

基于布鲁斯特模式的可调谐双曲超材料 生物传感器*

王时超^{1*}, 曹 瞰^{1,2}, 王子兰², 贾婧媛²

(1.大连理工大学 生物医学工程学院, 辽宁 大连 116000;

2.大连理工大学 光电工程与仪器科学学院, 辽宁 大连 116000)

摘 要:设计了一种可从自由空间激发布鲁斯特模式的可调谐双曲超材料生物传感器,采用相变材料二氧化钒(VO_2)作为电介质,并使用传输矩阵方法仿真计算了其布鲁斯特角下的GH shift。在可见光波段低浓度溶液检测计算结果中得到了最高为 $6.75 \times 10^6 \text{ nm RIU}^{-1}$ 的灵敏度,并且通过改变 VO_2 的相态可以让传感器在两种不同灵敏度的工作模式中切换。这个设计思路为可见光高灵敏度可调谐生物传感器的发展应用提供了新的方向。

关键词:光学生物传感器;双曲超材料;二氧化钒;布鲁斯特模式

中图分类号: TN911.74 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-488X(2022)01-0008-07

Biosensor with Tunable Hyperbolic Metamaterial Based on Brewster Mode

WANG Shichao¹, CAO Tun^{1,2}, WANG Zilan², JIA Jingyuan²

(1. School of Biomedical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian Liaoning116000, CHN; 2. School of Optoelectronic Engineering and Instrumentation Science, Dalian University of Technology, Dalian Liaoning116000, CHN)

Abstract: A tunable HMM biosensor with the excitation of Brewster modes from free-space was proposed. The multi-layered HMM took VO_2 as dielectric medium and GH shift was calculated using the transfer matrix method. The calculated refractive index sensitivity of this proposed biosensor could reach a maximum of $6.75 \times 10^6 \text{ nm RIU}^{-1}$. Two different modes of sensitivity could be switched by changing the phase of VO_2 . The proposed approach could offer new direction for the development of a tunable ultrasensitive biosensor at visible range.

Key words: optical biosensor; hyperbolic metamaterial; VO_2 ; Brewster mode

收稿日期:2021-06-09

* 基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(62004021)

作者简介:王时超(1995—),男,硕士研究生,研究方向是超材料生物传感器设计;(E-mail: wsc19951119@mail.dlut.edu.cn)

曹 瞰(1978—),男,教授、博士生导师,主要从事微纳光电材料器件、人工智能信息处理、量子通信等研究工作;(E-mail: caotun1806@dlut.edu.cn)

王子兰(1986—),女,副教授,硕士生导师,主要从事载流子动力学与荧光寿命研究,微纳光电器件的制备与表征等研究工作。

** 通讯作者

引言

近年来光学传感器在生物医疗领域的探索需求逐渐增多,其中大部分都是着眼于实时快速的溶液中的生物分子成分以及化学分子成分的检测,这对于临床疾病的诊断以及日常定点照护有着十分重大的意义^[1-6]。在目前已有的研究中有两种比较突出的生物传感器类型,第一类是光纤传感器,它有着很强的实时以及快速传感特性,它采用光敏元件或光敏材料把检测目标参数转化为相应的光学信号并通过光纤传输。光纤传感器有着较小的体积和较为简单的结构,易于嵌入到各种检测环境中,但它有着灵敏度不高以及机械结构强度脆弱的问题^[7-9]。第二类是基于表面等离子共振的生物传感器,它主要是通过激发位于金属和电介质交界面的表面等离激元的共振传播模式来实现的^[10]。由于在可见光和近红外波段,表面等离子共振峰对于周围环境介质的折射率变化非常敏感,基于表面等离子共振的传感器能够实现对溶液折射率的实时检测。它有着很高的灵敏度以及实时特性,但因为要加工微纳结构而有着很高的造价以及维护难度^[11-15]。

近年来兴起的双曲超材料(Hyperbolic Metamaterial, HMM)传感器,相较于光纤类和表面等离子共振类传感器,有着较低的加工成本并且能实现很高的灵敏度。HMM作为人造高度各项异性介质,特征之一就是能表现出双曲型色散,这个特性让它在可见光到太赫兹波段都有独特的性质^[16]。对于HMM来说,它平行表面的介电常数($\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{//}$)和垂直表面的介电常数($\epsilon_{zz} = \epsilon_{\perp}$)的符号是相反的($\epsilon_{//} \times \epsilon_{\perp} < 0$)。有着双曲型色散的HMM一般可以被分为两类,一类中垂直于表面的介电常数是负的,而另一类中平行于表面的介电常数是负的。主要有两种方案来设计HMM:嵌在电介质里的金属纳米线结构以及由金属和电介质交替组成的多层薄膜结构。其中第二种方案是目前为止被研究最多的,这是因为通过传统的物理气相沉积(Physical Vapour Deposition, PVD)就可以加工出多层薄膜,制作成本较低且快速。由于其独特的宽谱响应特性以及较为廉价便利的加工方式,这种HMM已经被广泛应用到各种领域中^[17-19],极高的灵敏度以及低加工成本让HMM在生物传感器领域也有着重要研究地位^[20-23]。

当然HMM组成的生物传感器也有着不少缺

陷,传统的由金属和电介质组成的HMM在特定的波长范围内只能表现出一个特定的双曲色散特性,这个在制造前就已经被每一层的材料性质以及每一层的厚度所决定。当HMM加工出来后,其双曲色散区间就无法再改变,基于传统HMM的生物传感器也会局限于某一种模式的测量上。因此,采用可调谐材料的HMM研究就十分重要,它可以在不改变HMM组成以及每层厚度的情况下实现双曲色散区间的改变。更重要的一点是,基于HMM的生物传感器一般都是通过实现动量匹配来完成^[24-25],这需要在结构中额外加入棱镜或者光栅,对于生物传感器而言这增加了加工的成本并且使其更难与检测平台结合。最近理论以及实验的研究已经表明,通过激发布鲁斯特模式可以在HMM中发现一个很强的Goos-Hänchen(GH)位移^[26],从而使其表现出很强的传感特性^[27-28]。

研究设计了一个VO₂-TiN多层膜可调谐的HMM生物传感器。设计的HMM结构响应波段在可见光范围,使用了TiN作为金属层材料,这是因为TiN在可见光波段有着较强的等离子共振效应,它的光学性质和金相仿并且有着良好的高温热稳定性^[29]。电介质层所使用的VO₂是一种良好稳定的相变材料,在室温下VO₂是具有单斜晶系结构的绝缘体,一旦加热到一定温度后它的结构就会转变为四方晶系金红石形态,通过两种相态的改变使其有效折射率发生变化以此来调谐HMM结构的光学特性。最后通过仿真计算从自由空间激发了HMM结构的布鲁斯特模式,在可见光波段实现了极高的可调谐的GH位移,这是评判生物传感器灵敏特性的一个重要参量。所设计出的传感器可以无需棱镜或光栅,通过从自由空间入射光检测溶液的折射率变化来确定溶液的浓度,结构简单,便于与微流控实验平台集成,在可见光波段有着较高的检测灵敏度并且可以调谐模式,为以后在临床医学疾病诊断以及实时定点医疗护理等领域提供了很好的应用前景。

1 可调谐双曲超材料生物传感器的结构设计

图1(a)所示的是基于VO₂的HMM生物传感器3D示意图,所设计的HMM结构由十层交替的TiN以及VO₂组成,结构基底为SiO₂,TiN以及VO₂厚度分别为25 nm和15 nm。当金属层以及电介质层

的厚度都足够满足次波长时,整个多层膜结构HMM就可以根据有效介质理论(Effective Medium Theory, EMT)当成一个整体。设计出来的HMM的有效介电常数 $\epsilon_{//}$ 以及 ϵ_{\perp} 都可通过公式计算得到^[30]:

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

$$\epsilon_{\perp} = \frac{\epsilon_d \epsilon_m}{f\epsilon_d + (1 - f)\epsilon_m} \quad (2)$$

$$f = \frac{h_m}{h_m + h_d} \quad (3)$$

其中 ϵ_m 和 ϵ_d 分别是金属和电介质的介电常数, h_m 和 h_d 则是金属层和电介质层的厚度, f 则是对应金属层的比例系数。TiN以及VO₂的介电常数数据分别为先前研究的实验数据的拟合模型^[31-32]。VO₂在

30 °C和85 °C时分别达到两种稳定状态,图1(b)所示为它在相变前后的介电常数变化,它在接近68 °C时已经发生了相变。图1(c)和图1(d)所展示的就是根据EMT理论计算得到的VO₂-TiN多层膜可调谐的HMM结构的有效介电常数。从图中就可以看到,当VO₂相变前,整个HMM结构在波长位于500 nm到647 nm时出现了第一类双曲型色散($\epsilon_{//} > 0, \epsilon_{\perp} < 0$)。对于处于相变后的VO₂来说,整个HMM结构的第一类双曲型色散区间为503 nm到600 nm,第二类双曲型色散($\epsilon_{//} < 0, \epsilon_{\perp} > 0$)则是位于677 nm之后,整个色散区间的蓝移是因为相变后VO₂的介电常数要低于相变前。这表明可以通过改变VO₂的相态来改变HMM结构的双曲色散区间,从而得到一个可调谐的HMM结构。

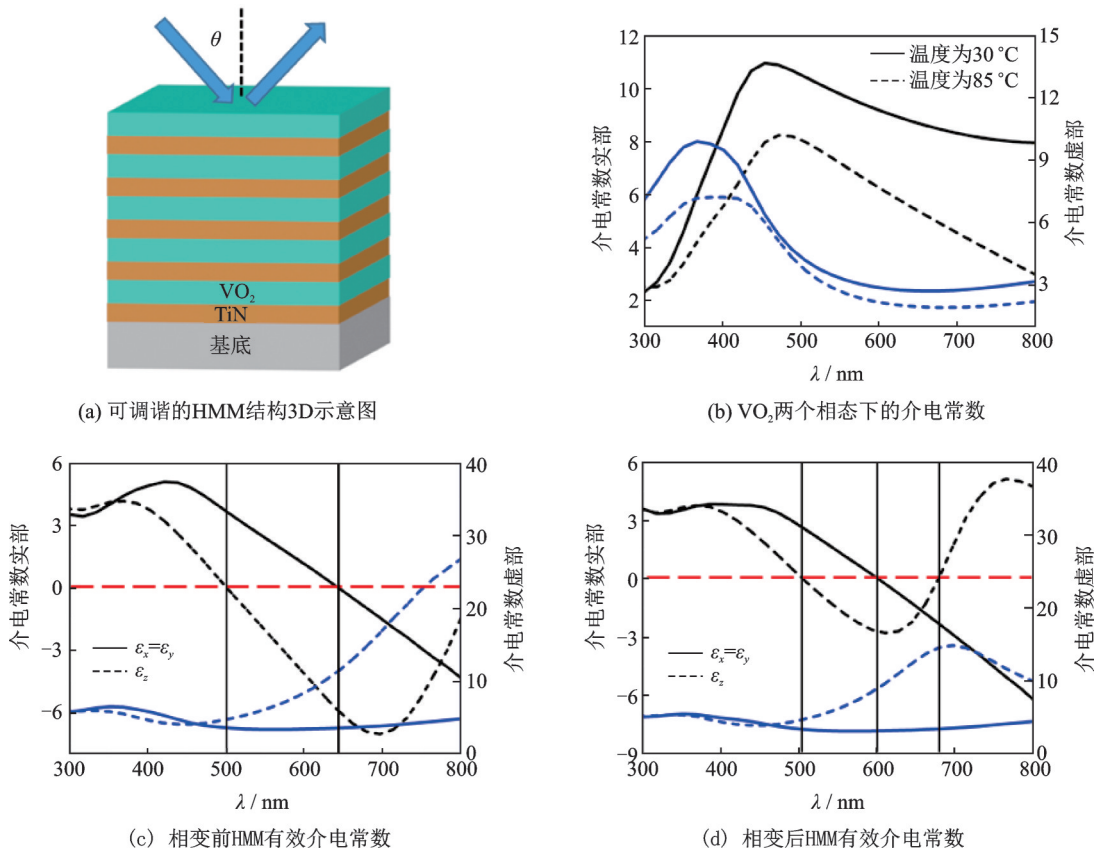


图1 可调HMM结构设计以及有效介电常数

Fig.1 Design schematic and dielectric constant of tunable HMM

自然光经过电介质界面,如果当入射角为某个特定角度时,它的反射光就只会是振动方向与入射面垂直的线偏振光,这个角度就是布鲁斯特角。光不通过棱镜或光栅,从自由空间直接入射到HMM结构上,如果从布鲁斯特角入射激发了布鲁斯特模式,光就更多地与介质发生作用,强化了表面等离子共振(Surface Plasmonic Resonance, SPR)并造成

了相位的突变,此时就会出现一个很强的GH位移^[27]。为了验证在VO₂-TiN多层膜HMM结构中布鲁斯特模式的存在,采用传输矩阵方法(Transfer-matrix Method, TMM)来计算电磁波在多层膜结构中的传播情况^[33]。利用TMM计算得到了p极化以及s极化状态下不同角度入射光的反射曲线,图2展示了计算得到的两种相态下的HMM的反射结果。

从图2可以看到,当波长位于600 nm附近时,整个HMM在小角度入射时都表现出了很低的反射,这是因为材料在可见光波段有比较大的损耗且在该区间呈现出了一定的透射,当波长大于700 nm时整个HMM都体现了较强的反射。对于相变前的HMM结构,在波长位于500 nm到624 nm,也就是位于第一类双曲色散区间时,总体在较大的入射角入射时都有较小的反射,如图2(a)所示,并且在波长为529 nm且入射角为61°时出现了零反射。从图2(b)中可知,此时s极化入射光得到的反射率接近50%,这表明了在相变前VO₂-TiN多层膜HMM结构在第一类双曲型色散区间是支持布鲁斯特模式的。通过改变VO₂的相态,可以看到模式区间的改变如图2(c)和2(d)所示。值得注意的是,HMM结构在相变后的第一类双曲型色散区间内仍能观察到与相变前类似的情况,但是在它的第二类双曲型色散区间内(波长大于677 nm)p极化以及s极化的反射都很强,此时可以认定该色散区间是不支持布鲁斯特模式的。最终可以发现VO₂相变后,整个布鲁斯特模式区间出现了一定的蓝移,这主要是由于改变了VO₂的相态后HMM有效介电常数也发生改

变,并且在波长为509 nm以及入射角为60°时计算得到了近乎零反射。

先把VO₂相变前的HMM作为研究对象,为了进一步研究布鲁斯特模式对HMM的影响,通过之前的计算就可以得出当波长为529 nm的p极化入射光以61°角度入射时,整个HMM是呈现出零反射的,而当同等条件的s极化入射光入射后得到的反射率是接近50%的,考虑到材料在可见光波段的损耗以及共振透射,这仍然是比较高的反射率。因此可以认为在相变前HMM的布鲁斯特角为61°,并且它的激发波长为529 nm。之后利用TMM,计算得到了在不同入射角下,HMM的椭圆参量(Ψ, Δ),其中 $\Delta = \varphi_p - \varphi_s, \varphi_i (i = p, s)$ 则是p极化(s极化)时反射光的相位。如图3(a)所示,可以看到当入射光波长为529 nm且入射角为61°时, Ψ 达到一个最低值。并且在该角度附近出现了一个将近180°的相位突变。对于相变后的HMM,将入射光波长设置为509 nm,可以看到,和预期一样 Ψ 在60°时到达一个最低值并且也在附近出现了相位的突变,但相较于相变前其突变程度大大减小了。由于相位的突变,所设计的HMM结构可以在布鲁斯特角处得到一个

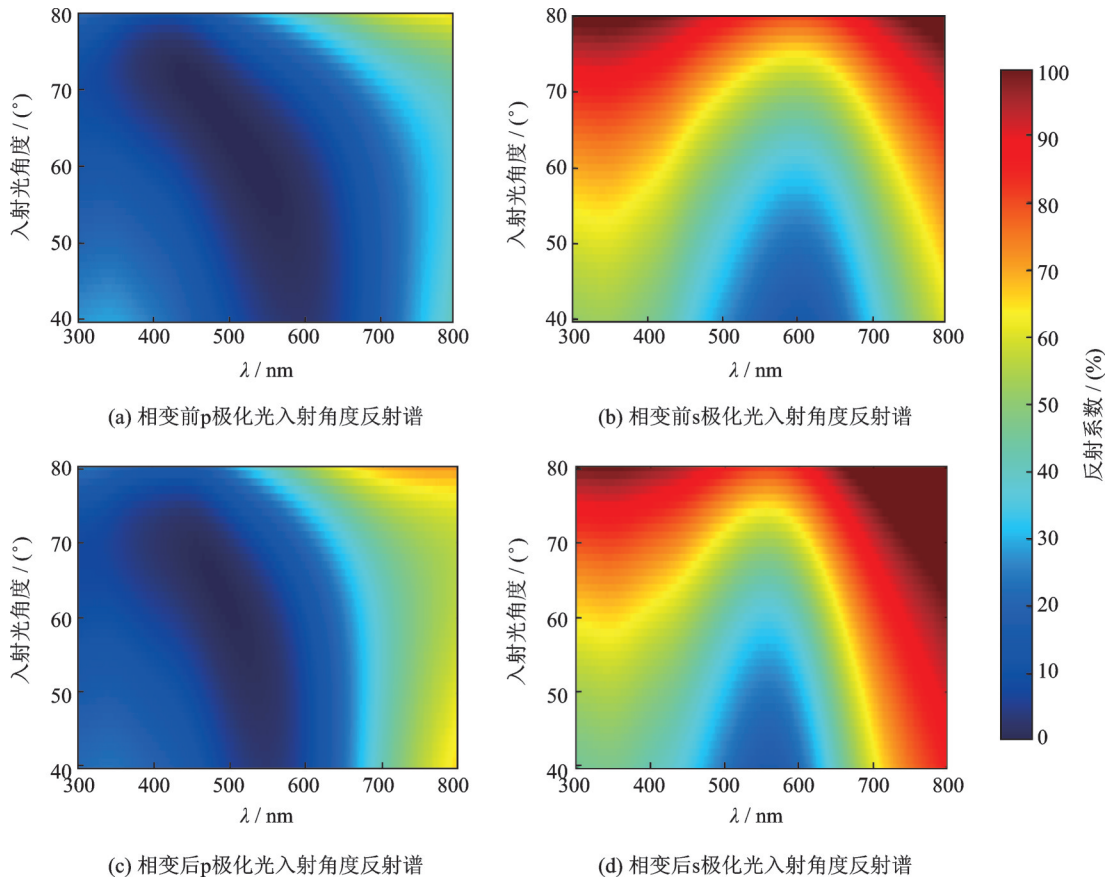


图2 相变前后不同极化光入射得到的角度反射谱

Fig.2 Angular reflectance spectrum of HMM under different polarization before and after transition

很强的 GH 位移,具体可以由以下公式计算得到^[34]:

$$s = -\frac{1}{k} \frac{d\Delta}{d\theta} \quad (4)$$

其中, k 代表入射光的波数, Δ 为 p 极化以及 s 极化入射得到的反射光的相位差, θ 则是入射光的角度。根据公式计算得出,HMM 结构的 GH 位移在其布鲁斯特角处达到最大值,并且通过改变 VO₂ 的相

态,可以对 GH 位移做到一个调谐,相变前极值为 75,而相变后变化为 1.5 左右,如图 3(b)所示。可以看到,在 VO₂ 相变前后, GH 位移不仅在角度上发生了变化,其幅值也出现了很大的变化,这是由各自在对应角度上相位突变程度所决定的。至此,一个可从自由空间激发并可调谐的 HMM 结构就已经实现了。

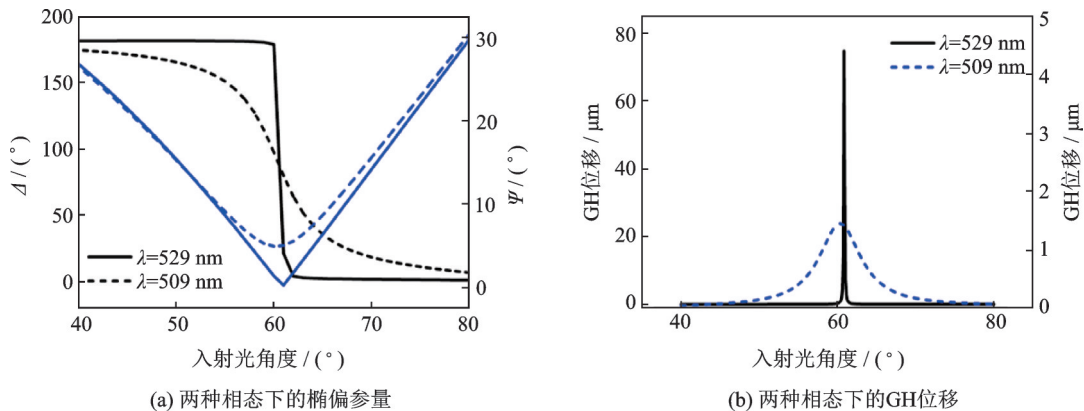


图3 计算得到的对应不同波长入射光下椭圆参量以及 GH 位移

Fig.3 Simulated parameters and GH shift of HMM at two working states

2 HMM 生物传感器传感性能表征

为了进一步验证 VO₂-TiN 多层膜 HMM 结构在生物传感器上的应用潜力,文中设计了一种将微流控腔体与 HMM 结构结合的非标记测量生物传感仿真模型,并且将仿真环境设置为丙三醇溶液。图 4(a)是所设计的传感器仿真模型的剖面图,外壳采用 BK7 作为基底,是一种标准的生物医学仪器使用的材料,它的折射率为 1.515。对于这个传感器仿真模型,在微流腔内注入要测定的溶液,将不同极化状态以及不同入射角度的入射光从模块上方照射并采集分析反射光谱的信息就可以确定溶液的折射率并以此测量出对应溶液的浓度。由于 VO₂ 相变前后计算得到的 GH 位移差距非常大,所以两种相态应该应用于两种不同量程下更加合理。对于 VO₂ 相变前的传感器模型,先是采用低浓度丙三醇作为仿真计算的有机溶液,以去离子水作为载体。标准去离子水的折射率为 1.333,丙三醇的浓度分别为 0.5%,1%,2.5%,5% 以及 10% (w/v),以去离子水为基准,当作其是丙三醇浓度为零时的情况。HMM 结构计算得到的 GH 位移对于表面折射率的变化十分敏感,因此当位于微流腔内的丙三醇溶液浓度发生变化时,结构表面层折射率发生变化,其在特定波长下计算得到的 GH 位移峰值也会变化,

计算两者之间的变化关系就可以实现 HMM 结构在折射率传感上的应用。通过 TMM 计算原理,得到相变前后的 GH 位移根据不同溶液浓度的变化关系如图 4(b)所示。对于高浓度的丙三醇溶液,浓度分别为 10%,20%,30%,40%,50% (w/v),则传感器模型计算得到的 GH 位移随溶液浓度变化关系如图 4(c)所示。对于 VO₂ 相变后的传感器模型,同样采用大浓度比例的丙三醇溶液,图 4(d)展示的就是其 GH 位移变化与溶液浓度的关系。

灵敏度是衡量生物传感器性能的重要指标,对于折射率传感器来说,灵敏度通常为可测量到的物理量变化除以其折射率的变化,对于文中的传感器模型,这个可测量物理量就是 GH 位移。因此 VO₂ 相变前,对于低浓度的甘油溶液这个传感器的灵敏度最高可达到 $6.75 \times 10^6 \text{ nm RIU}^{-1}$ 。在最近的传感器研究领域,在可见光领域基于 GH 位移探测可以达到 $2.2 \times 10^6 \text{ nm RIU}^{-1}$ 灵敏度^[35],而另一种使用二维材料的 HMM 结构则可以达到 $6.6 \times 10^6 \text{ nm RIU}^{-1}$ 灵敏度^[36],因此设计出来的传感器也是典型的超高灵敏度型传感器。相变前 HMM 的 GH 位移最大值为 75,随着结构表面折射率的增大,该值是逐渐下降的,因此相变前 HMM 传感器对折射率的灵敏范围是有限的,当超出一定量程后灵敏度就会下降导致无法准确判断出溶液成分。在高

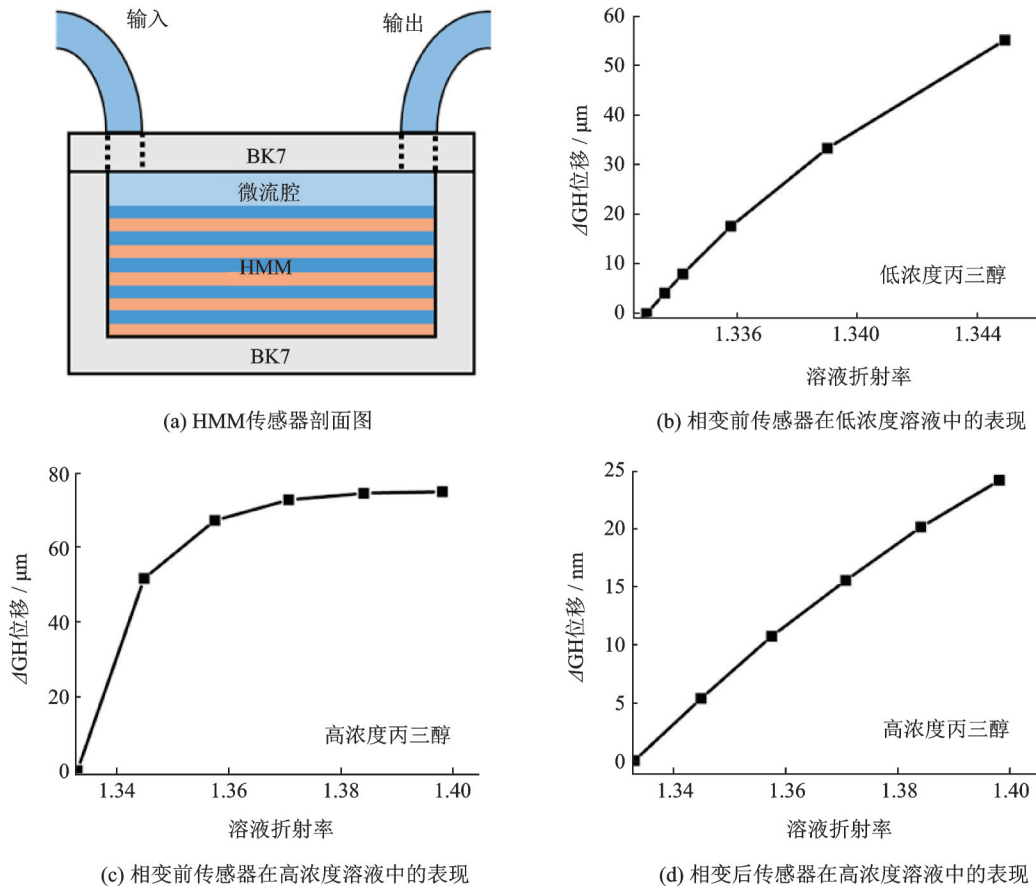


图4 HMM生物传感器的理论模型以及在不同浓度溶液中的GH位移与折射率之间的关系

Fig.4 Representation schematic of the HMM biosensor and plots of GH shifts as a function of the refractive index of glycerol

浓度的甘油溶液折射率检测中,可以看到当浓度逐渐增大到50%,GH位移变化量逐渐减少,对应的灵敏度也在急剧下降。而相变后的HMM生物传感器,其在高浓度的甘油溶液折射率检测仿真中灵敏度约为 450 nm RIU^{-1} ,表现一般但是在0~50%范围内都有着很好的稳定性。相变前是可以针对极低浓度溶液检测的高灵敏度工作模式,但是检测量程有限,而相变后则是能适用到更大量程范围的低灵敏度工作模式。两者结合起来就可以针对一种溶液浓度进行更加细致的检测,低灵敏度工作模式可以确定大致溶液浓度范围;切换到高灵敏度工作模式,就可以对细小浓度变化进行精密检测。文中所设计的传感器只需要一种结构,通过改变相变材料的状态就可以切换传感器的工作模式,对不同浓度范围的溶液进行检测。这种可以从自由空间激发测量并且可调谐的HMM生物传感器,证明了多模式可调谐低加工成本的折射率检测传感器研究是很有前景的。从折射率检测衍生,就可以设计出传感器应用到具体检测场景,如免疫反应、病毒抗原抗体结合等^[37-39],对于临床医学治疗以及疾病检

测有着重大意义。

3 结论

文章设计了一种在可见光波段基于布鲁斯特模式的可调谐生物传感器,使用了TiN(25 nm)以及相变材料VO₂(15 nm)交替组成的HMM结构,通过调节VO₂相态可以改变HMM结构的有效介电常数,进一步改变其双曲色散区间的分布情况。并且通过从自由空间入射p极化入射光来激发HMM结构的布鲁斯特模式,可以得到对应波长下的相位突变并以此实现一个较强的GH位移。根据设计好的传感器模型,利用TMM方法计算得到了最高灵敏度为 $6.75 \times 10^6 \text{ nm RIU}^{-1}$,并且传感器的两种灵敏度工作状态可以作用于不同的测量区间。最终证明,VO₂-TiN多层膜可调谐的HMM结构作为生物传感器有着低成本以及高灵敏度可调谐工作模式的优点,为基于超材料的生物传感器设计以及制造提供了较好的理论基础。

参 考 文 献

- [1] Huang B, Babcock H, Zhuang X W. Breaking the diffraction barrier: Super-resolution imaging of cells[J]. *Cell*, 2010, 143(7): 1047-1058.
- [2] Zeng S W, Baillargeat D, Ho H P, et al. Nanomaterials enhanced surface plasmon resonance for biological and chemical sensing applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(10): 3426-3452.
- [3] Zijlstra P, Paulo M R, Orrit M. Optical detection of single non-absorbing molecules using the surface plasmon resonance of a gold nanorod [J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(6): 379-382.
- [4] Ament I, Prasad J, Henkel A, et al. Single unlabeled protein detection on individual plasmonic nanoparticles[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(2):1092-1095.
- [5] Im H, Shao H, Park Y I, et al. Label-free detection and molecular profiling of exosomes with a nano-plasmonic sensor[J]. *Nature Biotechnology*, 2014, 32(5):490-495.
- [6] Wu C H, Khanikaev A B, Adato R, et al. Fano-resonant asymmetric metamaterials for ultrasensitive spectroscopy and identification of molecular monolayers[J]. *Nature Materials*, 2012, 11(1):69-75.
- [7] Qiu S J, Chen Y, Xu F, et al. Temperature sensor based on an isopropanol-sealed photonic crystal fiber in-line interferometer with enhanced refractive index sensitivity [J]. *Optics Letters*, 2012, 37(5):863-865.
- [8] Jia S, Wang Y, Xu D, et al. Temperature sensor based on fiber ring laser with sagnac loop [J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2016, 28(7):794-797.
- [9] Chen G Y, Ming D. A review of microfiber and nanofiber based optical sensors[J]. *Open Optics Journal*, 2013, 7(7):32.
- [10] Raether H. Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings[M]. Berlin: Springer Heidelberg, 1988.
- [11] Angelis F D, Gentile F, Mearini F, et al. Breaking the diffusion limit with super-hydrophobic delivery of molecules to plasmonic nanofocusing SERS structures [J]. *Nature Photonics*, 2011, 5(11):682-687.
- [12] Anker J N, Hall W P, Lyandres O, et al. Biosensing with plasmonic nanosensors[J]. *Nature Materials*, 2008, 7(6):442-453.
- [13] Acimovic S S, Ortega M A, Sanz V, et al. LSPR chip for parallel, rapid, and sensitive detection of cancer markers in serum [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(5):2636-2641.
- [14] Kravets V G, Schedin F, Jalil R, et al. Singular phase nano-optics in plasmonic metamaterials for label-free single-molecule detection[J]. *Nature Materials*, 2013, 12(4):304-309.
- [15] Brolo A G. Plasmonics for future biosensors[J]. *Nature Photonics*, 2012, 6(11):709-713.
- [16] Poddubny A, Iorsh I, Belov P, et al. Hyperbolic metamaterials [J]. *Nature Photonics*, 2013, 7(12):948-957.
- [17] Baqir M A, Choudhury P K, Farmani A, et al. Tunable plasmon induced transparency in graphene and hyperbolic metamaterial-based structure[J]. *IEEE Photonics Journal*, 2019, 11(4): 4601510.
- [18] Caligiuri V, Dhama R, Sreekanth K V, et al. Dielectric singularity in hyperbolic metamaterials: The inversion point of coexisting anisotropies[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6:20002.
- [19] Yu G, Jacob Z. Thermal hyperbolic metamaterials [J]. *Optics Express*, 2013, 21(12):15014-15019.
- [20] Sreekanth K V, Alapan Y, Elkabbash M, et al. Extreme sensitivity biosensing platform based on hyperbolic metamaterials [J]. *Nature Materials*, 2016, 15(6):621-627.
- [21] Vasilantonakis N, Wurtz G A, Podolskiy V A, et al. Refractive index sensing with hyperbolic metamaterials: Strategies for biosensing and nonlinearity enhancement [J]. *Optics Express*, 2015, 23(11):14329-14343.
- [22] Sreekanth K V, Elkabbash M, Alapan Y, et al. Hyperbolic metamaterials-based plasmonic biosensor for fluid biopsy with single molecule sensitivity [J]. *Epj. Applied Metamaterials*, 2017, 4:1.
- [23] Baqir M A, Farmani A, Fatima T, et al. Nanoscale, tunable, and highly sensitive biosensor utilizing hyperbolic metamaterials in the near-infrared range[J]. *Applied Optics*, 2018, 57(31): 9447-9454.
- [24] Kabashin A V, Evans P, Pastkovsky S, et al. Plasmonic nanorod metamaterials for biosensing[J]. *Nature Materials*, 2009, 8(11):867-871.
- [25] Sreekanth K V, Alapan Y, Elkabbash M, et al. Enhancing the angular sensitivity of plasmonic sensors using hyperbolic metamaterials[J]. *Advanced Optical Materials*, 2016, 4(11):1767-1772.
- [26] Goos F, Hnchen H. Ein neuer und fundamentaler versuch zur totalreflexion[J]. *Annalen der Physik*, 1947, 1(7-8):333-346.
- [27] Xu C R, Xu J P, Song G, et al. Enhanced displacements in reflected beams at hyperbolic metamaterials[J]. *Optics Express*, 2016, 24(19):21767-21776.
- [28] Sreekanth K V, Mahalakshmi P, Han S, et al. Brewster mode-enhanced sensing with hyperbolic metamaterial [J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(21):1900680.
- [29] Qiu G Y, Thakur A, Xu C, et al. Detection of glioma-derived exosomes with the biotinylated antibody-functionalized titanium nitride plasmonic biosensor [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 29(9):1806761.
- [30] Shekhar P, Atkinson J, Jacob Z. Hyperbolic metamaterials: Fundamentals and applications[J]. *Nano Convergence*, 2014, 1(1):14.
- [31] Schnabel V, Spolenak R, Doebeli M, et al. Structural color sensors with thermal memory: Measuring functional properties of Ti-based nitrides by eye [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(20):1800656.