* [J], 2009, 325(5947): 1513-1515.
- [18] Soavi G, Wang G, Rostami H, et al. *Nature Nanotechnology* [J], 2018, 13(7): 583-588.
- [19] Jiang T, Huang D, Cheng J, et al. *Nature Photonics* [J], 2018, 12: 430-436.
- [20] Malard L M, Alencar T V, Barboza A P M, et al. *Physical Review B* [J], 2013, 87(20): 201401.
- [21] Li Y, Rao Y, Mak K F, et al. *Nano Letters* [J], 2013, 13(7): 3329-3333.
- [22] Krasavin A V, Ginzburg P, Wurtz G A, et al. *Nature Communications* [J], 2016, 7: 11497.
- [23] Kim S, Jin J, Kim Y J, et al. *Nature* [J], 2008, 453(7196): 757-760.
- [24] Chang Z, Rundquist A, Wang H, et al. *Physical Review Letters* [J], 1997, 79(16): 2967-2970.
- [25] Kwiat P G, Mattle K, Weinfurter H, et al. *Physical Review Letters* [J], 1995, 75(24): 4337-4341.
- [26] Barz S, Cronenberg G, Zeilinger A, et al. *Nature Photonics* [J], 2010, 4(8): 553-556.
- [27] Celebrano M, Wu X, Baselli M, et al. *Nature Nanotechnology* [J], 2015, 10(5): 412-417.
- [28] Auguié B, Barnes W L. *Physical Review Letters* [J], 2008, 101(14): 143902.
- [29] Hsu H, Siikanen R, Makitalo J, et al. *Nano Letters* [J], 2012, 12(2): 673-677.
- [30] Niesler F B P, Feth N, Linden S, et al. *Optics Letters* [J], 2011, 36(9): 1533-1535.
- [31] Klein M W, Enkrich C, Wegener M, et al. *Science* [J], 2006, 313(5786): 502-504.
- [32] Feth N, Linden S, Klein M W, et al. *Optics Letters* [J], 2008, 33(17): 1975-1977.
- [33] Linden S, Niesler F B P, Förstner J, et al. *Physical Review Letters* [J], 2012, 109(1): 015502.
- [34] Wen Y, Zhou J. *Physical Review Letters* [J], 2017, 118(16): 167401.
- [35] Konishi K, Higuchi T, Li J, et al. *Physical Review Letters* [J], 2014, 112(13): 135502.
- [36] Valev V K, Smisdom N, Silhanek A V, et al. *Nano Letters* [J], 2009, 9(11): 3945-3948.
- [37] Valev V K, Silhanek A V, Verellen N, et al. *Physical Review Letters* [J], 2010, 104(12): 127401.
- [38] Shcherbakov M R, Neshev D N, Hopkins B, et al. *Nano Letters* [J], 2014, 14(11): 6488-6492.
- [39] Liu S, Sinclair M B, Saravi S, et al. *Nano Letters* [J], 2016, 16(9): 5426-5432.
- [40] Wei D, Wang C, Wang H, et al. *Nature Photonics* [J], 2018, 12(10): 596-600.
- [41] Xu T, Switkowski K, Chen X, et al. *Nature Photonics* [J], 2018, 12(10): 591-595.
- [42] Fejer M M, Yoo S J B, Byer R L, et al. *Physical Review Letters* [J], 1989, 62(9): 1041-1044.
- [43] Lee J, Tymchenko M, Argyropoulos C, et al. *Nature* [J], 2014, 511(7507): 65-69.
- [44] Nookala N, Lee J, Tymchenko M, et al. *Optica* [J], 2016, 3(3): 283-288.
- [45] Gomez-Diaz J S, Tymchenko M, Lee J, et al. *Physical Review B* [J], 2015, 92(12): 125429.
- [46] Fan W, Zhang S, Panoiu N C, et al. *Nano Letters* [J], 2006, 6(5): 1027-1030.
- [47] Niesler F B P, Feth N, Linden S, et al. *Optics Letters* [J], 2009, 34(13): 1997-1999.
- [48] Pu Y, Grange R, Hsieh C L, et al. *Physical Review Letters* [J], 2010, 104(20): 207402.
- [49] Yin X, Ye Z, Chenet D A, et al. *Science* [J], 2014, 344(6183): 488-490.
- [50] Liang J, Zhang J, Li Z, et al. *Nano Letters* [J], 2017, 17(12): 7539-7543.
- [51] Klein M W, Wegener M, Feth N, et al. *Optics Express* [J], 2007, 15(8): 5238-5247.
- [52] Hentschel M, Utikal T, Giessen H, et al. *Nano Letters* [J], 2012, 12(7): 3778-3782.
- [53] Renger J, Quidant R, Van Hulst N, et al. *Physical Review Letters* [J], 2010, 104(4): 046803.
- [54] Genevet P, Tétienne J P, Gatzogiannis E, et al. *Nano Letters* [J], 2010, 10(12): 4880-4883.
- [55] Corcoran B, Monat C, Grillet C, et al. *Nature Photonics* [J], 2009, 3(4): 206-210.
- [56] Grinblat G, Li Y, Nielsen M P, et al. *Nano Letters* [J], 2016, 16

- (7): 4635–4640.
- [57] Miroshnichenko A E, Flach S, Kivshar Y S. *Reviews of Modern Physics*[J], 2010, 82(3): 2257–2298.
- [58] Yang Y, Wang W, Boulesbaa A, et al. *Nano Letters*[J], 2015, 15(11): 7388–7393.
- [59] Shorokhov A S, Melik-Gaykazyan E V, Smirnova D A, et al. *Nano Letters*[J], 2016, 16(8): 4857–4861.
- [60] Yan J, Liu P, Lin Z, et al. *ACS Nano*[J], 2015, 9(3): 2968–2980.
- [61] Liu H, Guo C, Vampa G, et al. *Nature Physics*[J], 2018, 14(10): 1006–1010.
- [62] Shcherbakov M R, Shorokhov A S, Neshev D N, et al. *ACS Photonics*[J], 2015, 2(5): 578–582.
- [63] Miroshnichenko A E, Evlyukhin A B, Yu Y F, et al. *Nature Communications*[J], 2015, 6: 8069.
- [64] Papasimakis N, Fedotov V A, Savinov V, et al. *Nature Materials*[J], 2016, 15(3): 263–271.
- [65] Feng T, Xu Y, Zhang W, et al. *Physical Review Letters*[J], 2017, 118(17): 173901.
- [66] Liu S, Vabishchevich P P, Vaskin A, et al. *Nature Communications*[J], 2018, 9(1): 2507.
- [67] Reed G T, Mashanovich G, Gardes F Y, et al. *Nature Photonics*[J], 2010, 4(8): 518–526.
- [68] Leuthold J, Koos C, Freude W. *Nature Photonics*[J], 2010, 4(8): 535–544.
- [69] Wang C, Zhang M, Chen X, et al. *Nature*[J], 2018, 562(7725): 101–104.
- [70] Suchowski H, O'Brien K, Wong Z J, et al. *Science*[J], 2013, 342(6163): 1223–1226.
- [71] Caspani L, Kaipurath R P M, Clerici M, et al. *Physical Review Letters*[J], 2016, 116(23): 233901.
- [72] Alam M Z, De Leon I, Boyd R W. *Science*[J], 2016, 352(6287): 795–797.
- [73] Groeneveld R H M, Sprik R, Lagendijk A. *Physical Review Letters*[J], 1990, 64(7): 784–787.
- [74] Fann W S, Storz R, Tom H W K, et al. *Physical Review Letters*[J], 1992, 68(18): 2834–2837.
- [75] MacDonald K F, Sámson Z L, Stockman M I, et al. *Nature Photonics*[J], 2009, 3(1): 55–58.
- [76] Ren M, Jia B, Ou J Y, et al. *Advanced Materials*[J], 2011, 23(46): 5540–5544.
- [77] Lu C, Hu X, Shi K, et al. *Light: Science & Applications*[J], 2015, 4(6): e302.
- [78] Abb M, Wang Y, De Groot C H, et al. *Nature Communications*[J], 2014, 5: 4869.
- [79] Harutyunyan H, Martinson A B F, Rosenmann D, et al. *Nature Nanotechnology*[J], 2015, 10(9): 770–774.
- [80] Baudisch M, Marini A, Cox J D, et al. *Nature Communications*[J], 2018, 9(1): 1018.
- [81] Zhao Y, Alù A. *Physical Review B*[J], 2011, 84(20): 205428.
- [82] Nicholls L H, Rodríguez-Fortuño F J, Nasir M E, et al. *Nature Photonics*[J], 2017, 11(10): 628–633.
- [83] Yang Y, Kelley K, Sachet E, et al. *Nature Photonics*[J], 2017, 11(6): 390–395.
- [84] Wang S, Wu P C, Su V C, et al. *Nature Nanotechnology*[J], 2018, 13(3): 227–232.
- [85] Chen W T, Zhu A Y, Sanjeev V, et al. *Nature Nanotechnology*[J], 2018, 13(3): 220–226.
- [86] Yu N, Genevet P, Kats M A, et al. *Science*[J], 2011, 334(6054): 333–337.
- [87] Li G, Kang M, Chen S, et al. *Nano Letters*[J], 2013, 13(9): 4148–4151.
- [88] Zheng G, Mühlenbernd H, Kenney M, et al. *Nature Nanotechnology*[J], 2015, 10(4): 308–312.
- [89] Segal N, Keren-Zur S, Hendler N, et al. *Nature Photonics*[J], 2015, 9(3): 180–184.
- [90] Ellenbogen T, Voloch-Bloch N, Ganany-Padowicz A, et al. *Nature Photonics*[J], 2009, 3(7): 395–398.
- [91] Li G, Wu L, Li K F, et al. *Nano Letters*[J], 2017, 17(12): 7974–7979.
- [92] Almeida E, Shalem G, Prior Y. *Nature Communications*[J], 2016, 7: 10367.
- [93] Li G, Chen S, Pholchai N, et al. *Nature Materials*[J], 2015, 14(6): 607–612.
- [94] Pancharatnam S. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences*[J], 1956, 44: 247–262.
- [95] Berry M V. *Journal of Modern Optics*[J], 1987, 34(11): 1401–1407.
- [96] Tymchenko M, Gomez-Diaz J S, Lee J, et al. *Physical Review Letters*[J], 2015, 115(20): 207403.
- [97] Chen S, Li G, Zeuner F, et al. *Physical Review Letters*[J], 2014, 113(3): 033901.
- [98] Walter F, Li G, Meier C, et al. *Nano Letters*[J], 2017, 17(5): 3171–3175.
- [99] Almeida E, Bitton O, Prior Y. *Nature Communications*[J], 2016, 7: 12533.
- [100] Ye W, Zeuner F, Li X, et al. *Nature Communications*[J], 2016, 7: 11930.
- [101] Shitrit N, Kim J, Barth D S, et al. *Physical Review Letters*[J], 2018, 121(4): 046101.
- [102] Wang S, Wu P C, Su V C, et al. *Nature Communications*[J], 2017, 8(1): 187.
- [103] Carletti L, Koshelev K, De Angelis C, et al. *Physical Review Letters*[J], 2018, 121(3): 033903.
- [104] Georgi P, Schlickriede C, Li G, et al. *Optica*[J], 2017, 4(8): 1000–1005.
- [105] Lee K, Son J, Park J, et al. *Nature Photonics*[J], 2018, 12(12): 765.
- [106] Zhang L, Chen X Q, Liu S, et al. *Nature Communications*[J], 2018, 9(1): 4334.