

引用格式: ZHANG Yi, FU Hanyu, LIANG Jie, et al. Alkali Metals for Plasmonics: Research Progresses from Foundations to Applications (Invited)[J]. Acta Photonica Sinica, 2022, 51(5):0551309

张毅, 傅涵垵, 梁洁, 等. 碱金属等离激元研究进展: 从基础到应用(特邀)[J]. 光子学报, 2022, 51(5):0551309

碱金属等离激元研究进展: 从基础到应用(特邀)

张毅^{1,2}, 傅涵垵¹, 梁洁¹, 朱嘉¹, 周林¹

(1 南京大学 现代工程与应用科学学院、光热调控研究中心, 南京 210093)

(2 浙江工商大学 信息与电子工程学院(萨塞克斯人工智能学院), 杭州 310018)

摘要: 金属表面等离激元是光与金属表面自由电子集体振荡耦合形成的一种表面电磁模式, 具有突破衍射极限的光传输能力和纳米尺度的电磁能量局域效应。然而, 亚波长、高局域的金属表面等离激元也同时呈现出能量损耗较高的特性, 这使得等离激元光子器件的实用化仍然面临严峻挑战。碱金属作为等离激元领域的新材料, 具有众多优异的性质, 使之成为突破贵金属(金和银)光频损耗极限可能的材料体系之一。总结了金属表面等离激元的基本光学性质及其研究进展, 在当前等离激元损耗研究的基础上, 重点归纳了碱金属等离激元损耗的理论分析方法, 并分析了碱金属等离激元的实验进展与当前需要解决的问题, 为碱金属等离激元学的进一步发展提供了思路。

关键词: 碱金属; 等离激元; 损耗; 纳米激光器; 旋涂法

中图分类号: O43

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20225105.0551309

0 引言

金属是一种区别于电介质的固体光学材料, 其内部存在的大量自由电子主导了光与金属的相互作用, 并对金属的光学性质产生重要影响。早在 1902 年, WOOD R W 就发现 TM 偏振的电磁波照射金属反射光栅表面时会出现异常吸收的现象^[1], 随着 1998 年 EBBESEN T W 等在亚波长穿孔金属膜中报道了增强光学透射效应, 金属表面等离激元的研究再次兴起^[2], 并逐渐发展为一个光学分支学科——表面等离激元光子学(Plasmonics)^[3]。金属表面等离激元是光与金属表面自由电子集体振荡发生强烈耦合形成的一种表面电磁模式, 在集成光子学^[4-7]等领域表现出潜在的应用前景。然而由于金属极强的电磁能量局域往往伴随着显著的焦耳热效应和本征损耗, 金属表面等离激元光子器件的实用化过程面临严峻挑战^[8]。近年来, 南京大学光热调控研究中心与合作者重新研究了碱金属等离激元体系, 取得了一些有意义的突破^[9-10]。基于研究团队既有研究进展, 本文将聚焦金属等离激元光频损耗, 回顾并总结其基本的光学性质与理论和实验研究方法, 以及碱金属等离激元研究目前存在的困难和未来可能的发展方向。

1 碱金属的光学性质

金属体内拥有阿伏伽德罗常数量级的传导电子, 金属中长程库伦力和电子惯性的相互作用使得金属体内和表面可对应建立起电子气相对于正电背景集体振荡的体相元激发(体等离激元, Bulk plasmon)和表面元激发(表面等离激元, Surface plasmon)。由于电子密度极高, 金属等离激元的本征振荡频率 ω_p 有些可以达到 10 eV 量级^[11]。根据界面构型的不同, 光与金属表面元激发的耦合互作用表现为两种光学共振模式, 一类是受限金属纳米结构(如金属颗粒等)中的局域表面等离激元共振(Local Surface Plasmon Resonance, LSPR), 另一类是连续金属介质界面上的传播型表面等离极化激元(Surface Plasmon Polariton, SPP)。碱金

基金项目: 国家重点研发计划(Nos. 2021YFA1400700, 2017YFA0205700), 国家自然科学基金优秀青年科学基金(No. 12012243)

第一作者: 张毅(1978—), 男, 讲师, 博士, 主要研究方向为纳米光子学、量子光学及凝聚态理论。Email: sdzhang@zjgsu.edu.cn

通讯作者: 周林(1981—), 女, 副教授, 博士, 主要研究方向为等离激元光子学和热超构材料。Email: linzhou@nju.edu.cn

收稿日期: 2022-03-03; 录用日期: 2022-05-09

<http://www.photon.ac.cn>

属作为其原子仅有一个价电子的简单金属,在光学性质上,既具有与其他金属相同的共性,又具有定量上不同的特性。

1.1 碱金属表面等离子激元的色散特性

1900年,DRUDE P就推导出了自由电子气近似下金属的介电函数方程^[12]

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} \quad (1)$$

式中, $\gamma = 1/\tau_p$ 为电子的特征碰撞频率, τ_p 表示传导电子的弛豫时间,反映了金属的本征损耗。金属这种独特的介电响应使得金属表现出与一般介电材料完全不同的色散特性。对于碱金属而言,Drude的介电函数模型对近红外波段(包含红外通讯窗口)是适用的。考虑半无限大金属-介质界面的电磁波传播行为(图1(a)),其典型的耦合电磁模(表面等离子极化激元)的色散曲线如图1(b)下支,其色散方程为 $k = k_0\sqrt{\epsilon_d\epsilon_m/(\epsilon_d + \epsilon_m)}$ 。只有当 $\omega > \omega_p$,光电磁波才会与体等离子激元耦合形成金属体内的等离极化激元(Bulk Plasmon Polaritons, BPP)传播模式(图1(b)上支)。其中 ϵ_d 为介质的介电函数, ϵ_m 为金属的介电函数,如图1(a)中SPP所示。

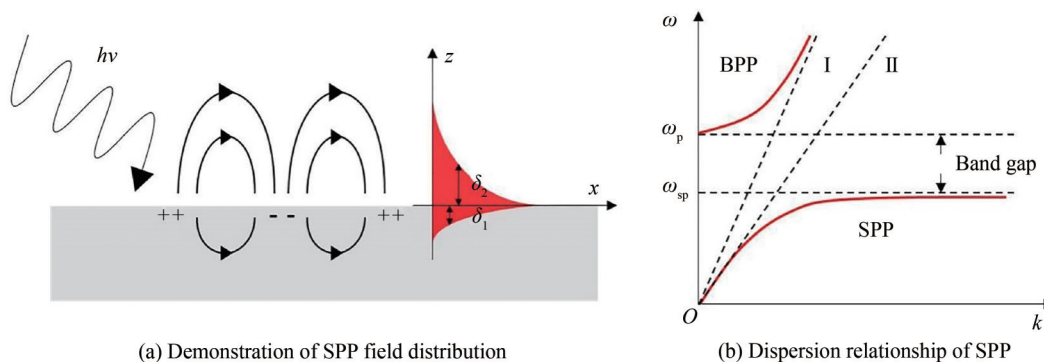


图1 表面等离极化激元的光学性质
Fig.1 Optical properties of surface plasmonic polaritons

表面等离极化激元(SPP)的色散曲线如图1(b)下支所示。从图中可知,在相同能量下,与自由空间传播的电磁波相比SPP模式的波矢更大,因此其模体积更小,可将电磁能量局限在金属表面附近小于波长的特征尺寸范围内^[13]。类似地,对于LSPR模式,由于金属纳米颗粒内电子发生共振,电磁能量也主要集中于金属纳米颗粒附近。这种高能量局域意味着界面对光场调控的能力大大增强,而其纳米尺度又意味着相应元器件的尺寸可大大缩小甚至突破衍射极限,这构成了集成光子学和超分辨成像的物理基础。

1.2 碱金属表面等离子激元的损耗特性

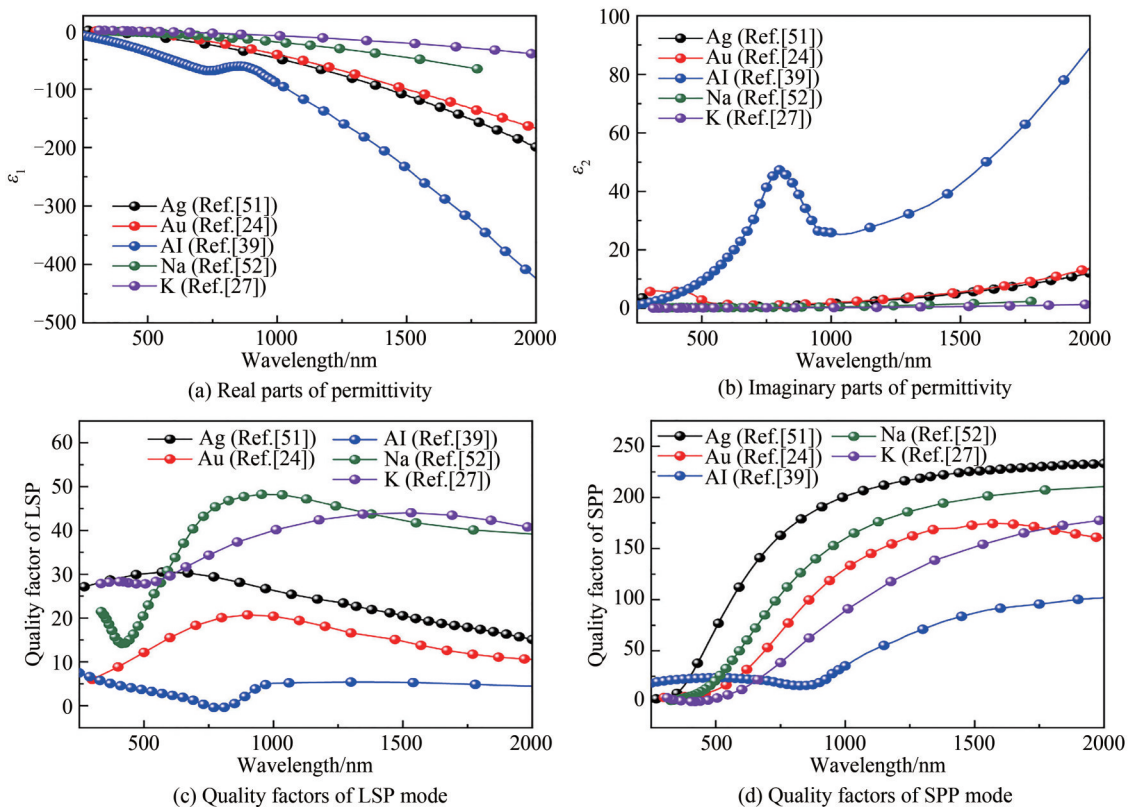
金属独特的介电响应(高的体等离激元频率,负的介电函数)使得金属表面等离激元在光频段具有天然的小尺寸的特性。然而,金属表面附近的大量传导电子不可避免地会与杂质(缺陷)、电子、声子甚至其他准粒子发生碰撞,再加上由于结构或器件边界的几何形状^[14]等因素的影响,金属当中存在本征或非本征的欧姆损耗和焦耳热效应^[15]。因此,有必要依据等离激元的有限寿命建立对于等离激元器件的评价标准(Figure of Merit, FoM)。对基于LSPR的光子器件,若只考虑金属的本征损耗,其FoM可以用器件的品质因子表示^[16]为

$$Q_{LSP} = \frac{\omega \frac{d\epsilon'_m}{d\omega}}{2\epsilon''_m} \quad (2)$$

式中, ϵ'_m 为金属介电函数的实部, ϵ''_m 为虚部。而对基于SPP的光子器件,其电磁波的传播长度(Propagation length)与损耗直接相关,损耗越大,传播长度越短。另一方面,SPP模式中的电磁场同时存在于界面两侧的介质中与金属中,不同介质中的电磁场穿透深度差别较大。介质中的电磁场趋肤深度越小,意味着光场的局域能力越强,越容易实现更强的光与物质耦合。因此,可以用传播长度与介质中趋肤深度的比值来作为SPP传播型器件的品质因子,即

$$Q_{SPP} = \frac{L}{\delta} = \frac{\epsilon_1^2}{\epsilon_1''} \left[\frac{\epsilon_1' + \epsilon_2}{\epsilon_1' \epsilon_2} \right]^3 \left[\frac{\epsilon_2^2}{\epsilon_2 - \epsilon_1'} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

从目前的研究数据中(如图2)可知,实验中常用的等离激元材料(Au、Ag、Al)与碱金属具有不同的光频介电响应。从图2(a)、(b)中可见,碱金属介电函数的实部与其他几种金属相比绝对值更小($K < Na < Ag < Au < Al$),这意味着碱金属具有更好的场局域能力,即模场在介质中的趋肤深度较小;同时,碱金属介电函数的虚部更小($K < Na < Ag < Au < Al$),这意味着碱金属具有更低的本征光频损耗。图2(c)、(d)中进一步计算了几种金属的等离激元的品质因子,可以看到,对于LSP模式而言,在近红外波段,碱金属的品质因子较高;而对于SPP模式而言,碱金属与贵金属表现接近($Ag > Na > Au > K$)。造成碱金属的SPP模式表现一般的原因有两个:一是碱金属介电函数的实部绝对值较小,而由式(6)可知这对于传播型器件是不利的;二是传统真空镀膜法制备过程中存在氧化,导致历史文献中得到的碱金属介电函数虚部偏大。由文献^[11]可知,当使用旋涂法代替真空镀膜时,金属Na的SPP器件表现与Ag相当。

图2 不同金属的基本光学性质^[24,27,39,51-52]Fig.2 Basic optical properties of different metals^[24,27,39,51-52]

2 金属等离激元光频损耗研究现状及理论描述

随着材料微纳加工与表征能力的提高,表面等离激元学展现出了广阔的应用前景,如微纳光场调控^[17]及光传感、光通讯等领域。然而,目前实现较成熟应用的技术手段主要局限于光谱测量领域的表面增强拉曼光谱(Surface-enhanced Raman Spectroscopy, SERS)^[18],原因在于其测量过程的时间极短,金属损耗效应并不重要。拉曼光谱的信号本身很弱,通过表面等离激元的场增强效应,样品附近的探测光场强度被提高几个数量级,即使金属本征损耗不可忽略,也可以在短时间内大幅提高拉曼散射强度,甚至可以实现单分子拉曼光谱的测量。对于大多数应用场景,尤其是光电探测、光互连、集成光学等要求实现高效能量转化或高效信息传递的领域,表面等离激元损耗的影响较大,因而难以被真正应用^[8]。因此,如何降低表面等离激元的本征损耗,是等离激元学研究最重要的科学问题之一。

近年来,国内外研究者们尝试了若干解决等离激元高损耗问题的方法。研究发现,除了用单晶取代多

晶用作金属等离激元材料外^[19],损耗的能量还可以通过外界泵浦源持续补充。SEIDEL J^[20]等通过在金属微结构附近添加增益介质,实现了等离激元的受激辐射,从而向等离激元模式输送能量。然而,由于亚波长尺度下的 Purcell 增强效应,激子寿命缩短,使补偿损耗所需的电流密度难以持续达到^[21];其次,在实际应用场合中使用光泵浦较为不便,且外加泵浦增大了等离激元的能耗,提高了热管理难度。另一方面,可以通过优化等离激元器件的几何结构,如采用介质-等离激元波导的杂化,使局域在金属中的电磁场能量减少,从而降低金属损耗^[22]。然而,降低金属中的能量密度往往会同时降低等离激元的场局域能力,难以在同一器件中同时实现小尺寸与低损耗。

值得注意,降低金属在光频段的本征损耗也是降低等离激元损耗的根本途径之一。一方面,贵金属金银的欧姆损耗可以通过改善表面粗糙度,增大晶粒平均尺寸或降低缺陷密度来降低^[23],随着材料制备技术的提高,目前生长表面粗糙度在 1 nm 左右的大面积单晶贵金属并非难事^[24];另一方面,也可以寻找其他金属,甚至金属以外的其他材料(如半导体^[25])来代替贵金属。ARNOLD M D 等曾计算了多种金属在不同等离激元应用场合的表现^[26],结果显示碱金属表现优异(以 LSPR 为例,如图 2(c))。然而,碱金属由于其高度活泼性,在实验上难以制备高质量薄膜。SMITH N V 等于 20 世纪六七十年代在高达 10^{-11} Torr (1 Torr = 133.322 Pa) 真空下制备了碱金属薄膜,并在相同真空条件下进行了椭圆表征研究其光电导特性^[27],但实验条件的高要求与空气气氛下封装手段的缺乏,使碱金属等离激元的实验研究停滞不前。最近,我国学者报道了基于碱金属钠的等离激元微纳激光器和光波导器件的研究突破^[9]。研究表明,与以往研究常用的贵金属金、银相比,钠基光子器件在近红外波段的欧姆损耗大大降低,引起了领域内研究者的关注和兴趣。

要进一步减小损耗和实现器件化,需要从物理机制上对碱金属等离激元的损耗有深入的理解。这就要求在理论上对碱金属等离激元的损耗展开进一步的研究。碱金属等离激元的损耗问题可以从传统的金属等离激元理论着手。这个理论主要是基于近自由电子模型和随机相位近似(Random Phase Approximation, RPA)这两个假设来建立的。从金属等离激元损耗的物理机制上来说,通常包括以下几个方面的原因(如图 3(a)):

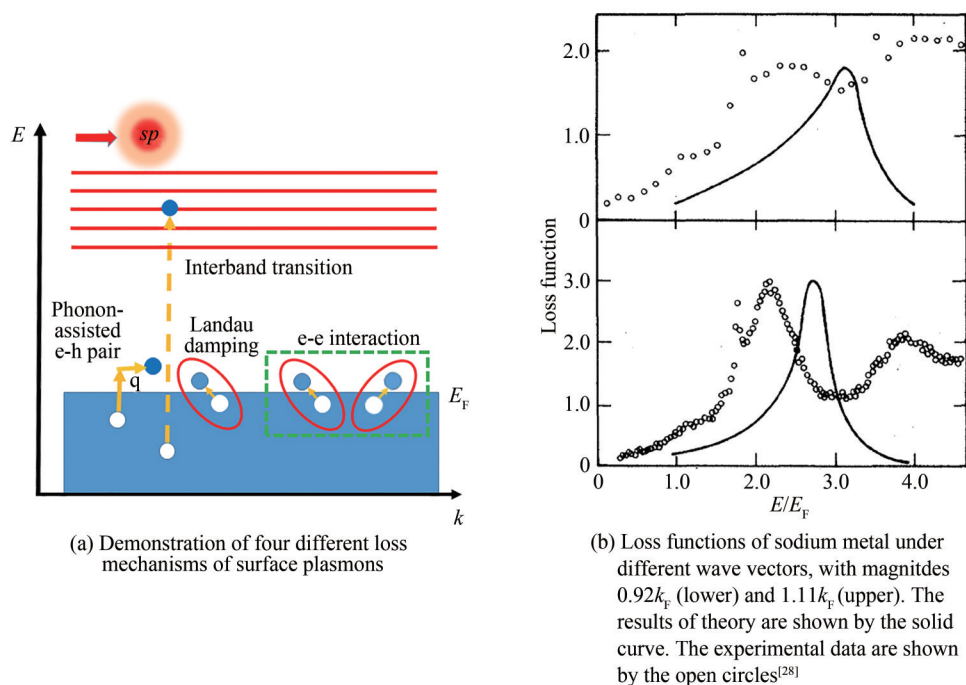


图3 碱金属等离激元的损耗理论说明

Fig.3 The illustration of theory of plasmon loss on sodium metal

1) 在费米面附近由于电子间的散射导致等离激元衰退成两个电子-空穴对(不考虑声子、杂质等影响的情况下,为保证动量守恒,必须有两个动量相反的电子-空穴对产生)。

2) 当等离激元波矢 $q > k_F$ (k_F 为费米波矢)时,朗道阻尼(Landau damping)导致等离激元衰退为一个电

子-空穴对。

3) 等离激元被金属中存在的杂质、缺陷以及晶格声子散射,导致在费米面附近衰退成一个电子-空穴对外加一个声子。

4) 由于金属能带间电子直接跃迁所导致的损耗。

这里没有讨论SPP的辐射损耗问题,这在一般的等离激元光学的研究中是最常见的损耗。不过这种损耗通常可以通过一些技术手段加以抑制,所以真正决定等离激元损耗下限的还是其中电子的动力学效应。此外,本文也不讨论有限尺度效应导致的损耗问题,这在LSPR模式中才是一个主要损耗。

严格来说等离激元的损耗是其波矢 q 的函数(如图3(b))。这种现象表明在某些波矢的情况下,等离激元的损耗有所减小。通常金属中等离激元的损耗可以通过测量电子能量损失谱(Energy loss spectrum)来获得,理论上与之对应的是能量损失函数(loss function): $\text{Im}(1/\epsilon_L(\omega, q))$,这里 $\epsilon_L(\omega, q)$ 是纵向介电函数。利用损失函数,等离激元的损耗可以用共振峰谱线的半高宽来表示,其表达式为

$$\Delta E_{1/2}(q) = 2 \left[\frac{\partial \epsilon_1(q, \omega)}{\partial \omega} \Big|_{\omega=\omega_p} \right]^{-1} \epsilon_2(q, \omega_p) \quad (4)$$

式中, ω_p 是方程 $\epsilon_1(q, \omega) = 0$ 的解,即等离激元的共振频率,而 $\epsilon_1(q, \omega)$ 和 $\epsilon_2(q, \omega)$ 分别是金属介电函数的实部和虚部。通过做小波矢展开,并保留到二阶项,可得

$$\Delta E_{1/2}(q) = \Delta E_{1/2}(0) + B(q/k_F)^2 \quad (5)$$

式中, B 是系数,实验上测得对于钠 $B \approx 0.16$ eV,而对于钾 $B \approx 0.087$ eV^[28]。应用Drude模型公式(1),可得长波极限下等离激元谱线的半高宽和其寿命关系: $\Delta E_{1/2}(0) = \hbar/\tau$, τ 是弛豫时间(等离激元在长波极限下的寿命)。据此,可知等离激元共振峰谱线的半高宽对应于该等离激元寿命的倒数。

在早期的研究中,自由电子模型的使用取得了很大成功,但同时也遇到了难以解决的问题,这在等离激元的损耗理论研究中尤其明显^[29]。为了解释实验结果,很多研究在突破自由电子模型和RPA近似上面取得了一系列成果。这些理论方法在碱金属等离激元的研究过程中也起了很重要的作用。其中最重要的是考虑了电子间的相互作用、电子能带跃迁以及晶体的声子效应的影响。

电子间的相互作用对碱金属等离激元的影响很早就引起了关注。最初在自由电子气模型中考虑了电子间屏蔽效应和极化效应后,理论上已经能够定性解释在小波矢的情形下等离激元的损耗和波矢的平方成正比这一实验现象。然而利用RPA近似所做的定量计算和实验结果有较大的差异(尤其是碱金属)。为了进一步修正理论结果,电子间散射以及电子和静态离子间相互作用也被考虑进了电子气模型中,并通过格林函数法得到了更好的理论结果。

另外,能带间的电子跃迁也被认为是导致等离激元损耗的一个主要机制。金属能带间跃迁的理论计算一般来说较为困难。然而对于在截止波矢以上的单电子-空穴对激发区域,则可简单地利用费米黄金定则计算出电子跃迁概率,从而获得等离激元的寿命 γ ,其理论结果和实验数据在该区间内定性符合^[30],其中损耗根据量子方法可表示为

$$\gamma = \frac{m_e e^2 \omega_p^2}{\hbar^2 q^3 \omega_q} (k_F^2 - k_1^2) \quad (6)$$

式中, $k_1 = m_e(\omega_q - \hbar q^2/2m_e)/\hbar q$, m_e 是电子质量。

目前的理论研究认为在小波矢时,金属等离激元的损耗中带间跃迁占主导地位;而在大波矢时,电子间的相互作用所导致的损耗更为重要。具体到碱金属中,在小波矢情况下,带间跃迁对等离激元损耗的贡献随着波矢的增加而减小,直到朗道阻尼(Landau damping)开始起作用。但在大波矢的情况下,按照传统的RPA计算得出的电子相互作用相关的等离激元损耗和实验结果相比并不符合。这提示在处理碱金属等离激元的损耗问题时必须考虑使用超越RPA的电子多体相互作用理论。基于这一考虑,在过去的几十年间,一些研究者通过应用多体格林函数、赝势法和记忆函数等方法把电子间相互作用中的Hubbard交换修正和电子末态交换修正以及电子能带跃迁导致的损耗都考虑了进去^[31-34]。这些进展在一定程度上提高了理论对实验的解释能力,也加深了对于费米液体理论的认识。

除了电子间的相互作用以及能带跃迁的影响外,由晶格振动产生的声子和晶体中存在的杂质缺陷所导致的电子散射也被认为是导致等离子元损耗的一个原因。利用声子的Debye模型结合近自由电子模型,可以近似得出电子-声子散射导致的等离子元损耗,其弛豫时间可表示为^[35]

$$\tau_{e-p}(T) = \tau_0 \left[\frac{2}{5} + 4 \left(\frac{T}{\Theta} \right)^5 \int_0^{\Theta/T} \frac{z}{e^z - 1} dz \right]^{-1} \quad (7)$$

一些初步的理论研究表明^[36],在不同的碱金属中声子效应起的作用并不相同。例如,对金属Li来说电声作用对损耗的影响并不重要;而对于金属Na则有较为明显的贡献,并且在小波矢范围内几乎不随波矢的变化而变动。而且,这些理论结果和实验的符合程度对不同的碱金属也不一样。具体来说,Li符合的较好,而Na和K则有较明显的偏差。这被认为是和金属的d带电子的影响有关。因此,考虑d态电子导致的电声作用的修正是进一步完善等离子元损耗理论的一个要求。从实验角度来说,对于声子导致的损耗,可以通过降低样品温度、减少样品中的杂质和缺陷或者制备高品质的单晶样品来减少。因此,可以仅考虑低温极限下的理想情况,这样声子的影响可以用微扰理论处理,从而降低了理论处理的难度。然而,更真实场景的声子效应依然需要进一步考虑电子和声子间的多体效应,这也是建立完整等离子元损耗理论的一个必要部分。总之,就目前来说,这些对Drude模型的改进在一定程度上提升了理论和实验的符合度,也让我们对金属等离子元背后的物理机制有了更深的理解。

除了借鉴当前一般性的等离子元损耗理论外,对碱金属的研究也需要有针对性的理论支持。就碱金属来说,由于它们最外层只有一个电子,且传导电子和原子核之间的相互作用也很弱,所以比较符合自由电子气模型,而且碱金属的费米面很接近于球形,在计算上也更简便,因此历来被很多理论研究者用作研究对象。钠则是碱金属中比较有代表性的一个例子,金属钠只有一个s态价电子,传导电子和离子间的相互作用比较弱,且导带具有s-d轨道杂化。而一些结果也暗示碱金属的特殊性,例如在很多碱金属中发现电声作用对等离子元的损耗贡献是小于带间跃迁的,这一点对于碱金属Na来说尤其明显。特别就目前的理论来说,对普通金属(如Al、Au等)的等离子元损耗的计算结果和实验符合较好,而对碱金属则出现了不同程度的偏差。比如,从最简单的自由电子气模型出发,并考虑带间跃迁和电声间的散射效应,则可以得出和实验定性符合的理论结果^[28,37-38],比如金属Na等离子元共振峰在长波极限的条件下的半高宽就可以表示为

$$\Delta E_{1/2}(0) = 4.8 k_F \frac{\hbar \omega_p}{E_F} \left(\frac{V_{110}}{E_F} \right)^2 \quad (8)$$

这里的计算结果是以(110)晶向为例,其中 k_F 是费米波矢, E_F 是费米能。这些结果在长波极限下(即等离子元波矢 $q=0$)和实验符合较好。在利用赝势法计算了电子相互作用对带间跃迁和电声作用这两种主要损耗机制的影响后,对于金属Al的理论计算结果和实验数据也能定量符合,而对于金属Na则仅为实验数据的1/3^[32]。这些问题可能意味着对于碱金属而言,电子间的多体相互作用的影响比预料的更加重要。有理论指出电子间的相互作用导致的介电函数的修正项使得Na和K金属的带间吸收有50%的增强^[36],这进一步暗示电子间多体相互作用的高阶修正项也不可忽略,但由于电子间多体相互作用的复杂性,目前还难以更精确地定量计算出总的修正结果。

最近在金属钠等离子元的实验上,观测到了相对于贵金属(Ag)更小的损耗^[9]。这表明碱金属等离子元有可能为等离子元光子器件走向实用化提供一条新的路径。而这背后涉及的物理机制是值得探讨的。初步的研究推测相对于贵金属(主要是金和银),碱金属的能带间电子跃迁对等离子元损耗的影响要更小,原因则可能是碱金属中d态电子对跃迁的影响和贵金属中不同。这可能是碱金属等离子元损耗小于贵金属的一个重要原因。然而电子相互作用(特别是d电子的杂化)具体怎样影响了碱金属中的带间跃迁效应,还需要进一步把已有的理论方法和电子多体理论相结合,发展出更适合碱金属的等离子元损耗理论。除了理论分析外,利用第一性原理计算能带结构或许可以提供进一步理解相关机制的有用信息。

此外还值得注意的是,尽管多年来等离子元理论取得很大进展,但有时候按所述的这些物理机制在理论上计算出的损耗和实验结果相比虽然定性相符,可定量上仍有不小的误差。其中一个可能的原因是上

述几种机制的协同效应的影响。目前的计算都是把这些机制的结果简单相加,但彼此间的相互影响产生的“干涉”效应并未考虑进去,这可能会导致结果出现偏差。这也是今后在理论处理上需要加以考虑的地方。

3 碱金属等离激元光子器件的研究进展

碱金属由于其特殊的物理和化学性质,在等离激元器件的制备工艺上具有独特性。一方面,由于碱金属具有高的化学活性,气相沉积法制备薄膜过程中存在严重的氧化问题,即使在超高真空下也很难完全克服^[39];高度的反应活性也使得硅工艺中常见的微纳结构加工方法(如聚焦离子束刻蚀、光刻等)在碱金属膜上直接进行的难度较大。然而,正因这一化学活性的存在,利用电化学的方法,通过沉积位点的设计来生长碱金属纳米颗粒阵列也成为可能^[40]。另一方面,相比贵金属,碱金属具有低熔点的特性,这使得在室温附近的液固相变、一体成型的制膜工艺成为可能;此外,钠与钾都具有低密度、高延展性的性质,这方便了研究者利用纳米压印法^[41]大规模制备微纳结构。

不同的制备与加工方法在实验上具有不同的优缺点。对碱金属而言,真空镀膜、光刻与离子束刻蚀等方法,虽然具有严重的氧化与反应问题,但在可制备结构上也具有高度的可调性,可以制备超薄(<100 nm)、叠层的透射式器件^[42]。液固相变一体成型的方法,如旋涂法,由于液气界面面积有限,可以大大缓解气相沉积中的氧化问题,从而制备出光频低损耗的碱金属界面^[9],如图4(a)所示,旋涂法制备的碱金属界面与物理气相沉积相比,具有更低的介电函数虚部。同时,旋涂法制备的碱金属界面在实虚部之比、SPP传播长度与趋肤深度等多个评价指标上均十分优异,如图4(b)~(f),碱金属的介电函数实虚部之比在近红外波段为Ag的两倍以上,这意味着碱金属在LSP器件中具有可预见的优势。同时,旋涂法制备的碱金属二维SPP波导的传播长度在近红外通讯波段(1550 nm附近)可达到200 μm ,SPP的品质因子也相较图2(d)中蒸镀法制备的碱金属薄膜提升了3倍左右。

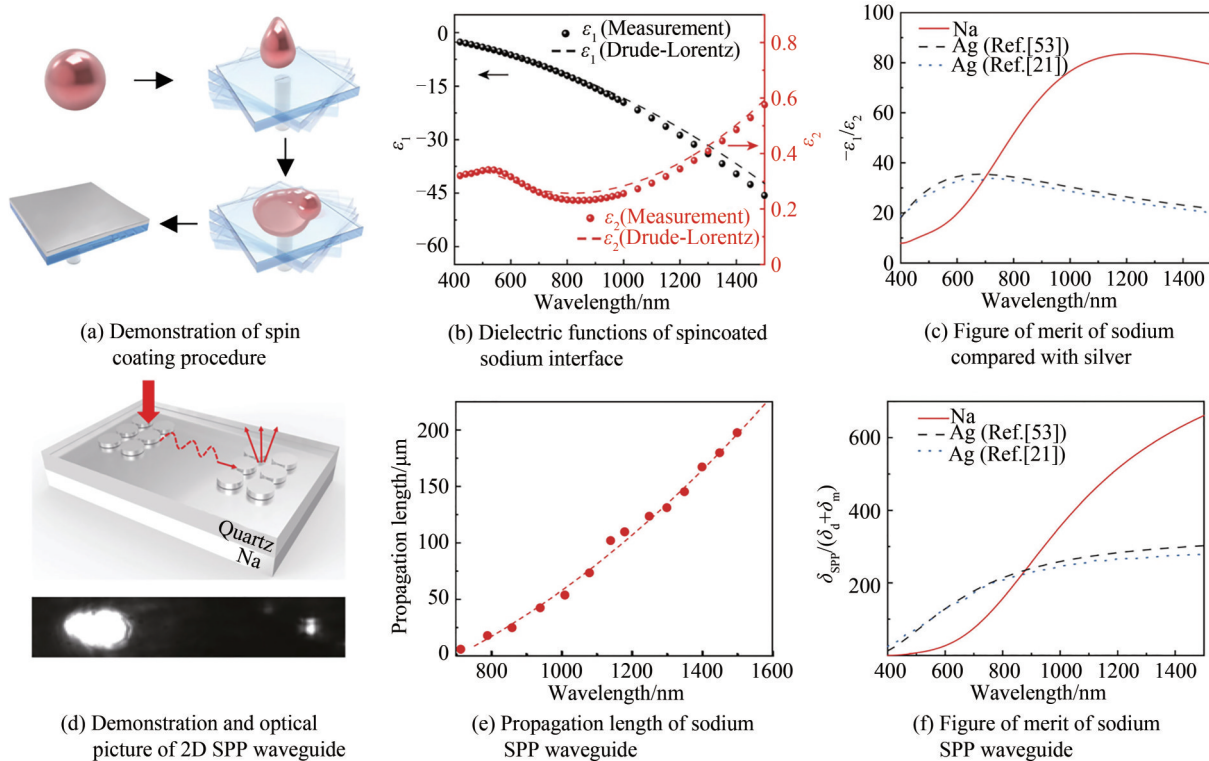


图4 碱金属等离激元的实验进展^[9,19,51]

Fig.4 Experimental progress of alkali metal surface plasmonics^[9,19,51]

在光子器件方面,理论上有人对碱金属基的薄膜超透镜的表现进行了预测^[43-44],结果表明碱金属超透镜在近红外长波波段具有更高的分辨能力;也有人将SPP模式对周围介质折射率敏感的特性与碱金属的低损

耗特性相结合,将碱金属用于高灵敏度的介质折射率的探测^[45];同样在探测领域,有研究者在理论上设计了窄带宽的热电子探测钠-硅异质结^[46];此外,还有人对碱金属纳米颗粒阵列的等离激元性质进行了计算^[47],提出碱金属纳米颗粒阵列比单个纳米颗粒具有更低的辐射损耗。实验上的工作则较为少见,早期有研究者利用碱金属纳米颗粒实现了对碱金属表面氢氧化物层的表面增强拉曼散射(SERS)的探测^[48],直到近期WANG Y等^[9]依据这一方法制备了通讯波段(1 257 nm)、室温激励的低阈值的等离激元纳米激光器,如图5,激光器的激励阈值仅为 $142 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。旋涂制备工艺打破了长期以来碱金属结构制备对极高真空设备的依赖性,使得低损耗的亚波长光子器件的实现成为可能。

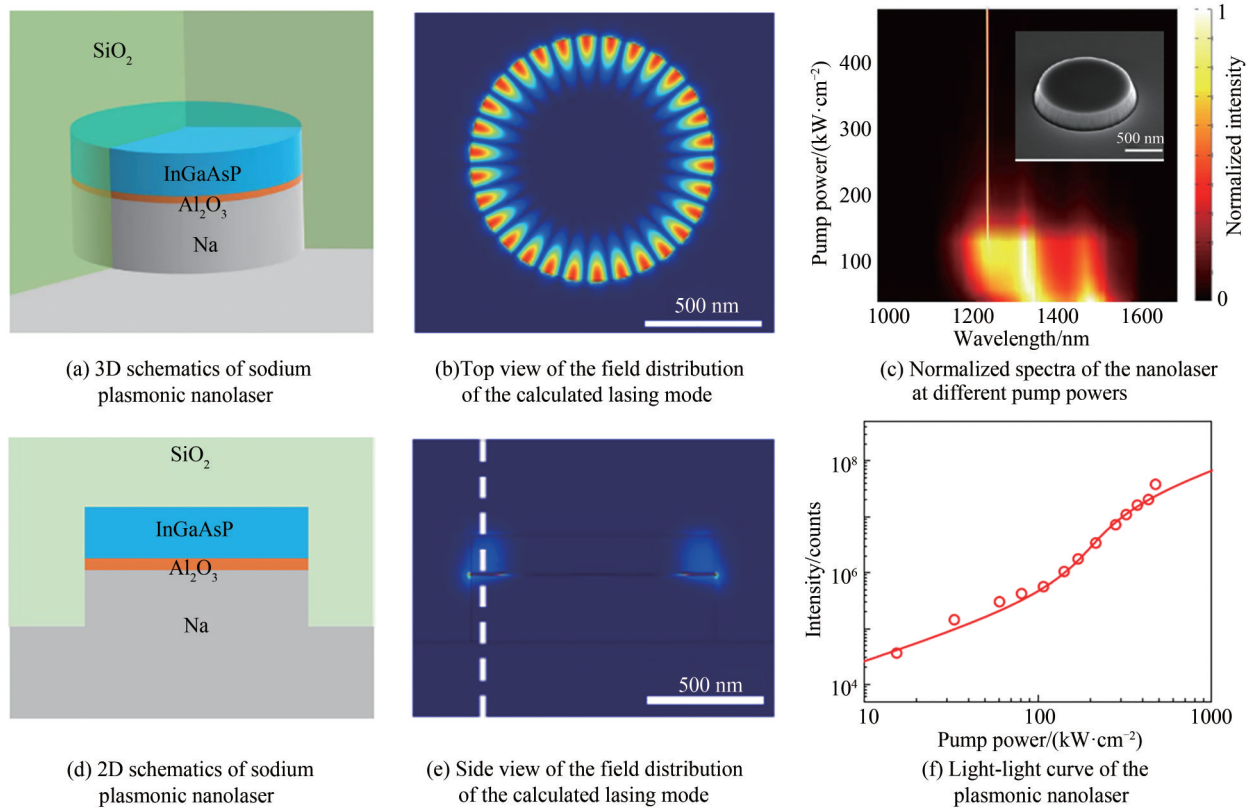


图5 碱金属低损耗等离激元纳米激光器^[9]
Fig.5 Low-loss sodium plasmonic nanolaser^[9]

另一方面, JIN Y等^[10,49]利用电化学沉积的可选择性和可逆性为实现电学动态可调的等离激元表面提供了新方法,同时也为原位无损监测枝晶生长提供了新思路,其研究结果如图6。其中,利用在锂离子电池负极制备金属-介质-金属的纳米周期结构,通过电池充放电过程中的金属锂的沉积和脱嵌,实现上层金属和下层金属的相连和断开,从而实现局域等离激元磁共振(MPR)和表面传导等离激元共振(SPP)两种光学共振模式的动态切换,如图6(a)~(c)^[49]。亦或在负极结构上预设周期性的碱金属优先电沉积成核生长Ag位点,以此来原位实时检测碱金属在不同电解液环境或不同电沉积条件下的生长模式,从而可以无损监测枝晶生长,有利于快速筛选合适的电解液体系,如图6(d)~(f)^[10]。

因此,碱金属具有低损耗与电学动态可调两大独特优势,有望成为等离激元新效应和新器件的理想平台。值得强调的是,进一步发展碱金属等离激元器件的制备工艺,还有很多问题亟待解决。譬如,由于液固相变的结晶速度较快,基于旋涂法制备超薄碱金属薄膜以及纳米尺度的超表面结构仍然面临巨大挑战;而由于电沉积过程和选择性沉积的可控性相对较差,基于化学反应的碱金属结构的精确制备仍然是一个亟待解决的问题。

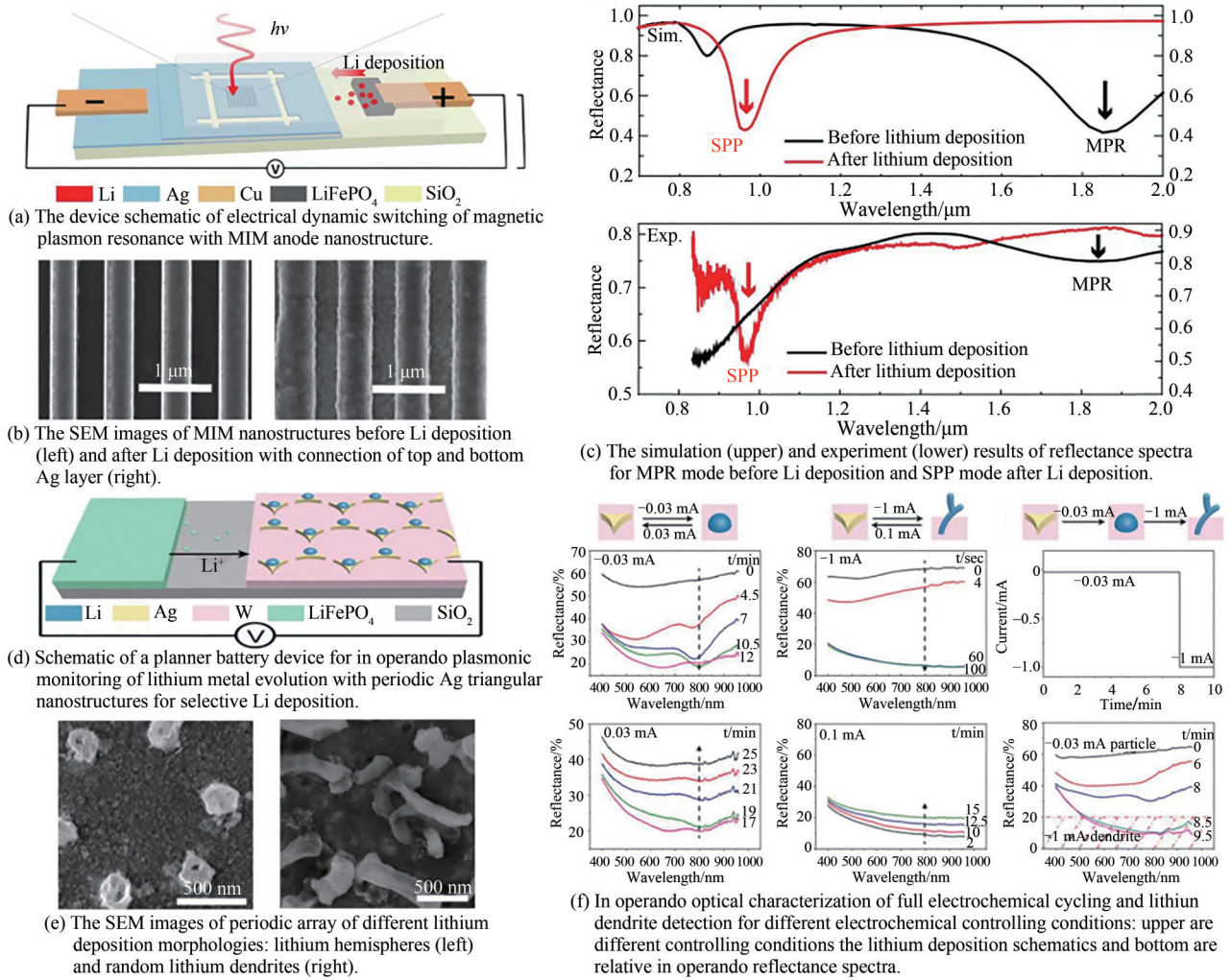


图6 动态可调的碱金属表面等离激元结构^[10,49]

Fig.6 The dynamically tunable surface plasmonic structure of alkali metals^[10,49]

4 展望

本文首先介绍了金属中的等离激元及其光学性质,进而回顾了几种等离激元研究中常用的材料体系,并分析了碱金属体系的特性。进一步地,归纳了金属中等离激元光频损耗的理论分析方法与研究现状,与碱金属等离激元的实验进展。本节将基于以上内容,分析碱金属等离激元进一步发展所需解决的科学与技术难题。

4.1 理论研究方面

在理论方面,当前等离激元损耗的理论模型主要还是在自由电子气模型的基础上以微扰的方式加入电子-声子、多电子间相互作用等因素的影响。一方面,既有的理论计算过程中大多使用的是小波矢展开技术,这意味着理论只适用于小波矢情况,也就是带间跃迁和电-声相互作用导致的损耗占主导的情形。如何发展出在更宽广的波矢范围内统一有效的损耗理论计算方法是一个重要的理论问题。另一方面,即便在小波矢极限情形下,相对于Al等传统金属,金属Na的等离激元损耗的理论计算结果也与实验结果有不小的误差。这说明即便对于Na这样的简单金属,对于其中的各种损耗机制的定量计算还有欠缺。这就需要对碱金属中电子弛豫机制有更加全面而深刻的认识。特别是如何在当前费米液体理论、量子多体理论等基础理论上较为可靠的定量计算出各种损耗机制的数值,且能和实验结果符合得较好,是未来碱金属等离激元损耗理论的研究重点。

此外,目前金属等离激元损耗的理论研究都集中在诸如(110)这类低指数晶面上,随着制备方法学和

应用需求的突破^[50,53],在具有高指数晶面的金属界面上的表面等离子激元的损耗是一个值得关注的研究方向。因为此时具有较大的倒格矢,U过程的作用不可忽略,而这会对目前的损耗机制带来哪些影响还不是很清楚。此外,当前研究中对液态碱金属是否仍然存在带间吸收机制还存在争议^[54]。这些都值得进一步研究。

4.2 制备和加工方面

在制备方面,旋涂法为高质量碱金属膜制备提供了一种新的思路,然而对于金属膜厚度的控制存在较大挑战。对于一些有机物的旋涂过程^[55],旋涂层的厚度可以达到50 nm以下,但旋涂过程中碱金属液膜存在迅速的液固相变,限制了其可达到的最小厚度。另一方面,目前实现高质量旋涂的衬底体系仅有SiO₂,为了进一步增强旋涂法的可扩展性,需要进一步分析旋涂过程中的传热与结晶过程,从而与不同的光学材料平台(硅基、铈酸锂基等)相兼容,在更宽的可选材料范围内制备等离子激元光学功能器件。此外,目前的旋涂工艺主要面向超平整SPP结构和器件制备,对于LSP结构的制备较为困难。事实上,碱金属纳米颗粒具有比贵金属高出数倍的品质因子,因此LSP器件的制备同样具有重大意义,一种潜在的方法是利用碱金属蒸汽在冷壁上的凝结来制备碱金属纳米颗粒^[56]。

在微加工方面,碱金属结构的加工手段目前较为有限。将纳米压印法引入上述旋涂工艺,即预先在衬底上刻蚀微纳结构,并将该结构转移至碱金属表面,是一种潜在的结构制备方法。然而,液态碱金属与大多数介质衬底接触角都大于90°,这大大提升了液固相变法与模板法结合的难度。因此,碱金属与基底亲和性的调控,对微纳结构加工工艺的发展十分重要的。此外,动态超表面是纳米光子学的重要研究课题,如何利用碱金属的电化学可逆反应和相变过程^[57-58],实现更为稳定可控的电控微纳器件,对于亚波长光子集成亦具有重要的意义。

4.3 表征和封装方面

表征技术方面,碱金属光频损耗的精确表征,是一个重要且困难的问题。其重要性在于,碱金属是电子结构最简单的金属,理解碱金属价电子的带间、带内跃迁损耗机制对于其他复杂金属的光频损耗问题具有重要的指导意义。然而在实验上,不同测量方法获得的等离子激元损耗的结果也有不同,例如电子损失谱测得的等离子激元共振峰半高宽的数据和利用测量光学折射率拟合出的弛豫时间相比,两者各自得到的等离子激元损耗的结果就有差别。因此,进一步通过多种实验方法获得更准确的实验数据依然是当前碱金属等离子激元研究上需要努力的一个方向。这里的难度在于,由于封装层的存在,利用椭偏法测量碱金属的介电函数需要依靠数值拟合,所得结果具有较大的拟合误差。因此,发展封装体系下的高精度椭偏表征方法十分重要。此外,椭偏表征方法仍然为宏观的、间接的损耗测量方法,能否针对碱金属体系,发展更为直接有效的表面等离子激元时间分辨的能量衰减探测方法^[59],对于理解碱金属电子弛豫过程何损耗机制至关重要。

封装技术方面,目前通过封装石英与环氧树脂相结合,可以实现碱金属滤波器与激光器件数月至半年时间内的保存^[9]。值得一提的是,需要封装并非只是碱金属器件的独特要求,贵金属银在长时间使用过程中同样需要封装来减缓氧化。由于等离子激元具有独特的近场效应,碱金属与封装层界面处的光学现象,尤其是与低维半导体的相互耦合,是值得研究的方向,因此利用超薄封装层实现碱金属封装是十分重要的。

总而言之,金属表面等离子激元光子学因其独特亚波长尺度的“小尺寸”和纳米尺度的电磁能量局域特性一直受到众多领域的广泛关注。如何更好地利用其信息载体的属性,发展高性能、实用化的光电功能和集成光子器件,不仅需要对其介电色散响应进行精确地设计和裁剪,更需要对其光频损耗的进行有效调控。低损耗金属钠膜的成功制备以及低阈值金属钠腔纳米激射的实现,首次在实验上证实了碱金属有望突破贵金属光频损耗的极限,这对于推动等离子激元光子学领域走向实用化提供了一个很好的新起点,具有重要意义。然而限于材料体系的复杂性以及理论和实验研究方法的局限性,碱金属等离子激元光子材料和器件能否真正走向实用化,以及是否能够在某些领域有效应用,还有待更深入探索和大胆尝试,期待更多努力,推动等离子激元光子学领域认知边界的拓展和亚波长光子集成领域的应用突破。

参考文献

- [1] WOOD R W. On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum [J]. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1902, 4(21): 396-402.

- [2] EBBESEN T W, LEZEC H J, GHAEMI H F, et al. Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays[J]. *Nature*, 1998, 391(6668): 667-669.
- [3] OZBAY E. Plasmonics: merging photonics and electronics at nanoscale dimensions [J]. *Science*, 2006, 311(5758): 189-193.
- [4] DU W, WANG T, CHU H S, et al. Highly efficient on-chip direct electronic - plasmonic transducers [J]. *Nature Photonics*, 2017, 11(10): 623-627.
- [5] ENGLEBIENNE P, HOONACKER A, VERHAS M. Surface plasmon resonance: principles, methods and applications in biomedical sciences[J]. *Spectroscopy*, 2003, 17(2-3): 255-273.
- [6] CHRISTOPHER P, XIN H, LINIC S. Visible-light-enhanced catalytic oxidation reactions on plasmonic silver nanostructures[J]. *Nature Chemistry*, 2011, 3(6): 467-472.
- [7] ZHOU L, TAN Y, WANG J, et al. 3D self-assembly of aluminium nanoparticles for plasmon-enhanced solar desalination[J]. *Nature Photonics*, 2016, 10(6): 393-398.
- [8] KHURGIN J B. How to deal with the loss in plasmonics and metamaterials[J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(1): 2-6.
- [9] WANG Y, YU J, MAO Y F, et al. Stable, high-performance sodium-based plasmonic devices in the near infrared[J]. *Nature*, 2020, 581(7809): 401-405.
- [10] JIN Y, ZHOU L, YU J, et al. In operando plasmonic monitoring of electrochemical evolution of lithium metal [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2018, 115(44): 11168-11173.
- [11] PINES D. Elementary excitations in solids[M]. Colorado: CRC Press, 2018.
- [12] DRUDE P. Zur elektronentheorie der metalle[J]. *Annalen der Physik*, 1900, 306(3): 566-613.
- [13] STOCKMAN M I, KNEIPP K, BOZHEVOLNYI S I, et al. Roadmap on plasmonics[J]. *Journal of Optics*, 2018, 20(4): 043001.
- [14] HAN Z, BOZHEVOLNYI S I. Radiation guiding with surface plasmon polaritons[J]. *Reports on Progress in Physics*, 2012, 76(1): 016402.
- [15] PINES D. Theory of quantum liquids: normal fermi liquids[M]. Colorado: CRC Press, 2018.
- [16] WANG F, SHEN Y R. General properties of local plasmons in metal nanostructures[J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97(20): 206806.
- [17] YU N, GENEVET P, KATS M A, et al. Light propagation with phase discontinuities: generalized laws of reflection and refraction[J]. *Science*, 2011, 334(6054): 333-337.
- [18] KNEIPP K, WANG Y, KNEIPP H, et al. Single molecule detection using surface enhanced Raman scattering (SERS) [J]. *Physical Review Letters*, 1997, 78(9): 1667.
- [19] MORI T, MORI T, FUJII M, et al. Optical properties of low-loss Ag films and nanostructures on transparent substrates [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(9): 8333-8340.
- [20] SEIDEL J, GRAFSTRÖM S, ENG L. Stimulated emission of surface plasmons at the interface between a silver film and an optically pumped dye solution[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 94(17): 177401.
- [21] KHURGIN J B, SUN G. Practicality of compensating the loss in the plasmonic waveguides using semiconductor gain medium[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(1): 011105.
- [22] HAN Z, BOZHEVOLNYI S I. Radiation guiding with surface plasmon polaritons[J]. *Reports on Progress in Physics*, 2012, 76(1): 016402.
- [23] ASPNES D, KINSBRON E, BACON D. Optical properties of Au: sample effects[J]. *Physical Review B*, 1980, 21(8): 3290.
- [24] OLMON R L, SLOVICK B, JOHNSON T W, et al. Optical dielectric function of gold[J]. *Physical Review B*, 2012, 86(23): 235147.
- [25] HOFFMAN A J, ALEKSEYEV L, HOWARD S S, et al. Negative refraction in semiconductor metamaterials [J]. *Nature Materials*, 2007, 6(12): 946-950.
- [26] ARNOLD M D, BLABER M G. Optical performance and metallic absorption in nanoplasmonic systems [J]. *Optics Express*, 2009, 17(5): 3835-3847.
- [27] SMITH N V. Optical constants of sodium and potassium from 0.5 to 4.0 eV by split beam ellipsometry [J]. *Physical Review*, 1969, 183(3): 634.
- [28] STURM K, OLIVEIRA L E. Wave-vector-dependent plasmon linewidth in the alkali metals [J]. *Physical Review B*, 1981, 24(6): 3054-3062.
- [29] NINHAM B W, POWELL C J, SWANSON N. Plasmon damping in metals [J]. *Physical Review*, 1966, 145(1): 209-217.
- [30] SEGUI S, GERVASONI J L, ARISTA N R. Plasmon damping in the free-electron gas model of solids [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2017, 408: 217-222.

- [31] HASEGAWA M, WATABE M. Theory of plasmon damping in metals. I. General formulation and application to an electron gas[J]. Journal of the Physical Society of Japan, 1969, 27(6): 1393-1414.
- [32] HASEGAWA M. Theory of Plasmon Damping in Metals. II. Effects of Electron-Ion Interaction [J]. Journal of the Physical Society of Japan, 1971, 31(3): 649-667.
- [33] STURM K. Pseudopotential theory of the width of the long wavelength plasmon in simple metals[J]. Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, 1976, 25(3): 247-253.
- [34] BELITZ D, SARMA S D. Plasmon linewidth in metals and semiconductors: a memory-function approach[J]. Physical Review B, 1986, 34(12): 8264-8269.
- [35] LIU M, PELTON M, GUYOT-SIONNEST P. Reduced damping of surface plasmons at low temperatures[J]. Physical Review B, 2009, 79(3): 035418.
- [36] STURM K. Phonon effects in the optical absorption of the alkali metals[J]. Journal of Physics F: Metal Physics, 1972, 2(4): 816-831.
- [37] GIBBONS P C. Linewidth of the plasma resonance in the alkali metals[J]. Physical Review B, 1978, 17(2): 549-553.
- [38] GIBBONS P C. Damping of plasmons in the alkali metals: Interband transitions and many-electron interactions [J]. Physical Review B, 1981, 23(6): 2536-2541.
- [39] PALIK E D. Handbook of optical constants of solids[M]. Pittsburgh : Academic Press, 1998.
- [40] PEI A, ZHENG G, SHI F, et al. Nanoscale nucleation and growth of electrodeposited lithium metal[J]. Nano Letters, 2017, 17(2): 1132-1139.
- [41] GUO L J. Recent progress in nanoimprint technology and its applications [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2004, 37(11): R123.
- [42] SUN S, YANG K Y, WANG C M, et al. High-efficiency broadband anomalous reflection by gradient meta-surfaces[J]. Nano Letters, 2012, 12(12): 6223-6229.
- [43] ARNOLD M D, BLABER M G. Optical performance and metallic absorption in nanoplasmonic systems [J]. Optics Express, 2009, 17(5): 3835-3847.
- [44] BLABER M G, ARNOLD M D, HARRIS N, et al. Plasmon absorption in nanospheres: A comparison of sodium, potassium, aluminium, silver and gold[J]. Physica B: Condensed Matter, 2007, 394(2): 184-187.
- [45] RAWASHDEH A, LUPA S, WELCH W, et al. Sodium surface lattice plasmons[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2021, 125(45): 25148-25154.
- [46] YE H Y, CHEN C B, ZHOU J Y, et al. Sodium-based surface plasmon resonances for high-performance optical sensing in the near infrared[J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2021, 27(5): 1-8.
- [47] WEN L, LI J, DONG Y, et al. High-efficiency narrow-band plasmonic hot electron conversion from nanoscale sodium - silicon heterostructures[J]. Journal of Applied Physics, 2020, 128(22): 223103.
- [48] BOZLEE B, CLARK S, MARR C, et al. Characterization and surface-enhanced raman spectroscopy of Alkali metal sols[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 1996, 27(1): 75-82.
- [49] JIN Y, LIANG J, WU S, et al. Electrical dynamic switching of magnetic plasmon resonance based on selective lithium deposition[J]. Advanced Materials, 2020, 32(42): 2000058.
- [50] WU M, ZHANG Z, XU X, et al. Seeded growth of large single-crystal copper foils with high-index facets[J]. Nature, 2020, 581(7809): 406-410.
- [51] YANG H U, D'ARCHANGEL J, SUNDHEIMER M L, et al. Optical dielectric function of silver[J]. Physical Review B, 2015, 91(23): 235137.
- [52] INAGAKI T, EMERSON L C, ARAKAWA E T, et al. Optical properties of solid Na and Li between 0.6 and 3.8 eV[J]. Physical Review B, 1976, 13(6): 2305.
- [53] XIA B Y, WU H B, WANG X, et al. Highly concave platinum nanoframes with high-index facets and enhanced electrocatalytic properties[J]. Angewandte Chemie, 2013, 125(47): 12563-12566.
- [54] INAGAKI T, ARAKAWA E T, BIRKHOFF R D, et al. Optical properties of liquid Na between 0.6 and 3.8 eV[J]. Physical Review B, 1976, 13(12): 5610.
- [55] FANG N, LEE H, SUN C, et al. Sub-diffraction-limited optical imaging with a silver superlens[J]. Science, 2005, 308(5721): 534-537.
- [56] HECHT J. Formation and properties of Na smoke particles[J]. Journal of Applied Physics, 1979, 50(11): 7186-7194.
- [57] KALANTAR-ZADEH K, TANG J, DAENEKE T, et al. Emergence of liquid metals in nanotechnology [J]. ACS Nano, 2019, 13(7): 7388-7395.
- [58] WANG Y, LANDREMAN P, SCHOEN D, et al. Electrical tuning of phase-change antennas and metasurfaces [J]. Nature Nanotechnology, 2021, 16(6): 667-672.
- [59] VOISIN C, FATTI NDEL, CHRISTOFILOS D, et al. Ultrafast electron dynamics and optical nonlinearities in metal nanoparticles[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105(12): 2264-2280.

Alkali Metals for Plasmonics: Research Progresses from Foundations to Applications (Invited)

ZHANG Yi^{1,2}, FU Hanyu¹, LIANG Jie¹, ZHU Jia¹, ZHOU Lin¹

(1 *Photothermal Manipulation Research Center, college of Engineering and Applied Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

(2 *School of Information & Electronic Engineering (Sussex Artificial Intelligence Institute), Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310018, China*)

Abstract: Surface plasmons is the surface electromagnetic modes stemmed from the strong coupling between light waves and the collectively oscillating free electrons inside metal surfaces, featuring by at least two novel properties. One is the subwavelength light field propagation capability beating the conventional diffraction limit, the other is the extremely electromagnetic field (energy) concentration down to the nanoscale. However, the two properties above make metal-based plasmonic resonances rather lossy especially in the optoelectronic wavelength regime. As one of most promising plasmonic materials, alkali metals possess a couple of unique properties, such as the simplest electronic structure, relatively low free carrier density as well as weak interband optical transition, which suggest that alkali metals may possess lower optical damping rate compared to the conventional noble metals. In addition, the distinctly low melting point makes alkali metals more flexible for fabrication and/or multi-dimensional manipulation, making them to be alternatively rising-star plasmonic materials that may break through the optical loss limit of noble metals.

In this review, we focus on the new plasmonic materials alkali metals. The paper is organized as four sections. We firstly give an overall introduction on the development and brief history on the history and revival of the field of plasmonics. In addition, the basic physical concept, crucial problems as well as the bench-mark progresses and so on are also outlined in the introduction.

Firstly, we mainly introduces the basic optical properties of alkali metals from the common optical properties to the unique features. The detailed demonstration started from common optical properties of metal-based plasmonics, such as the general physical model of free carrier electron gas, the intrinsic elementary excitations, as well as the two types of plasmonic optical modes of the metal-based plasmonic materials, the Surface Plasmon Polaritons (SPP) and the Localized Surface Plasmon (LSP) modes. More specifically, two aspects of the most important plasmonic properties, called as the dispersion properties and optical loss properties are quantitatively summarized, with quantitative data of alkali metals (with respect to conventional noble metals) included and discussed in details.

Then, we mainly focus on the research status and relevant theory of the optical loss of metal-based plasmonic systems. The first sub-part is the overview of the current status of plasmonic loss of metal-based systems in the field of plasmonics, in which a couple of potential strategies on fighting with the pronounced plasmonic optical loss are summarized, such as the extra introduction of gain media, photonic optimization of plasmonic structures as well as decrease of the intrinsic optical loss of plasmonic materials, etc. The second sub-part introduces the theoretical models and descriptions on the optical loss of alkali metal based plasmons, in which at least four underlying optical damping mechanisms are included. In addition, the advantages and disadvantages (and/or limitations) of different models are discussed as well.

At last, the recent progresses on alkali metal plasmon based nanophotonic devices are summarized. In this section, the unique physical and chemical properties of alkali metals, as well as a variety of fabrication processes for the target highly active metals are analyzed in details, based on which two representative works of most recent advancements on alkali metal plasmons are discussed. The first work is the sodium metal based optical devices with extremely low optical loss. To overcome the high chemical activity of alkali metals as well as the poor quality and/or tough fabrication procedures of conventional physical vapor deposition methods, the authors reported the thermo-assisted spin coating and encapsulation process for sodium metal film fabrication. By fully utilizing the relatively low melting point ($<100\text{ }^{\circ}\text{C}$), the ultrasmooth optical substrate and meanwhile as the encapsulating media (with surface roughness $<1\text{ nm}$) as well as fine thermal control for liquid metal solidification, they enable a high quality sodium metal film encapsulated by glass cover. By combing the extremely low intrinsic ohmic loss of sodium metal film as

well as the high quality InGaAsP quantum well and gap plasmon optimizations, the sodium-based plasmonic nanolasers enable a record threshold room temperature lasing at telecom wavelength (142 KW/cm² at 1 257 nm). The second work focus on the lithium metal. By combing the unique plasmonic properties as well as the energy storage features of lithium metals together, the authors propose a battery based research platform for active plasmonics. Based on the above platform, they demonstrate the electrochemically driven optical switch between two types of plasmonic resonances as well as a plasmon based in operando monitoring for lithium metal battery.

The last section is summary and prospective. In this section, the authors mainly focus on the prospective part for the near future study, which are in details discussed in three aspects, i. e., how to modify the theoretical models, how to improve the fabrication procedures, as well as the precise optical characterization and encapsulation issues. The solutions to all these issues can definitely help us to approach the underlying physical mechanism and physical limit of the optical loss of alkali metals. In addition, a couple of high performing alkali metal based nanophotonic structures and/or devices can be suggested in the future, which may essentially push forward the cognitive boundary condition of plasmonics as well as the potential breakthrough of subwavelength integrated optics.

Key words: Alkali metals; Plasmons; Loss; Nanolaser; Spin coating procedure

OCIS Codes: 250.5403; 160.3900; 240.6680; 260.3910