

非线性表面等离激元: 进展与机遇

李杨¹, 石俊俊², 郑迪¹, 康猛¹, 付统¹, 张顺平^{1*}, 徐红星^{1,2**}

¹ 武汉大学物理科学与技术学院, 湖北 武汉 430072;

² 武汉大学高等研究院, 湖北 武汉 430072

摘要 非线性光学作为现代光学和光子学的重要组成部分,在诸多方面有着重要的研究意义和应用前景。然而,在微纳尺度,受限于固有的非线性极化率和有限的相互作用长度,材料的非线性光学响应十分微弱,制约了可集成的微纳非线性光电子器件的发展。近年来,研究人员将表面等离激元的亚波长电磁场束缚特性和非线性光学结合起来,使得弱光非线性效应在微纳结构中得以实现,并逐渐形成了一个新的研究领域,即非线性表面等离激元光子学。区别于以往侧重关注表面等离激元金属纳米结构本身的非线性光学效应,重点综述了金属纳米结构和电介质材料组成的复合体系中非线性光学效应的最新进展。介绍了表面等离激元和非线性光学的相关性质和理论背景,然后分别从零维复合体系中的非线性光学增强效应、一维复合波导中的非线性效应、二维石墨烯中的非线性等离激元等方面重点介绍了相关研究进展,最后展望了非线性表面等离激元未来的研究方向,机遇和挑战。

关键词 表面光学; 表面等离激元; 复合体系; 波导; 强耦合; 石墨烯

中图分类号 O436

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.202401

Progress and Perspectives of Nonlinear Plasmonics

Li Yang¹, Shi Junjun², Zheng Di¹, Kang Meng¹, Fu Tong¹,
Zhang Shunping^{1*}, Xu Hongxing^{1,2**}

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

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

Abstract As an important part of modern optics and photonics, nonlinear optics plays a significant role in both research and application. However, at the micrometer and nanometer scales, the nonlinear optical response of a material is generally weak owing to the inherent nonlinear susceptibility and limited interaction length of the material; this restricts the development of integrated nanoscale nonlinear optoelectronic devices. In recent years, by taking advantage of the ability of surface plasmons to confine the electromagnetic field into a subwavelength volume, researchers have observed the nonlinear optical effects in the micro/nano-structures under the weak excitation light. This has gradually led to the formation of a new research field: nonlinear plasmonics. Different from previous review articles that have focused more on the nonlinear optical properties of the plasmonic metal nanostructures, in this paper, we emphasize the recent progress of nonlinear optical effects in hybrid metal-dielectric systems. First, we introduce the related properties and theoretical background of plasmonics and nonlinear optics; then, we summarize researches related to nonlinear optical enhancement effects in zero-dimensional hybrid systems, nonlinear effects in one-dimensional hybrid systems, nonlinear plasmonics in two-dimensional graphene, respectively. Finally, we discuss future research directions in the field of nonlinear plasmonics and significant opportunities and challenges.

Key words surfaces optics; surface plasmons; hybrid systems; waveguides; strong coupling; graphene

OCIS codes 240.4350; 250.5403; 190.4410; 230.7370

收稿日期: 2019-06-10; 修回日期: 2019-07-30; 录用日期: 2019-07-31

基金项目: 国家自然科学基金(91850207,11674255,11674256)、纳米光学学科发展战略研究(XK2018SLA)

* E-mail: spzhang@whu.edu.cn; ** E-mail: hxxu@whu.edu.cn

1 引言

非线性光学作为现代光学及光子学的重要分支,主要研究强光与非线性介质材料相互作用所产生的现象及相关应用,包括光学谐波产生,激光频率调制,超快光开关,光学探测及光学成像等^[1-3]。虽然,非线性光学效应在光子器件上已经被广泛应用,并且在很多方面表现出其独特的优势,但是只有当外加电场的强度足够大时,才会有比较明显的非线性效应产生。因而,材料固有的非线性光学响应很弱,现有的非线性光学晶体多通过增加相互作用长度来提高非线性转换效率,然而由于其尺寸较大,很难适用于集成微纳光电子器件领域。正因如此,在微纳尺度下提高弱光非线性转换效率是非线性光学发展的一个重大挑战。

近年来,得益于表面等离子激元将电磁波束缚在纳米结构周围的能力,金属纳米结构可以在亚波长的局域空间内形成一个巨大的电磁场增强,从而极大地促进光与物质的相互作用^[4-8],提高弱光非线性效应,并且有助于缩小非线性光学器件的尺寸^[3, 9]。区别于以往综述工作侧重报道表面等离子激元金属纳米结构本身的非线性光学效应^[3, 9-10],本文从表面等离子激元和非线性光学的特性出发,着重介绍基于表面等离子激元的复合体系及二维层状材料中的非线性光学最新研究进展,并从零维复合体系中的非线性光学增强效应、一维复合波导中的非线性效应、二维石墨烯中的非线性等离子激元等几个方面展开讨论,综述了该领域出现的新效应和新应用,及微纳结构中非线性光学未来可能的研究方向。

2 非线性表面等离子激元的基本特性

2.1 表面等离子激元的基本特性

常见的贵金属表面会有特殊的“金属光泽”,这种独特的光学性质与金属内部的自由电子密切相关。金属中包含了带有等量正负电荷的离子实和自由电子,而自由电子又以离子实为背景作 A 背离运动。这种金属内自由电子气的集体振荡可以被当作一种集体激发,也可量子化为一种准粒子,即等离子激元。在外场的作用下,由于金属内部对外界电场的屏蔽效应,这种电子的集体振荡只发生在金属表面或金属与介质的界面,因此也被称为表面等离子激元。金属的介电常数 ϵ_m 由 Drude 模型描述为^[4]

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

式中, $\omega_p = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_e}$ 为等离子激元频率, N 为电子密度, ϵ_0 为真空介电常数, m_e 为电子有效质量, e 为电子所带电荷量, ω 为外电场的角频率。由于不同种类金属的电子密度不同,等离子激元频率也会改变,通常来说,贵金属的表面等离子激元频率都集中在可见光范围内。根据其是否会沿着界面传播,表面等离子激元大致可分为两类,即局域的表面等离子激元(LSPs)和表面等离子极化激元(SPPs)。

当金属纳米颗粒不大于入射光波长或金属纳米结构不连续时,LSPs 不能沿着金属-介质界面传播,而是被束缚在金属纳米颗粒或纳米结构周围,形成局域的电磁场增强。在准静电近似的条件下,以球形金属纳米颗粒为例,可推导出一个半径为 a ($a \leq \lambda$, λ 为光波长)的纳米颗粒的极化率 α 为^[4]

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m}, \quad (2)$$

式中, ϵ 为金属纳米颗粒的介电常数, ϵ_m 为周围介质的介电常数。 α 在 $|\epsilon + 2\epsilon_m|$ 取最小值时有极大值。在此条件下,极化出现共振增强,与之相对应的是金属纳米颗粒的偶极等离子激元共振模式。此时,金属纳米颗粒周围局域的电磁场得到极大增强,从而促进光与物质的相互作用。此外,由于 LSPs 的色散关系是非连续的,除偶极共振模式外,还存在高阶的共振模式。

除了单个纳米颗粒,在耦合体系如金纳米颗粒二聚体结构中,纳米颗粒间隙内的电磁场增强能够被进一步提高,因而可以实现单分子拉曼光谱测量^[11-12]。这种局域的表面等离子激元共振所带来的电磁场增强是纳米光学领域最重要的效应之一,已经在生物传感^[13-15]、太阳电池^[6, 16]、光催化^[17-20]、表面增强拉曼光谱^[11-21]、表面增强荧光光谱^[22-24]、微纳光电子器件^[25-29]诸多方面得到了广泛的应用。当激发光垂直于样品,偏振方向水平时,单个银纳米颗粒和银纳米颗粒二聚体的散射光谱如图 1(a)所示,纳米颗粒直径为 60 nm,二聚体中的间隙大小为 5 nm。实验上,可根据暗场散射谱确定结构表面等离子激元共振峰位。图 1(b)和(c)分别表示单个银纳米颗粒和银纳米颗粒二聚体表面等离子激元共振时的近场分布,可以看出电磁场被强烈地束缚在颗粒周围和二聚体间隙中。因此,表面等离子激元纳米结构可以增强包括非线性光学效应在内的光与物质的相互作用。图 2(a)所示为在金纳米棒二聚体纳米天线中,由于共振时在纳米天线间隙中产

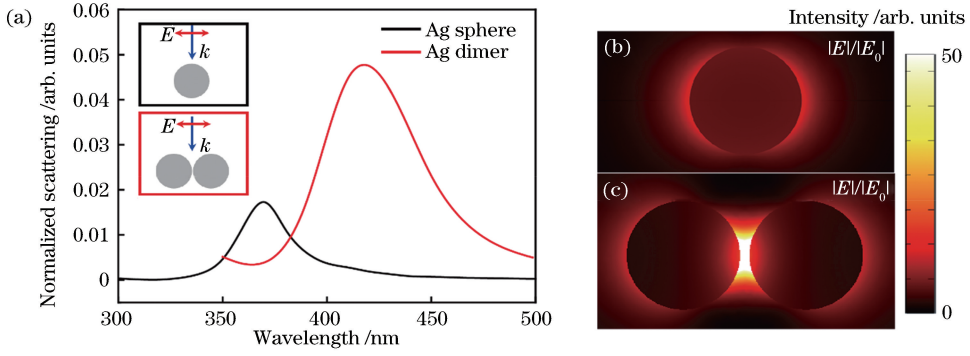


图1 银纳米颗粒的局域表面等离激元共振。(a)单个银纳米颗粒和银纳米颗粒二聚体的暗场归一化散射光谱；(b)(c)单个银纳米颗粒和银纳米颗粒二聚体表面等离激元共振时的近场分布

Fig. 1 Localized surface plasmon resonances of silver nanoparticles. (a) Normalized scattering spectra of single silver nanoparticle and silver nanoparticle dimer in shadow point; (b) (c) near-field distributions of single silver nanoparticle and silver nanoparticle dimer at surface plasmon resonance wavelength, respectively

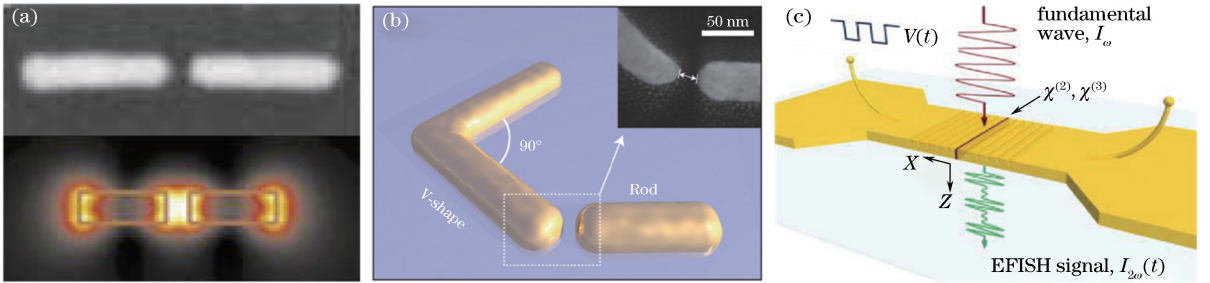


图2 表面等离激元纳米结构增强非线性光学效应示例。(a)金纳米棒二聚体纳米天线中,电场增强导致超连续白光产生^[30]；(b) V形和一字形棒构成的双共振天线增强光学二次谐波(SHG)^[31]；(c)等离激元光栅中通过电调制诱导产生SHG^[32]

Fig. 2 Examples of enhancement of nonlinear optical effects in plasmonic nanostructures. (a) White-light supercontinuum generation due to electric-field enhancement in gold nanorod dimer antenna^[30]；(b) SHG greatly enhanced by double-resonance antenna composed of V-shaped and in-line rods^[31]；(c) SHG induced by electric modulation in plasmonic grating^[32]

生了极强的电磁场,从而实现了超连续白光的产生^[30]。模式匹配和对称性也是增强非线性光学效应的关键因素,如图2(b)所示,基频和倍频模式匹配的V形和一字形棒构成的双共振天线可以极大地增强光学二次谐波(SHG)^[31]。除电场增强外,表面等离激元纳米结构还可以作为电极,通过电调制进一步提高非线性转换效率。图2(c)所示为在填有非线性介质的表面等离激元光栅中通过施加适当的外部电压,利用电调制的方式诱导产生SHG^[32]。

SPPs为光子和等离激元耦合形成的准粒子,宏观表现为一种沿金属-介质界面传播的电磁模式,故也有人称它为传播的表面等离激元。将光束束缚在亚波长尺度内的传播特性是其最为独特的特性。通过在边界连续性条件下求解麦克斯韦方程,可以推导出在金属-介质界面处传播的SPPs的色散关系为^[33]

$$k_{\text{SPP}} = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m(\omega)}{\epsilon_d + \epsilon_m(\omega)}}, \quad (3)$$

式中, k_{SPP} 为SPPs的波矢大小, $k_0 = \omega/c$ 为光在真空中的波矢大小, c 为真空中的光速, ϵ_d 为介质的介电常数, $\epsilon_m(\omega)$ 为金属的介电常数。以金属-空气界面为例,联立(1)和(3)式即可描绘出SPPs的色散关系图。

SPPs是一种可以沿金属-介质界面传导的电磁模式。但在垂直于界面的方向上(z 方向)它是一个倏逝场。由于SPPs的束缚特性,它的 z 向电场沿界面法向方向呈指数衰减。此外,由于传播时有大量的能量损耗,因此在沿传播方向上SPPs的能量也会随传播距离变大而迅速减小。由SPPs的色散曲线和光的色散曲线可知^[7],在频率相同时,总有SPPs的动量大于对应光子的动量($\hbar k_{\text{SPP}} > \hbar k_0 \sqrt{\epsilon_d}$)。由于这种动量不匹配性,直接在光滑的金属表面激发出SPPs是不可能的。通常来说,可以通过光栅耦合、近场探针耦合、棱镜耦合、及表面缺陷耦合等方式来提供额外的动量补偿来激发SPPs^[33]。

2.2 非线性光学效应

非线性光学效应产生的必要条件是物质与强光源相互作用。红宝石激光器发明后不久^[34], Franken等^[35]在1961年首次验证光学SHG的产生。自此,非线性光学备受关注,其研究领域不断扩大^[36]。

非线性光学中区别于线性光学中的“非线性”,指的是物质对于外加光场的响应以非线性的方式呈现出来,并且和外加光场的强度紧密相关。通常对于一个材料体系来说,其极化强度 $\mathbf{P}(t)$ 与外加光场 $\mathbf{E}(t)$ 的关系可表示为^[1-2]

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(t) = & \epsilon_0 [\chi^{(1)} \mathbf{E}(t) + \chi^{(2)} \mathbf{E}^2(t) + \\ & \chi^{(3)} \mathbf{E}^3(t) + \dots] \equiv \\ & \mathbf{P}^{(1)}(t) + \mathbf{P}^{(2)}(t) + \mathbf{P}^{(3)}(t) + \dots, \end{aligned} \quad (4)$$

式中, ϵ_0 为真空介电常数, $\chi^{(n)}$ 为第 n 阶非线性极化率,极化强度 $\mathbf{P}(t)$ 与外加光场 $\mathbf{E}(t)$ 均为与时间 t 相关的函数。(4)式中第一项 $\mathbf{P}^{(1)}(t)$ 为线性项,此时材料对光场的响应与外加电场振幅呈线性关系。当外加光场强度足够大时,极化强度对光场的非线性响应开始变得明显($n \geq 2$), $\mathbf{P}^{(2)}(t)$, $\mathbf{P}^{(3)}(t)$, $\mathbf{P}^{(n)}(t)$ 分别为第2阶,3阶和 n 阶极化强度。二阶的非线性效应与 $\chi^{(2)}$ 紧密相关,包括二次谐波(SHG),和频效应(SFG),差频效应(SFG)及光学整流等。而源于三阶极化率 $\chi^{(3)}$ 的三阶非线性效应主要包括三次谐波(THG),四波混频(FWM),饱和吸收(SA),和相干反斯托克斯拉曼散射(CARS)等。当 $n \geq 5$ 时,一般称为高阶非线性过程,如高次谐波(HHG)。

在所有的非线性光学过程中,第2阶和第3阶的非线性过程最常见,研究最多,应用最广。按外加光场是否与材料发生能量、动量或角动量交换,又可将非线性光学过程分为参量过程和非参量过程。本文主要关注的SHG和THG产生属于参量过程。一般来说,这些过程对于相位都十分敏感,所以相位匹配条件是实现高效非线性频率转换的前提条件。

以光学SHG为例,当频率为 ω 的入射光和材料相互作用时,材料中的原子会产生一个频率为 2ω 的振荡偶极矩,并以偶极辐射的方式向外发射^[2]。一个材料体系中包含了大量的原子(即大量偶极子),而每个偶极子的初始相位由入射光场的相位决定。这样,只有当所有的偶极子相位匹配时,辐射出的倍频场才能相干相长,由此达到非线性转换效率的最大值。宏观上,可以通过非线性

波动方程推导出作用长度为 L 时倍频场的强度^[2],可表示为

$$I(2\omega, L) = \frac{2\omega^2 d_{\text{eff}}^2 L^2}{n_{2\omega} n_{\omega}^2 c^3 \epsilon_0} \left[\frac{\sin\left(\frac{1}{2} \Delta k L\right)}{\frac{1}{2} \Delta k L} \right]^2 I^2(\omega), \quad (5)$$

式中, $\Delta k = k(2\omega) - 2k(\omega)$ 为基频场和倍频场的相位差, $d_{\text{eff}} = \chi^{(2)}/2$ 为有效二阶非线性系数, $n_{2\omega}$ 和 n_{ω} 分别为倍频和基频时的折射率, $I(\omega)$ 为基频场的强度。由(5)式可以看出,当 $\Delta k = 0$,即满足相位匹配条件时,倍频强度有最大值。相位匹配条件对非线性转换效率至关重要,非线性相干长度一般被定义为 $L_{\text{coherent}} = \pi/\Delta k$ 。在相干长度上,介质中某一点产生的谐波会与介质中较早产生的谐波相干叠加。当相位匹配时,相干长度无限长,非线性转换效率具有极大值。实际上,完美的相位匹配条件很难达到。所以在设计微纳波导时,有准相位匹配和不受相位条件限制两种思路来提高非线性转换效率。值得注意的是,提到非线性转换效率,一般有两种定义^[31]: 其一是谐波与基频光的峰值功率之比(n 次谐波中,峰值非线性转换效率 $\eta_1 = \hat{P}_{\text{HG}}/\hat{P}_{\text{FW}}^n$,其中 \hat{P}_{HG} 和 \hat{P}_{FW} 分别为谐波和基频光的峰值功率);其二是谐波与基频光的平均功率之比(n 次谐波中,平均非线性转换效率 $\eta_2 = \bar{P}_{\text{HG}}/\bar{P}_{\text{FW}}$,其中 \bar{P}_{HG} 和 \bar{P}_{FW} 分别为谐波和基频光的平均功率),在本文中提到的非线性转换效率时可根据单位区别两者。

对于纳米颗粒等尺度小于波长的结构,相位匹配条件不再适用,此时模式匹配等条件更为重要。此外在中心反演对称的材料中,由于对称性的存在,近场产生的非线性极化强度在远场相互抵消,偶数阶的非线性光学过程是被禁止的(除表面之外)。因此,在研究偶数阶的非线性光学过程时,需要综合考虑材料的非线性极化率、形状及入射光的方向性等因素。

3 表面等离激元复合体系中的非线性光学过程

3.1 零维复合体系中的非线性光学增强效应

非线性光学效应的产生依赖于高强度的外加电磁场,而表面等离激元可以将自由空间中的光束束缚在微纳结构中,在局域形成巨大的电磁场增强。这两者的结合,使得弱光非线性效应得以实现,对全光

调控开关^[37-38]、频率转换器件^[39-40]和非线性传感^[41-44]等方面的发展具有巨大的意义。

利用表面等离子激元共振来增强非线性光学效应的关键在于使激发光或者倍频光的频率与表面等离子激元共振频率相匹配,以达到激发增强或者出射增强的效果。为此,有多种金属纳米结构被设计出来,其中包括金属纳米结构二聚体^[45],金纳米孔洞阵列^[46],可以和多个激发波长匹配的多模式纳米天线^[47],基频光和倍频光同时共振的双共振结构^[31, 45],具有 Fano 共振的纳米分割盘,和纳米多聚体^[48-49]等。除表面等离子激元共振,对于偶次阶非线性光学效应如 SHG 来说,材料和结构的对称性至关重要。通过对不同粒径(20~150 nm)的金纳米颗粒中产生的 SHG 进行研究发^[50-51],小尺寸非完美球形的纳米颗粒,因对称性破缺,偶极响应占主导;而大尺寸的纳米颗粒,因电场的迟滞效应,四极响应为主要贡献。为打破对称性的制约来提高 SHG 的转换效率,设计了异形纳米结构如 L 形^[52]、G 型纳米颗粒^[53]、U 形开口环^[54]。还有金纳米杯结构^[55],通过调节结构的角度可对应观察到 SHG 信号与对称性破缺程度之间的关系。

表面等离子激元提供的局域电磁场增强可以提高非线性转换效率,然而表面等离子激元纳米结构所使用的贵金属非线性极化率较低,并且具有中心对称性结构,一定程度上制约了非线性转换效率的进一步提升。表面等离子激元复合结构^[56-57],具有同时兼顾电磁场增强和高极化率非线性材料的优势,是当下非线性光学领域最具前景的研究方向之一^[58-62]。以下从表面等离子激元复合结构增强非线性光学效应的机制,强耦合条件下的谐波增强及电介质-纳米间隙结构复合体系中的非线性增强效应三

个方面进行论述。

由于光与材料的作用体积受限于尺寸,非线性材料的纳米颗粒所产生的谐波信号也十分微弱。而非线性材料纳米颗粒/贵金属所形成的核壳结构是一种有效增强非线性光学效应的表面等离子激元复合体系。图 3(a)所示的 BaTiO₃/Au 核壳结构中,金壳构成的表面等离子激元纳米腔可以有效地将电磁场局域在腔体内,而腔体内是非中心对称的 BaTiO₃ 纳米颗粒。不同于以往偶次谐波过程受限于对称性而只在界面发生,在这个复合构型中,腔体内的非线性介质可以利用巨大的电磁场来增强 SHG 的产生。最终,SHG 信号增强 500 倍以上^[39]。这种复合的核壳结构纳米颗粒,由于尺寸小、SHG 信号强,可为生物医学成像开辟新的道路。与之相对的是,非线性材料 ReS₂ 包裹表面等离子激元纳米颗粒的 Au/ReS₂ 核壳结构,也可用来增强非线性转换效率^[64]。

半导体纳米线或纳米带作为纳米光源和非线性频率转换器有着巨大的应用前景,但同样受限于微纳尺度下的低转换效率。通过设计一个半导体-金属复合体系,在表面等离子激元电场增强及 CdS 纳米带内的法布里-珀罗共振腔增强的共同作用下,复合体系中的 SHG 信号比单一 CdS 纳米带提高了 3 个数量级^[65]。类似地,通过在 CdS 纳米线上包裹一层银纳米涂层,利用表面等离子激元腔形成的回音壁模式,可使光集中在非线性材料 CdS 中,同时使欧姆损失最小。复合纳米线结构中的 SHG 信号提高了 1000 倍以上,并可实现定向发射^[66]。

除通过表面等离子激元电场增强来提高复合结构的非线性转换效率之外,最近,有一种新的增强机制被提出。一般来说,WSe₂ 等层状二维材料的二阶

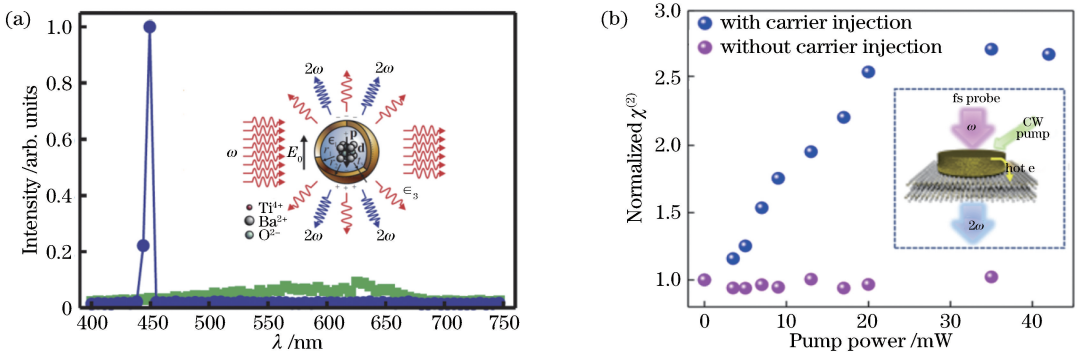


图 3 表面等离子激元复合体系增强非线性光学效应。(a) BaTiO₃/Au 核壳结构用以增强 SHG^[39]; (b) 热电子转移诱导产生 SHG^[63]

Fig. 3 Enhancement of nonlinear optical effects in hybrid plasmonic systems. (a) SHG enhanced by BaTiO₃/Au core-shell structure^[39]; (b) SHG induced by hot electrons transfer^[63]

非线性光学性质与层数紧密相关,双层 WSe_2 因为其中心反演对称性而不会产生 SHG^[67-69]。在如图 3(b)所示的金纳米棒/双层 WSe_2 复合结构中,因为金纳米棒中的表面等离子激元共振,热电子的产率大大增加^[70-71],并在 $10\sim 100$ fs 的时间尺度内注入到双层 WSe_2 中。这样一来,双层 WSe_2 的中心反演对称性被破坏,从而在复合体系中产生了 SHG。这个工作中,不是简单地增强表面等离子激元电场,而是动态地分离电场(热电子注入所引起),诱导产生了 SHG^[63]。

在处于表面等离子激元与激子弱耦合作用区间的复合体系中,由于能量的单向传递性,非线性响应主要依赖于表面等离子激元产生的强烈的局域场增强效应。对于处于强耦合作用区间的复合体系,以两复合组分体系为例,当复合组分之间能量交换的速率 Ω_R 超越了微腔的衰减速率 Γ_{cav} 和激子的衰减速率 Γ_{em} 的平均,即 $\Omega_R > (\Gamma_{\text{cav}} + \Gamma_{\text{em}})/2$ 时,两个复合组分之间便会形成周期性的相干能量交换,同时出现两个新的杂化能量态,此时的复合体系可以被视为一个新的准粒子。对于微腔和激子形成的强耦合体系,称之为极化激元(Polariton),而对于局域表面等离子激元同激子强耦合的体系,称之为表面等离子激元极化激元(Plexciton)。通常在频谱中,在原本激子材料吸收跃迁的能级附近会观察到两个新的共振峰,一般将高频的共振峰称为高频支(UP),低频的共振峰称为低频支(LP)。处于强耦合作用区间的复合体系具有光与物质的双重特征,一方面,因为复合体系的光学特质,极化激元可以被光学的手段激发、操控和检测;另一方面,极化激元

的激子组分又可以导致强烈的物质粒子间的相互作用。由此,与强耦合现象相关的非线性响应过程也就变得更加复杂,如在参量散射相关的研究中,由于极化激元的色散是非抛物线形,体系中可以存在新的散射机制来产生新奇的非线性光学效应^[72-75];由极化激元玻色准粒子的特性所产生的凝聚和无阈值激光激射现象也会引发一系列有趣的非线性效应,如孤子传播^[76]和量子化涡旋^[77];更多强耦合区间的非线性效应如极化激元双稳性^[78-80]等也进一步丰富了强耦合体系中的非线性光学效应。

图 4(a)所示为 Chervy 等^[81]构建的金属法布里-珀罗腔和自组装的有机纳米纤维晶体复合体系,在这种体系中,腔的共振由金属薄膜反射镜之间的距离及入射光的角度决定。通过测量角分辨的反射谱,得到面内动量(k_{\parallel})的反交叉色散关系,如图 4(b)所示,耦合体系 Rabi 劈裂达到了 500 meV。对耦合体系进一步做变波长的 SHG 测试,如图 4(c)所示,将激发光的波长在 $780\sim 920$ nm 之间调节时,纳米纤维的 SHG 信号在 390 nm 和 460 nm 分别出现了两个极大值,同耦合体系的两个本征态相符合,即出现了极化激元态的共振 SHG。另外,如图 4(c)中的插图所示,产生的 SHG 信号随激发光功率以二次方形式增长,进一步体现了 SHG 的特性。LP 产生的 SHG 约为 UP 的 5 倍。这种由 LP 产生的极化激元共振 SHG,相比较于单独的纳米纤维体系,其效率提升了 2 个数量级。在介质光学微腔和 GaAs 量子阱耦合的体系中,同样得到了 SHG 效率提升 2 个量级的结论^[82]。

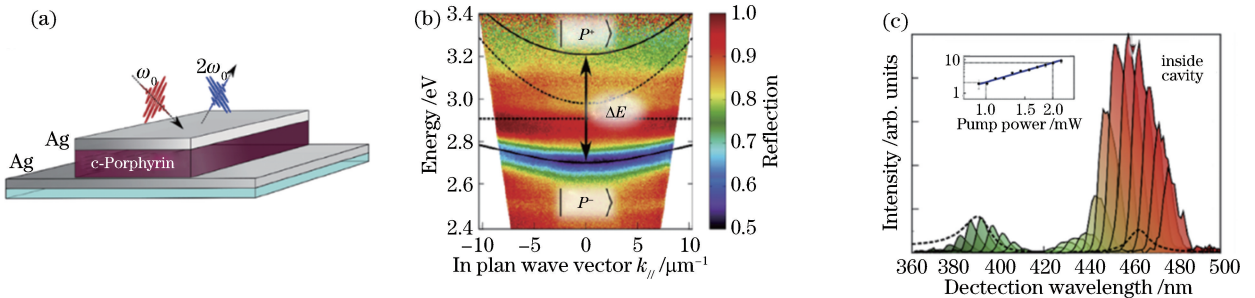


图 4 强耦合体系中的非线性光学效应^[81]。(a)金属银微腔和有机纳米纤维晶体的强耦合体系示意图;(b)通过角分辨的反射谱得到耦合体系面内动量(k_{\parallel})反交叉的色散关系;(c)激发光的波长从 780 nm 到 920 nm 调节时,纳米纤维的 SHG 信号在 390 nm 和 460 nm 分别出现了两个极大值

Fig. 4 Nonlinear optical effects in strong coupling systems^[81]. (a) Schematic of the silver microcavity-nanofiber crystals strong coupling system; (b) anti-crossover dispersion relation of in-plane momentum (k_{\parallel}) obtained by angle-resolved reflection spectrum; (c) two maxima at 390 nm and 460 nm in SHG signal of the coupled system when wavelength of excitation laser is adjusted from 780 nm to 920 nm

非线性 THG 效应也在类似的体系中被演示, Barachati 等^[83] 构建了具有高三阶非线性极化率的聚甲炔染料分子和银膜微腔构成的复合体系。通过调节染料分子的厚度, 得到不同失谐量下的耦合体系正入射时的反射谱。结合计算的耦合体系色散关系可以得出, 两组极化激元共振模式 (LP1/UP1 和 LP2/UP2) 源自染料分子分别与一、二阶腔模式的强耦合。THG 的产生仅可在泵浦光和最低阶的极化激元态 (LP1) 共振时观察到。由于耦合态的色散性质, 体系共振的位置可以通过改变不同的入射角调节腔长来实现。当泵浦光的波长在 1250 ~ 1950 nm 时, 体系产生的 THG 可以覆盖整个可见光区间。这种利用 LP 的极化激元共振实现的 THG 强度是腔外染料分子薄膜的 108 倍。

从对 SHG 和 THG 的实验研究可以推断, 强耦合体系在非线性光学中具有重大的应用价值, 其在室温下的可调性以及数倍的效率提升也为非线性光学的发展提供了新的研究平台。

耦合结构如纳米颗粒二聚体的间隙中会产生巨大的电磁场, 从而放大微弱的光学信号^[86], 甚至可实现单分子拉曼光谱的检测^[11-12]。同样地, 这种间隙表面等离激元共振模式也可有效地增强非线性转换效率。金属纳米颗粒和其在金膜中的镜像所形成的耦合结构, 既可以有效地避免微纳加工结构中由表面粗糙度带来的热损耗问题, 又可以很好地解决自组装金属纳米耦合结构中间隙距离难以控制的难题。因此, 这种构型非常适合用于研究表面等离激元的特性^[87-93], 也可有效增强非线性光学效应^[94]。在金纳米颗粒与金膜耦合的结构中, 间隙中是一层自组装分子, 通过分子的链长就可以有效地控制间

隙层的厚度。因为 THG 的强度和近场强度的三次方紧密相关, 所以与以往通过远场光谱推断近场增强不同, 测量 THG 强度可以直接定量地反映近场电场强度的变化。研究发现, 间隙中的电场强度随着亚纳米自组装单层的链长减小而增大, 直到间隙小到量子隧穿机制开始出现, 间隙中的局域场强度急剧降低^[95-96]。当金属颗粒或金属结构底面为平面时, 它与金属膜形成的耦合结构是一种金属-绝缘体-金属的构型。在这种复合体系中, 会形成一种特殊的表面等离激元腔模式 (或称表面等离激元波导模式, 磁模式)^[24, 93]。如图 5(a) 所示, 在这种金属条纹-金膜耦合的结构中, 可通过条纹的宽度和间隙层 Al_2O_3 来调控表面等离激元共振。由于表面等离激元腔模式的线宽更窄, 局域光的能力比普通的表面等离激元偶极模式更强, 因此能极大地增强光场, 放大材料中固有的非线性响应潜力。在实验测量中, 当间隙足够小时, 与金膜自身相比, THG 增强了近 5 个数量级^[84]。当间隙表面等离激元与强非线性材料结合时, 复合结构在非线性频率转换方面的表现也十分优异。在柔性衬底上制作的由单层 WSe_2 和 20 nm 宽的金沟槽组成的复合结构, 与生长在蓝宝石衬底上的单层 WSe_2 相比, SHG 增强约 7000 倍^[97]。这种图案化的超薄、柔性非线性转换器件易于与其他光学元件集成, 在信息处理方面有很大的应用前景。

表面等离激元和介质材料组成的复合体系可以有效地提高非线性转换效率, 然而很难区分出增强是来源于金属区域还是介电区域。对于这个问题, 即使在两个非常相似的复合纳米天线结构中, 结论也可能是矛盾的^[85, 98]。在金纳米棒二聚体间隙加

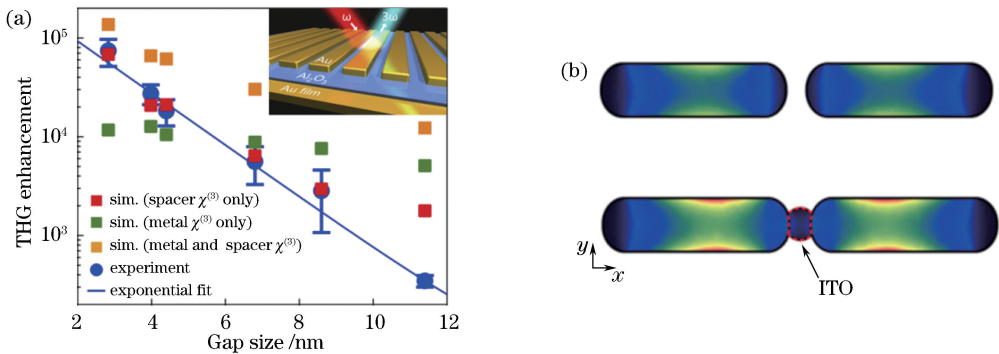


图 5 表面等离激元纳米间隙增强非线性谐波产生。(a) 金条纹-金膜耦合体系中表面等离激元腔模式增强 THG^[84]; (b) ITO 纳米颗粒和金棒二聚体复合体系中的 THG 增强, 增强主要来自于金属区域^[85]

Fig. 5 Nonlinear harmonic generation enhanced by plasmonic nanogap. (a) THG enhanced by plasmonic cavity mode in the gold film coupled gold stripe system^[84]; (b) enhancement of THG in hybrid system composed of single ITO nanoparticle and gold rod dimer, which mainly comes from metal region^[85]

入 ITO 纳米颗粒的结构中,其中一种观点认为,间隙表面等离激元共振引起的巨大电磁场增强使 ITO 纳米颗粒的 THG 信号增强,所以复合体系的非线性信号主要来源于介电区域^[98]。而在图 5(b)所示的另一个工作中表明,THG 增强主要与加入 ITO 纳米颗粒后复合结构的介电环境发生变化有关,纳米天线的线性表面等离激元共振特性随之发生变化,从而改变整体的非线性响应。此时,THG 主要来源于金属纳米棒区域^[85]。

总而言之,表面等离激元复合体系可有效地增强非线性光学响应,但要区分出表面等离激元金属结构和介质材料的实际贡献还十分困难。同时,存在多个非线性信号源时,他们互相之间的非线性吸收和干涉等因素也会影响整个体系总的非线性信号。

3.2 一维复合波导中的非线性效应

亚波长光波导^[99](纳米线)由于其本身的特性,如低光学损耗、高机械强度、高质量的单晶性、低成本、高非线性系数等,广泛应用于纳米线光子器件,包括光电探测器^[100-101]、微腔激光器^[102-104]、太阳能电池和非线性光学转换器^[105]等。纳米线波导的光场约束特性与直径有着密切的关系。当纳米线直径相对较大时,此时的倏逝场,也就是在纳米线波导表面传播的光波能量相对比例较小,大部分的能量被束缚在纳米线内传播;当纳米线波导直径显著变小至模式直径以下时,此时的倏逝场变得更加显著^[5]。这一特征表明介质波导受限于光的衍射极限,并成为实现光学器件小型化和集成化的主要障碍。

表面等离激元波导相对于光波导有着不同的束缚特性^[5, 25]。当波导直径降到非常小的尺寸甚至几个纳米时,表面等离激元依然有很好的束缚特性,能够获得亚波长的局域能力,且不受衍射极限的限制。其唯一的缺点是存在欧姆损耗,导致传播长度大大降低,阻碍了光学器件的集成发展。而复合波导结构的出现,利用介质波导与等离激元波导的双重优势,可以同时实现较强的模式局域和较小的传播损耗^[106]。

相位匹配是波导结构在非线性光学应用的一个极为重要的问题,其决定了非线性光学过程中的效率。以 SHG 为例,相位匹配意味着满足波矢关系 $k(2\omega) = 2k(\omega)$ 或者折射率关系 $n(2\omega) = n(\omega)$ ^[2]。但对于一般光学介质而言,由于色散效应,其折射率很难保持一致,为了实现相位匹配,如图 6(a)所示,人们可以通过运用双折射相位匹配、角相位匹配及准相位匹配等方法来实现。与传统非线性介质所需

的相位失配补偿技术相比,图 6(b)所示为张翔课题组^[107]提出运用零折射率材料消除相位匹配的限制,允许在正向和反向有效地产生非线性光子。他们利用脉冲内四波混频证明了无相位失配的非线性信号产生,观察到一个接近统一的正反向非线性信号发射比。最近,Cai 课题组^[108]在复合等离激元波导中证明了一种反向相位匹配过程,该波导是由双层银膜及间隙中两种介质材料(Si_3N_4 , HfO_2)构成。选择合适厚度及折射率的间隙材料,使得整个波导的有效折射率在基频与倍频处满足 $n(2\omega) = -n(\omega)$,以满足反向相位匹配条件。图 6(c)为反向相位匹配过程,其中 SHG 信号能流方向指向基频光源。这项工作提出了一种全新的非线性光学过程机制,极大地扩大了非线性光-物质相互作用的范围。

复合波导结构可以有效地提升非线性转换效率^[109],对基于表面等离激元的波导结构来说,由于 SPPs 波矢比空气中的光子的波矢大,导致 SHG 产生过程中相位不匹配。因此,同向传播的表面等离激元产生非线性光子过程的非线性转换效率低下^[110-112]。1979 年,沈元壤研究组^[113]首次基于 Kretschmann 结构,证明了相向传播的表面等离激元可以激发出 SHG,并且可以不受相位匹配条件的限制。但在微纳尺度内,打破相位匹配条件的限制依然是一个挑战。最近,徐红星课题组^[114]在复合等离激元一维波导中实现了 SHG 信号的增强。图 7(a)所示为在表面等离激元纳米银线和单层 MoS_2 组成的复合结构中,从银纳米线的一端激发,在银线上激发出表面等离激元,而正向传导的表面等离激元和末端反射回的表面等离激元满足动量守恒的关系,因而可以得到垂直于银线方向的 SHG。单层 MoS_2 提供了非线性极化源,且正好处于 SPPs 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。通过远场傅里叶成像可知,图 7(a)插图所示,产生的 SHG 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大小来调控。

为进一步提高表面等离激元复合波导的非线性转换效率,徐红星课题组^[61]利用半导体(CdSe)纳米线与金膜耦合而成的复合表面等离激元波导来产生高效的 SHG。该研究中选用了本身非线性系数较高的半导体纳米线。同时,复合结构可以将电场局域在间隙层(Al_2O_3)或纳米线中,实现较强的模式局域且较小的传播损耗。这一设计使得波导中的模式与非线性材料(CdSe)之间有着较强的空间重叠,

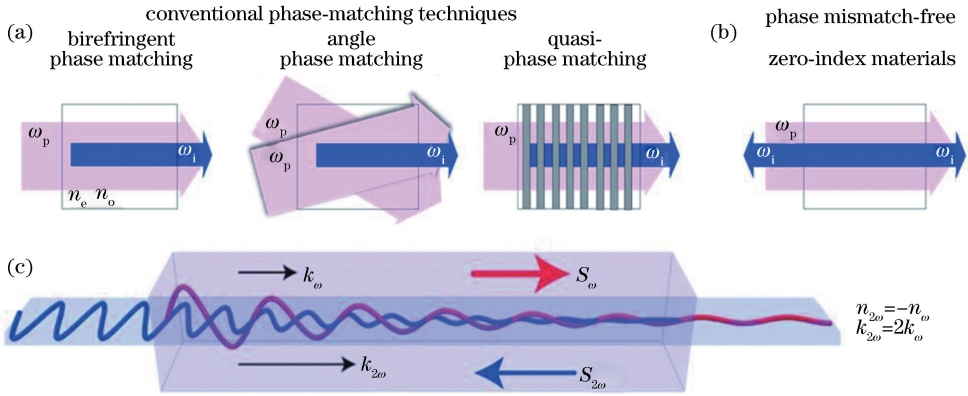


图 6 非线性光学中的相位匹配条件。(a)最广泛使用的相位匹配方法:双折射相位匹配、角相位匹配和准相位匹配。这些方法允许正向或反向补偿,但不能同时补偿;(b)零折射率超材料为非线性传播创造了一个无相位失配的环境,消除了相位匹配的要求^[107];(c)在一个负折射材料中的反向相位匹配过程^[108]。其中 SHG 信号能流(反向)指向基频波源(正向)

Fig. 6 Phase matching conditions in nonlinear optics. (a) Most widely used methods for phase matching: birefringence phase matching, angle phase matching, and quasi-phase matching, which allow compensations either in forward or backward directions but cannot compensate at the same time; (b) phase mismatch-free environment created by zero-refractive-index metamaterial for nonlinear propagation, eliminating requirement for phase matching^[107]; (c) backward phase-matching process in negative-index material^[108], where SHG signal energy flow (reverse) points to fundamental frequency wave source (forward)

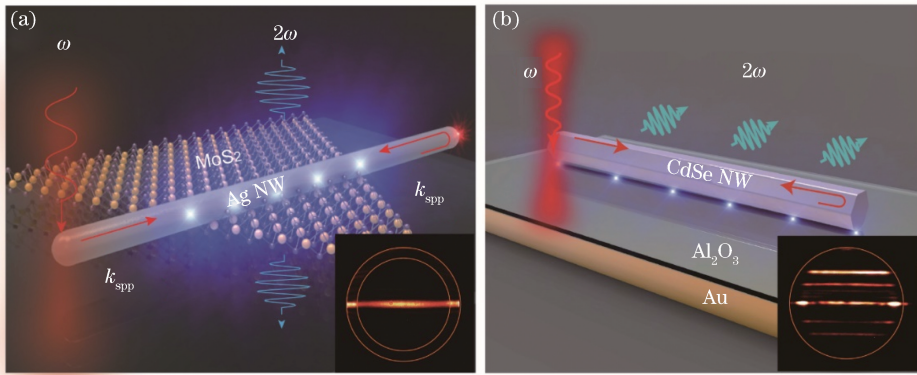


图 7 表面等离子激元复合波导中实现 SHG 增强。(a)从银纳米线-单层 MoS₂ 复合结构中激发 SHG 的示意图^[116], 插图是 SHG 的傅里叶成像图;(b)杂化等离子激元波导中激发有效 SHG 的示意图^[61],插图是 SHG 傅里叶成像图

Fig. 7 Enhancement of SHG in plasmonic hybrid waveguides. (a) Schematic of SHG excited from silver nanowire-monolayer MoS₂ composite structure^[116], where inset is Fourier imaging of SHG; (b) schematic of effective SHG excited from hybrid plasmon waveguides^[61], where inset is Fourier imaging of SHG

促进了高效率的 SHG 产生。另一方面,波导中多个模式相互耦合,沿着波导方向满足动量守恒定律,这些因素均有利于 SHG 的产生。实验中产生高达 $4 \times 10^{-5} \text{ W}^{-1}$ 转换效率的 SHG,比已有报道的纯表面等离子激元结构高出几个数量级。另外,该工作利用傅里叶成像准确辨认了 SHG 过程中具体参与的模式,揭示了模式对称性对 SHG 发射方向的影响。该研究结果有助于实现高效、可调谐的非线性相干光源,为开展集成非线性纳米光子器件提供了新的方案。

表面等离子激元复合波导除了利用相位匹配来增强非线性转换效率之外,还可以通过表面等离子激元

造成的场增强来提升效率。Sederberg 等^[115]最近首次在硅基表面等离子激元波导中实现了高效率的 THG。如图 8(a)所示,该波导结构由一个硅芯层和上面覆盖的一层金膜构成。该波导横截面积只有 $0.4 \mu\text{m}^2$,实现了 2.3×10^{-5} 的转换效率,是目前硅基表面等离子激元结构中报道的 THG 最高效率。该表面等离子激元复合波导转换效率高是由于表面等离子激元模式产生了强的电场局域和较强的光与物质耦合作用,使得在微米尺度上实现了有效的非线性光学混合。相比于纯粹硅波导,该结构可以将光束束缚在较小尺寸,且产生较强的 THG 信号,这也证明模式

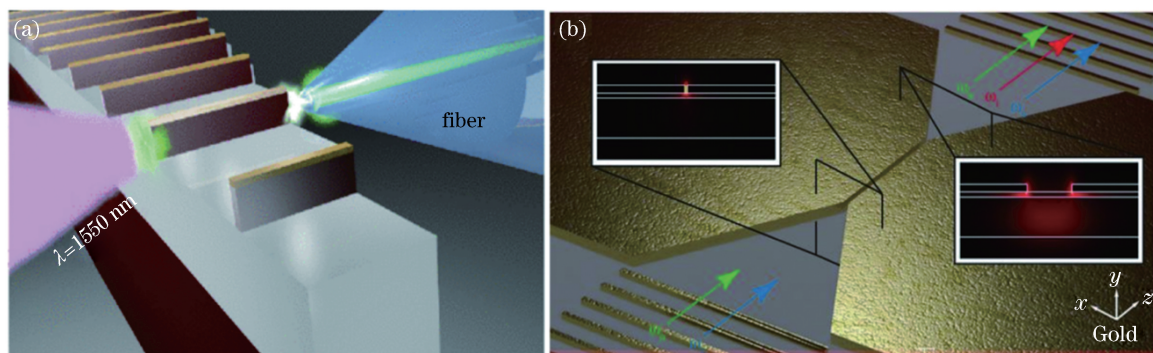


图 8 硅基表面等离激元波导中的 THG 效应。(a)硅基微纳表面等离激元波导中激发有效 THG 的示意图^[115]。入射激光波长为 1550 nm;(b)硅基等离激元复合波导中激发四波混频的示意图^[116]

Fig. 8 THG effect in silicon-based plasmonic waveguides. (a) Schematic of effective THG excited from silicon-based micro-nano plasmonic waveguide^[115] using incident laser wavelength of 1550 nm; (b) schematic of four-wave mixing excited from silicon-based plasmonic hybrid waveguide^[116]

的杂化会带来非线性转换效率的提高。Oulton 课题组^[116]最近利用复合表面等离激元间隙波导实现了高达 $2.5 \times 10^{-4} \text{ W}^{-2}$ 的四波混频转换效率。图 8 (b)所示为该器件用两个光栅结构巧妙地耦合入射和出射光示意图。表面等离激元结构缝隙中填充的非线性有机物与该波导有效地耦合在一起,其较低的折射率又降低了传播损耗,为非线性转换效率的增强提供了保障。缝隙波导通过将光聚焦到很小的尺寸,产生非常强的非线性响应,以至于有效的四波混频信号在波长尺度的距离上累积增强。该器件获得了相对其他硅基波导文献中最高的转换效率,平均功率为 -13.3 dB 。这种硅基表面等离激元复合结构在很大程度上缓解了相位匹配的限制,有利于构建紧凑、宽带的硅光子学集成回路,成为非线性光学中一种强有力的工具。

3.3 石墨烯非线性等离激元

石墨烯是二维蜂巢晶格的单层碳原子结构,具有出众的物理特性和广泛的应用前景,成为了众多领域异常火热的研究材料。石墨烯具有优异的电子和光学特性^[117],其能带在狄拉克点附近呈现独特的线性色散关系,电子具有无质量狄拉克费米子的特性,费米速率高达 10^6 m/s ,光学吸收率仅取决于精细结构常数,约为 2.3%。线性色散关系导致石墨烯具有非简谐的电磁响应,因而具有很强的非线性响应^[118-119],非线性极化率高于其他半导体多个数量级。此外,石墨烯具有的等离激元特性^[120-122]相比贵金属的等离激元,具有更好的局域性和更长的寿命。因此石墨烯等离激元可以极大地增强近场分布,增强光和物质的相互作用。通过化学掺杂和改变栅压,石墨烯的自由载流子浓度灵活可调,从而等

离激元共振频率能够被调节。目前实验上已经实现了中红外到太赫兹的石墨烯等离激元,进一步改变了载流子浓度,可见光到近红外区域的石墨烯等离激元也将实现。最近几年,石墨烯的非线性效应已经引起了人们的广泛关注^[42,123-133],这里综述一些研究工作以揭示石墨烯等离激元增强非线性的机制。

石墨烯是具有中心对称性的材料,在偶极子近似下这种对称性不允许 SHG 产生。当中心对称性被破坏时,石墨烯的二阶非线性才能被激发。不同于其他半导体的抛物线色散关系,石墨烯在狄拉克点附近是线性色散,这会导致石墨烯具有很强的二阶非线性,二阶非线性极化率高于其他半导体 1~2 个数量级^[125]。石墨烯等离激元能够将电磁波局域在 $1/100$ 入射波长的空间尺寸下,对近场具有极大的增强作用,可用来增强 SHG。纳米石墨烯的线性和非线性响应具有极高的灵敏度^[42],可以达到单分子水平,在光学传感器方面拥有巨大的应用潜力。图 9 (a)所示为当一个带电分子或极性分子靠近六边形的纳米石墨烯时,载流子分布的变化情况,当载流子分布变化时,线性响应随之改变。同时石墨烯的反演对称性被破坏,二阶非线性响应发生突变,SHG 随之产生。

由于等离激元的近场增强作用,SHG 的强度在等离激元共振时达到最大。当激发频率和高次谐波的辐射频率与石墨烯等离激元共振频率同时重合时,激发场和辐射场被同时增强。因此,双共振能够显著增强石墨烯的非线性响应^[130]。一维石墨烯光栅由周期性排列的石墨烯纳米带构成,其等离激元共振峰可以通过改变周期和纳米带宽度进行灵活调节。吸收谱和 THG 具有相同的谱线特性,共振峰

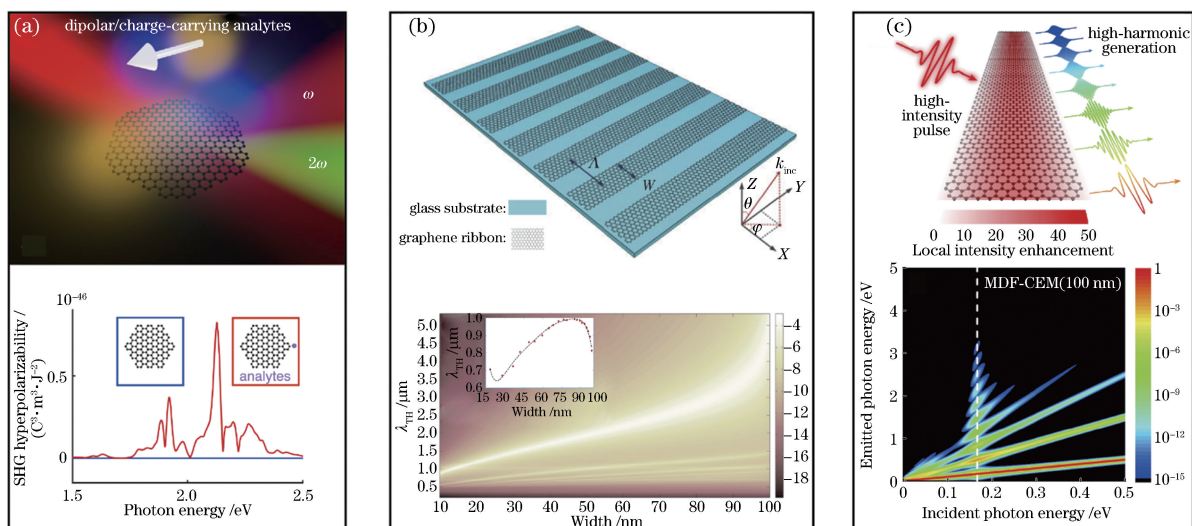


图9 石墨烯中的非线性光学效应。(a)六角形纳米石墨烯传感器,单个带电分子或者极性分子可以改变石墨烯的二阶非线性极化率^[42]; (b)一维石墨烯光栅中,THG辐射谱随石墨烯纳米带宽度的变化。插图显示等离激元基模激发时的THG强度分布在双共振时达到最大值^[130]; (c)石墨烯纳米带产生高次谐波的辐射图^[133]

Fig. 9 Nonlinear optical effects in graphene. (a) Hexagonal nanographene sensor, where single charge-carrying/dipole molecule can alter the SHG hyperpolarizability^[42]; (b) THG radiation spectrum as a function of the width of graphene nanoribbons in one-dimensional graphene gratings, where inset shows intensity distribution of THG under the excitation of fundamental plasmon mode reaches maximum value in case of double resonance^[130]; (c) high-harmonic radiation from graphene nanoribbon^[133]

的强度和谱宽都随着波长的减小逐渐减小。当等离激元共振峰随着石墨烯纳米带宽度的增加逐渐红移时,由于基模和高阶模式红移的速率不同,可能出现THG和高阶模式共振峰重合的情况。因此激发场和辐射场能够被等离激元共振同时增强,此时THG显著增强。THG的辐射强度随石墨烯纳米带宽度的变化如图9(b)所示,等离激元共振激发时,THG强度达到极大值。插图所示为长波长共振激发时的THG强度的变化,双共振时强度达到最大值。

石墨烯在太赫兹区域具有很强的阶非线性极化率,在高强度激光入射时,可以产生高次谐波。当局域等离激元被入射场激发时,近场增强可以进一步提高高次谐波的产生效率^[131-133]。图9(c)所示为不同激发频率时的高次谐波的辐射强度。此外,因为石墨烯具有中心对称性,只有奇次谐波能够被激发。当等离激元共振激发时,局域等离激元极大地增强激发场的近场分布,谐波辐射强度达到最大值,此时更高阶的高次谐波也能够被激发。而掺杂的石墨烯具有长费米波长,结合局域等离激元共振产生的巨大的局域场梯度,奇次谐波和偶次谐波能够被同时激发,并在等离激元共振激发时高阶谐波强度达到最大值。

4 结束语

综述了表面等离激元和非线性光学的基本原理,强调了表面等离激元共振带来的局域电磁场增强对提升非线性转换效率的作用。在基于表面等离激元的复合体系中,电磁场增强和热电子的转移都会增强非线性光学效应,尤其是表面等离激元耦合结构和电介质材料的组合,可以将非线性转换效率提高几个数量级。尽管有大量的理论和实验工作致力于探寻非线性转换效率的原因,但目前对增强机制的解释还存在着争议。相信在不久的将来,将最新实验结果与非线性理论相结合,将有可能得到关于非线性增强机制的完整描述,这一点对设计非线性光电子器件尤为重要。在表面等离激元复合体系中,还有可能出现表面等离激元和激子的强相互作用,在强耦合条件下,复合体系的非线性极化率会显著提高,并为非线性表面等离激元光子学提供了新的研究平台。

在复合非线性波导结构中,相位匹配条件和表面等离激元增强是两个对有效非线性转换十分重要的因素。尤其是相位匹配条件,一般来说在普通的波导结构中很难被满足。准相位匹配、反向相位匹配和光学零折射率超材料是有效的解决方案。此

外,在复合非线性波导结构中,可以利用正向传导和反向传导的 SPPs 实现动量守恒的光学 SHG 过程,打破了相位匹配条件的制约,这为非线性光学元件的设计开辟了一条新的道路,在光信息处理方面有巨大的应用前景。

此外,值得强调的是,二维材料作为一种新兴材料,已经从基础科学和潜在应用上被广泛的研究。在非线性和表面等离子体激元光子学领域,二维材料多以非线性材料的身份出现在复合结构中。本文主要介绍的表面等离子体激元材料也都是基于金、银等贵金属。实际上,二维材料如石墨烯,本身就是一种支持等离子体共振的新材料,其与电磁辐射的强耦合性和独特的电子特性,使其在非线性和频率转换和非线性传感方面有着优异的性能。目前对这方面的研究还处于起步阶段,本文也只是抛砖引玉做了简单的概述。随着研究的深入,基于石墨烯等表面等离子体激元的体系将有更多新的非线性光学特性和应用被发现。

参 考 文 献

- [1] Shen Y R. The principles of nonlinear optics[M]. New York: Wiley-Interscience, 1984: 575.
- [2] Boyd R W. Nonlinear optics [M]. 3rd ed. New York: Academic Press, 2008.
- [3] Kauranen M, Zayats A V. Nonlinear plasmonics [J]. Nature Photonics, 2012, 6(11): 737-748.
- [4] Maier S A. Plasmonics: fundamentals and applications [M]. Berlin: Springer Science & Business Media, 2007.
- [5] Gramotnev D K, Bozhevolnyi S I. Plasmonics beyond the diffraction limit[J]. Nature Photonics, 2010, 4(2): 83-91.
- [6] Atwater H A, Polman A. Plasmonics for improved photovoltaic devices[J]. Nature Materials, 2010, 9(3): 205-213.
- [7] Barnes W L, Dereux A, Ebbesen T W. Surface plasmon subwavelength optics[J]. Nature, 2003, 424(6950): 824-830.
- [8] Schuller J A, Barnard E S, Cai W S, *et al.* Plasmonics for extreme light concentration and manipulation[J]. Nature Materials, 2010, 9(3): 193-204.
- [9] Butet J, Brevet P F, Martin O J F. Optical second harmonic generation in plasmonic nanostructures: from fundamental principles to advanced applications [J]. ACS Nano, 2015, 9(11): 10545-10562.
- [10] Ren M X, Xu J J. Surface plasmon polariton enhanced nonlinearity and applications[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50(8): 080002.
- [11] 任梦昕, 许京军. 表面等离子体激元增强非线性的原理及应用[J]. 激光与光电子学进展, 2013, 50(8): 080002.
- [12] Xu H X, Bjerneld E J, Käll M, *et al.* Spectroscopy of single hemoglobin molecules by surface enhanced Raman scattering [J]. Physical Review Letters, 1999, 83(21): 4357-4360.
- [13] Xu H X, Aizpurua J, Käll M, *et al.* Electromagnetic contributions to single-molecule sensitivity in surface-enhanced Raman scattering[J]. Physical Review E, 2000, 62(3): 4318-4324.
- [14] Anker J N, Hall W P, Lyandres O, *et al.* Biosensing with plasmonic nanosensors[J]. Nature Materials, 2008, 7(6): 442-453.
- [15] Laing S, Jamieson L E, Faulds K, *et al.* Surface-enhanced Raman spectroscopy for *in vivo* biosensing [J]. Nature Reviews Chemistry, 2017, 1(8): 0060.
- [16] Chen W, Hu H T, Jiang W, *et al.* Ultrasensitive nanosensors based on localized surface plasmon resonances: from theory to applications[J]. Chinese Physics B, 2018, 27(10): 107403.
- [17] Pillai S, Catchpole K R, Trupke T, *et al.* Surface plasmon enhanced silicon solar cells[J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101(9): 093105.
- [18] Baffou G, Quidant R. Nanoplasmonics for chemistry[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(11): 3898-3907.
- [19] Hou W B, Cronin S B. A review of surface plasmon resonance-enhanced photocatalysis [J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(13): 1612-1619.
- [20] Liu Z W, Hou W B, Pavaskar P, *et al.* Plasmon resonant enhancement of photocatalytic water splitting under visible illumination [J]. Nano Letters, 2011, 11(3): 1111-1116.
- [21] Sun M T, Xu H X. A novel application of plasmonics: plasmon-driven surface-catalyzed reactions[J]. Small, 2012, 8(18): 2777-2786.
- [22] Ding S Y, Yi J, Li J F, *et al.* Nanostructure-based plasmon-enhanced Raman spectroscopy for surface analysis of materials[J]. Nature Reviews Materials, 2016, 1(6): 16021.
- [23] Hartmann N, Piatkowski D, Ciesielski R, *et al.* Radiation channels close to a plasmonic nanowire visualized by back focal plane imaging [J]. ACS Nano, 2013, 7(11): 10257-10262.

- [23] Akselrod G M, Argyropoulos C, Hoang T B, *et al.* Probing the mechanisms of large Purcell enhancement in plasmonic nanoantennas[J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(11): 835-840.
- [24] Akselrod G M, Ming T, Argyropoulos C, *et al.* Leveraging nanocavity harmonics for control of optical processes in 2D semiconductors [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(5): 3578-3584.
- [25] Wei H, Pan D, Zhang S P, *et al.* Plasmon waveguiding in nanowires [J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(6): 2882-2926.
- [26] Fang Y R, Sun M T. Nanoplasmonic waveguides: towards applications in integrated nanophotonic circuits[J]. *Light: Science & Applications*, 2015, 4(6): e294.
- [27] Pyayt A L, Wiley B, Xia Y N, *et al.* Integration of photonic and silver nanowire plasmonic waveguides [J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(11): 660-665.
- [28] Liu Y M, Palomba S, Park Y, *et al.* Compact magnetic antennas for directional excitation of surface plasmons[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(9): 4853-4858.
- [29] Wei H, Wang Z X, Tian X R, *et al.* Cascaded logic gates in nanophotonic plasmon networks[J]. *Nature Communications*, 2011, 2: 387.
- [30] Mühlischlegel P, Eisler H J, Martin O J F, *et al.* Resonant optical antennas [J]. *Science*, 2005, 308(5728): 1607-1609.
- [31] Celebrano M, Wu X F, Baselli M, *et al.* Mode matching in multiresonant plasmonic nanoantennas for enhanced second harmonic generation [J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(5): 412-417.
- [32] Cai W, Vasudev A P, Brongersma M L. Electrically controlled nonlinear generation of light with plasmonics [J]. *Science*, 2011, 333(6050): 1720-1723.
- [33] Zayats A V, Smolyaninov I I, Maradudin A A. Nano-optics of surface plasmon polaritons [J]. *Physics Reports*, 2005, 408(3/4): 131-314.
- [34] Maiman T H. Stimulated optical radiation in ruby [J]. *Nature*, 1960, 187(4736): 493-494.
- [35] Franken P A, Hill A E, Peters C W, *et al.* Generation of optical harmonics [J]. *Physical Review Letters*, 1961, 7(4): 118-119.
- [36] Shen Y R. 50 years of nonlinear optics[J]. *Physics*, 2012, 41(2): 71-81.
- 沈元壤. 非线性光学五十年 [J]. *物理*, 2012, 41(2): 71-81.
- [37] Wurtz G A, Pollard R, Zayats A V. Optical bistability in nonlinear surface-plasmon polaritonic crystals[J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97(5): 057402.
- [38] Wurtz G A, Zayats A V. Nonlinear surface plasmon polaritonic crystals [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2008, 2(3): 125-135.
- [39] Pu Y, Grange R, Hsieh C L, *et al.* Nonlinear optical properties of core-shell nanocavities for enhanced second-harmonic generation [J]. *Physical Review Letters*, 2010, 104(20): 207402.
- [40] Park I Y, Kim S, Choi J, *et al.* Plasmonic generation of ultrashort extreme-ultraviolet light pulses[J]. *Nature Photonics*, 2011, 5(11): 677-681.
- [41] Mesch M, Metzger B, Hentschel M, *et al.* Nonlinear plasmonic sensing [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(5): 3155-3159.
- [42] Yu R W, Cox J D, de Abajo F J G. Nonlinear plasmonic sensing with nanographene [J]. *Physical Review Letters*, 2016, 117(12): 123904.
- [43] Butet J, Russier-Antoine I, Jonin C, *et al.* Sensing with multipolar second harmonic generation from spherical metallic nanoparticles [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(3): 1697-1701.
- [44] Butet J, Thyagarajan K, Martin O J F. Ultrasensitive optical shape characterization of gold nanoantennas using second harmonic generation[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(4): 1787-1792.
- [45] Thyagarajan K, Rivier S, Lovera A, *et al.* Enhanced second-harmonic generation from double resonant plasmonic antennae [J]. *Optics Express*, 2012, 20(12): 12860-12865.
- [46] Wang B L, Wang R, Liu R J, *et al.* Origin of shape resonance in second-harmonic generation from metallic nanohole arrays [J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 2358.
- [47] Aouani H, Navarro-Cia M, Rahmani M, *et al.* Multiresonant broadband optical antennas as efficient tunable nanosources of second harmonic light [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(9): 4997-5002.
- [48] Zhang S, Li G C, Chen Y Q, *et al.* Pronounced Fano resonance in single gold split nanodisks with 15 nm split gaps for intensive second harmonic generation[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(12): 11105-11114.
- [49] Liu S D, Leong E S P, Li G C, *et al.* Polarization-

- independent multiple Fano resonances in plasmonic nonamers for multimode-matching enhanced multiband second-harmonic generation [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(1): 1442-1453.
- [50] Bachelier G, Butet J, Russier-Antoine I, *et al.* Origin of optical second-harmonic generation in spherical gold nanoparticles: local surface and nonlocal bulk contributions[J]. *Physical Review B*, 2010, 82(23): 235403.
- [51] Butet J, Duboisset J, Bachelier G, *et al.* Optical second harmonic generation of single metallic nanoparticles embedded in a homogeneous medium [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(5): 1717-1721.
- [52] Czaplicki R, Zdanowicz M, Koskinen K, *et al.* Dipole limit in second-harmonic generation from arrays of gold nanoparticles [J]. *Optics Express*, 2011, 19(27): 26866-26871.
- [53] Valev V K, Smisdom N, Silhanek A V, *et al.* Plasmonic ratchet wheels: switching circular dichroism by arranging chiral nanostructures [J]. *Nano Letters*, 2009, 9(11): 3945-3948.
- [54] Linden S, Niesler F B P, Förstner J, *et al.* Collective effects in second-harmonic generation from split-ring-resonator arrays [J]. *Physical Review Letters*, 2012, 109(1): 015502.
- [55] Zhang Y, Grady N K, Ayala-Orozco C, *et al.* Three-dimensional nanostructures as highly efficient generators of second harmonic light [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(12): 5519-5523.
- [56] Min C J, Wang P, Chen C C, *et al.* All-optical switching in subwavelength metallic grating structure containing nonlinear optical materials[J]. *Optics Letters*, 2008, 33(8): 869-871.
- [57] Min C J, Wang P, Jiao X J, *et al.* Beam manipulating by metallic nano-optic lens containing nonlinear media[J]. *Optics Express*, 2007, 15(15): 9541-9546.
- [58] Shi J W, Liang W Y, Raja S S, *et al.* Plasmonic enhancement and manipulation of optical nonlinearity in monolayer tungsten disulfide [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2018, 12(10): 1800188.
- [59] Shen Q X, Hoang T B, Yang G C, *et al.* Probing the origin of highly-efficient third-harmonic generation in plasmonic nanogaps [J]. *Optics Express*, 2018, 26(16): 20718-20725.
- [60] Chen J W, Wang K, Long H, *et al.* Tungsten disulfide-gold nanohole hybrid metasurfaces for nonlinear metalenses in the visible region[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(2): 1344-1350.
- [61] Shi J J, Li Y, Kang M, *et al.* Efficient second harmonic generation in a hybrid plasmonic waveguide by mode interactions[J]. *Nano Letters*, 2019, 19(6): 3838-3845.
- [62] Guo T J, Jin B Y, Argyropoulos C. Hybrid graphene-plasmonic gratings to achieve enhanced nonlinear effects at terahertz frequencies [J]. *Physical Review Applied*, 2019, 11(2): 024050.
- [63] Wen X L, Xu W G, Zhao W J, *et al.* Plasmonic hot carriers-controlled second harmonic generation in WSe₂ bilayers [J]. *Nano Letters*, 2018, 18(3): 1686-1692.
- [64] 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 [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(1): 124-131.
- [65] Liu X F, Zhang Q, Chong W K, *et al.* Cooperative enhancement of second-harmonic generation from a single CdS nanobelt-hybrid plasmonic structure[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(5): 5018-5026.
- [66] Ren M L, Liu W J, Aspetti C O, *et al.* Enhanced second-harmonic generation from metal-integrated semiconductor nanowires via highly confined whispering gallery modes [J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 5432.
- [67] Li Y L, Rao Y, Mak K F, *et al.* Probing symmetry properties of few-layer MoS₂ and h-BN by optical second-harmonic generation [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(7): 3329-3333.
- [68] Malard L M, Alencar T V, Barboza A P M, *et al.* Observation of intense second harmonic generation from MoS₂ atomic crystals[J]. *Physical Review B*, 2013, 87(20): 201401.
- [69] Kumar N, Najmaei S, Cui Q N, *et al.* Second harmonic microscopy of monolayer MoS₂ [J]. *Physical Review B*, 2013, 87(16): 161403.
- [70] Mukherjee S, Libisch F, Large N, *et al.* Hot electrons do the impossible: plasmon-induced dissociation of H₂ on Au[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(1): 240-247.
- [71] Zhang C, Zhao H Q, Zhou L N, *et al.* Al-Pd nanodisk heterodimers as antenna-reactor photocatalysts[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(10): 6677-6682.
- [72] Baumberg J J, Lagoudakis P G. Parametric

- amplification and polariton liquids in semiconductor microcavities[J]. *Physica Status Solidi (b)*, 2005, 242(11): 2210-2223.
- [73] Savvidis P G, Ciuti C, Baumberg J J, *et al.* Off-branch polaritons and multiple scattering in semiconductor microcavities[J]. *Physical Review B*, 2001, 64(7): 075311.
- [74] Wouters M, Carusotto I. Parametric oscillation threshold of semiconductor microcavities in the strong coupling regime [J]. *Physical Review B*, 2007, 75(7): 075332.
- [75] Saba M, Ciuti C, Bloch J, *et al.* High-temperature ultrafast polariton parametric amplification in semiconductor microcavities[J]. *Nature*, 2001, 414 (6865): 731-735.
- [76] Sich M, Krizhanovskii D N, Skolnick M S, *et al.* Observation of bright polariton solitons in a semiconductor microcavity [J]. *Nature Photonics*, 2012, 6(1): 50-55.
- [77] Sanvitto D, Marchetti F M, Szymańska M H, *et al.* Persistent currents and quantized vortices in a polariton superfluid [J]. *Nature Physics*, 2010, 6 (7): 527-533.
- [78] Baas A, Karr J P, Eleuch H, *et al.* Optical bistability in semiconductor microcavities [J]. *Physical Review A*, 2004, 69(2): 023809.
- [79] Baas A, Karr J P, Romanelli M, *et al.* Optical bistability in semiconductor microcavities in the nondegenerate parametric oscillation regime: analogy with the optical parametric oscillator [J]. *Physical Review B*, 2004, 70(16): 161307.
- [80] Karr J P, Baas A, Houdré R, *et al.* Publisher's note: squeezing in semiconductor microcavities in the strong-coupling regime [Phys. Rev. A 69, 031802 (2004)] [J]. *Physical Review A*, 2004, 69 (6): 069901.
- [81] Chervy T, Xu J L, Duan Y L, *et al.* High-efficiency second-harmonic generation from hybrid light-matter states [J]. *Nano Letters*, 2016, 16 (12): 7352-7356.
- [82] Pimenta A C S, Faria L C, González J C, *et al.* Nonlinear optical effects with polariton lasers in a GaAs microcavity [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(30): 17501-17506.
- [83] Barachati F, Simon J, Getmanenko Y A, *et al.* Tunable third-harmonic generation from polaritons in the ultrastrong coupling regime [J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(1): 119-125.
- [84] Lassiter J B, Chen X S, Liu X J, *et al.* Third-harmonic generation enhancement by film-coupled plasmonic stripe resonators [J]. *ACS Photonics*, 2014, 1(11): 1212-1217.
- [85] Metzger B, Hentschel M, Schumacher T, *et al.* Doubling the efficiency of third harmonic generation by positioning ITO nanocrystals into the hot-spot of plasmonic gap-antennas [J]. *Nano Letters*, 2014, 14 (5): 2867-2872.
- [86] Halas N J, Lal S, Chang W S, *et al.* Plasmons in strongly coupled metallic nanostructures [J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(6): 3913-3961.
- [87] Baumberg J J, Aizpurua J, Mikkelsen M H, *et al.* Extreme nanophotonics from ultrathin metallic gaps [J]. *Nature Materials*, 2019, 18(7): 668-678.
- [88] Chikkaraddy R, de Nijs B, Benz F, *et al.* Single-molecule strong coupling at room temperature in plasmonic nanocavities [J]. *Nature*, 2016, 535 (7610): 127-130.
- [89] Tserkezis C, Esteban R, Sigle D O, *et al.* Hybridization of plasmonic antenna and cavity modes: extreme optics of nanoparticle-on-mirror nanogaps [J]. *Physical Review A*, 2015, 92(5): 053811.
- [90] Chen W, Zhang S P, Kang M, *et al.* Probing the limits of plasmonic enhancement using a two-dimensional atomic crystal probe [J]. *Light: Science & Applications*, 2018, 7: 56.
- [91] Chen W, Zhang S P, Deng Q, *et al.* Probing of sub-picometer vertical differential resolutions using cavity plasmons [J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 801.
- [92] Ciraci C, Hill R T, Mock J J, *et al.* Probing the ultimate limits of plasmonic enhancement [J]. *Science*, 2012, 337(6098): 1072-1074.
- [93] Lassiter J B, McGuire F, Mock J J, *et al.* Plasmonic waveguide modes of film-coupled metallic nanocubes [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(12): 5866-5872.
- [94] Shen S X, Meng L Y, Zhang Y J, *et al.* Plasmon-enhanced second-harmonic generation nanorulers with ultrahigh sensitivities [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(10): 6716-6721.
- [95] Hajisalem G, Nezami M S, Gordon R. Probing the quantum tunneling limit of plasmonic enhancement by third harmonic generation [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(11): 6651-6654.
- [96] Marinica D C, Kazansky A K, Nordlander P, *et al.*

- Quantum plasmonics: nonlinear effects in the field enhancement of a plasmonic nanoparticle dimer[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(3): 1333-1339.
- [97] Wang Z, Dong Z G, Zhu H, *et al.* Selectively plasmon-enhanced second-harmonic generation from monolayer tungsten diselenide on flexible substrates [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(2): 1859-1867.
- [98] Aouani H, Rahmani M, Navarro-Cia M, *et al.* Third-harmonic-upconversion enhancement from a single semiconductor nanoparticle coupled to a plasmonic antenna [J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(4): 290-294.
- [99] Yan R X, Gargas D, Yang P D. Nanowire photonics[J]. *Nature Photonics*, 2009, 3(10): 569-576.
- [100] Wang J F, Gudiksen M S, Duan X F, *et al.* Highly polarized photoluminescence and photodetection from single indium phosphide nanowires [J]. *Science*, 2001, 293(5534): 1455-1457.
- [101] Hayden O, Agarwal R, Lieber C M. Nanoscale avalanche photodiodes for highly sensitive and spatially resolved photon detection [J]. *Nature Materials*, 2006, 5(5): 352-356.
- [102] Law M, Sirbully D J, Johnson J C, *et al.* Nanoribbon waveguides for subwavelength photonics integration[J]. *Science*, 2004, 305(5688): 1269-1273.
- [103] Duan X F, Huang Y, Agarwal R, *et al.* Single-nanowire electrically driven lasers [J]. *Nature*, 2003, 421(6920): 241-245.
- [104] Johnson J C, Choi H J, Knutsen K P, *et al.* Single gallium nitride nanowire lasers [J]. *Nature Materials*, 2002, 1(2): 106-110.
- [105] Moss D J, Morandotti R, Gaeta A L, *et al.* New CMOS-compatible platforms based on silicon nitride and Hydex for nonlinear optics [J]. *Nature Photonics*, 2013, 7(8): 597-607.
- [106] Oulton R F, Sorger V J, Genov D A, *et al.* A hybrid plasmonic waveguide for subwavelength confinement and long-range propagation[J]. *Nature Photonics*, 2008, 2(8): 496-500.
- [107] Suchowski H, O'Brien K, Wong Z J, *et al.* Phase mismatch-free nonlinear propagation in optical zero-index materials [J]. *Science*, 2013, 342(6163): 1223-1226.
- [108] Lan S F, Kang L, Schoen D T, *et al.* Backward phase-matching for nonlinear optical generation in negative-index materials [J]. *Nature Materials*, 2015, 14(8): 807-811.
- [109] Yin H Z. Surface plasmonic for nonlinear optical conversion[D]. Beijing: Beijing University of Posts and Telecommunications, 2014.
尹昊智. 基于表面等离子体效应的非线性光学转换[D]. 北京: 北京邮电大学, 2014.
- [110] Viarbitskaya S, Demichel O, Cluzel B, *et al.* Delocalization of nonlinear optical responses in plasmonic nanoantennas [J]. *Physical Review Letters*, 2015, 115(19): 197401.
- [111] Grosse N B, Heckmann J, Woggon U. Nonlinear plasmon-photon interaction resolved by *k*-space spectroscopy[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108(13): 136802.
- [112] de Hoogh A, Opheij A, Wulf M, *et al.* Harmonics generation by surface plasmon polaritons on single nanowires[J]. *ACS Photonics*, 2016, 3(8): 1446-1452.
- [113] Chen C K, de Castro A R B, Shen Y R. Coherent second-harmonic generation by counterpropagating surface plasmons[J]. *Optics Letters*, 1979, 4(12): 393-394.
- [114] Li Y, Kang M, Shi J J, *et al.* Transversely divergent second harmonic generation by surface plasmon polaritons on single metallic nanowires[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(12): 7803-7808.
- [115] Sederberg S, Elezzabi A Y. Coherent visible-light-generation enhancement in silicon-based nanoplasmonic waveguides via third-harmonic conversion[J]. *Physical Review Letters*, 2015, 114(22): 227401.
- [116] Nielsen M P, Shi X Y, Dichtl P, *et al.* Giant nonlinear response at a plasmonic nanofocus drives efficient four-wave mixing[J]. *Science*, 2017, 358(6367): 1179-1181.
- [117] Bonaccorso F, Sun Z, Hasan T, *et al.* Graphene photonics and optoelectronics [J]. *Nature Photonics*, 2010, 4(9): 611-622.
- [118] Mikhailov S A. Non-linear electromagnetic response of graphene[J]. *Europhysics Letters (EPL)*, 2007, 79(2): 27002.
- [119] Ishikawa K L. Nonlinear optical response of graphene in time domain[J]. *Physical Review B*, 2010, 82(20): 201402.
- [120] Grigorenko A N, Polini M, Novoselov K S. Graphene plasmonics[J]. *Nature Photonics*, 2012, 6(11): 749-758.
- [121] de Abajo F J G. Graphene plasmonics: challenges

- and opportunities[J]. ACS Photonics, 2014, 1(3): 135-152.
- [122] Low T, Avouris P. Graphene plasmonics for terahertz to mid-infrared applications [J]. ACS Nano, 2014, 8(2): 1086-1101.
- [123] Hendry E, Hale P J, Moger J, *et al.* Coherent nonlinear optical response of graphene[J]. Physical Review Letters, 2010, 105(9): 097401.
- [124] Gullans M, Chang D E, Koppens F H L, *et al.* Single-photon nonlinear optics with graphene plasmons[J]. Physical Review Letters, 2013, 111(24): 247401.
- [125] Mikhailov S A. Theory of the giant plasmon-enhanced second-harmonic generation in graphene and semiconductor two-dimensional electron systems [J]. Physical Review B, 2011, 84(4): 045432.
- [126] Smirnova D A, Shadrivov I V, Miroshnichenko A E, *et al.* Second-harmonic generation by a graphene nanoparticle[J]. Physical Review B, 2014, 90(3): 035412.
- [127] Manzoni M T, Silveiro I, de Abajo F J G, *et al.* Second-order quantum nonlinear optical processes in single graphene nanostructures and arrays[J]. New Journal of Physics, 2015, 17(8): 083031.
- [128] Weismann M, Panoiu N C. Theoretical and computational analysis of second- and third-harmonic generation in periodically patterned graphene and transition-metal dichalcogenide monolayers[J]. Physical Review B, 2016, 94(3): 035435.
- [129] Hong S Y, Dadap J I, Petrone N, *et al.* Optical third-harmonic generation in graphene[J]. Physical Review X, 2013, 3(2): 021014.
- [130] You J W, You J, Weismann M, *et al.* Double-resonant enhancement of third-harmonic generation in graphene nanostructures [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2017, 375(2090): 20160313.
- [131] Cox J D, de Abajo F J G. Electrically tunable nonlinear plasmonics in graphene nanoislands [J]. Nature Communications, 2014, 5: 5725.
- [132] Cox J D, de Abajo F J G. Plasmon-enhanced nonlinear wave mixing in nanostructured graphene [J]. ACS Photonics, 2015, 2(2): 306-312.
- [133] Cox J D, Marini A, de Abajo F J G. Plasmon-assisted high-harmonic generation in graphene [J]. Nature Communications, 2017, 8: 14380.