文章编号:1001-9014(2022)01-0151-18

DOI:10.11972/j.issn.1001-9014.2022.01.011

# 亚波长薄膜堆栈超构材料:理论及应用

文政绩1, 李晓温1, 赵文超1.2, 孙 艳1, 郝加明1.3\*, 戴 宁1.4, 褚君浩1.3

(1. 中国科学院上海技术物理研究所 红外物理国家重点实验室, 上海 200083;

2. 湖州学院电子与信息系,浙江湖州 313000;

3. 复旦大学光电研究院,上海 200433;

4. 国科大杭州高等研究院物理与光电工程学院,浙江杭州 310024)

**摘要:**亚波长薄膜堆栈超构材料,作为超构材料领域一个特殊的组成部分,因其具有亚波长厚度、无需复杂光刻加 工以及可低成本大面积制备等诸多优点,吸引了人们越来越多的关注。本文聚焦回顾近些年亚波长薄膜堆栈超构 材料相关研究进展,首先简要回顾了多层薄膜堆栈体系的基础理论研究方法,侧重介绍了亚波长薄膜堆栈超构材 料的新理论新设计;接着,着重介绍了基于亚波长薄膜堆栈超构材料的若干典型应用,具体包括结构色调控、光致 发光增强、窄带红外光源、红外伪装以及其他一些有趣应用;最后,探讨并展望了亚波长薄膜堆栈超构材料领域未 来的发展方向以及其可能遇到的问题挑战。

**关 键 词:**超构材料; 亚波长; 薄膜堆栈; 光学器件 中图分类号:0436;0431.1 **文献标识码:** A

# Subwavelength thin-film stack metamaterials: theory and applications

WEN Zheng-Ji<sup>1</sup>, LI Xiao-Wen<sup>1</sup>, ZHAO Wen-Chao<sup>1,2</sup>, SUN Yan<sup>1</sup>, HAO Jia-Ming<sup>1,3\*</sup>, DAI Ning<sup>1,4</sup>, CHU Jun-Hao<sup>1,4</sup>

(1. State Key Laboratory of Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;

2. Department of Electronics and Information, Huzhou University, Huzhou 313000, China;

3. Institute of Optoelectronics, Fudan University, Shanghai 200433, China;

4. College of Physics and Optoelectronic Engineering, Hangzhou Institute for Advanced Study, University of Chinese Academy of Sciences, Hangzhou 310024, China)

**Abstract**: Subwavelength thin-film stack metamaterials, as a special group of metamaterials, have attracted much attention owing to their subwavelength thickness, ease of fabrication, low-cost and large-area fabrication capacities, etc. In this article, the recent research progress of the theory and applications based on subwavelength thin-film stack metamaterials is reviewed. We first focus on the overview of the theoretical background and the newly developed techniques for subwavelength thin-film stack metamaterials. Then, we highlight the progress of recent applications, including structural colors, photoluminescence (PL) enhancement, thermal emitter and infrared stealth, etc. Finally, the future opportunities and challenges about further research on the subwavelength thin-film stack metamaterials are also addressed. **Key words**: metamaterials, subwavelength, thin-film stacks, optical devices

收稿日期:2021-11-02,修回日期:2021-11-11 Received date:2021-11-02,Revised date:2021-11-11

**基金项目**:国家重点研发计划(2017YFA0205800),国家自然科学基金项目(62075231),上海市科委项目(20JC1414603),上海市科技创新项目 (2021-cyxt1-kj04),中国博士后科学基金资助(2021M703335)

Foundation items: National Key R&D Program of China (2017YFA0205800); National Natural Science Foundation of China (62075231); Shanghai Science and Technology Committee (20JC1414603); Shanghai Innovation Project (2021-cyxt1-kj04), China Postdoctoral Science Foundation (2021M703335)

作者简介(Biography): 文政绩(1993-),男,江西吉安人,博士后,主要研究领域为人工微结构光/辐射谱调控理论与应用。 E-mail: wenzhengji@mail.sitp.ac.cn

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup>通讯作者(Corresponding author): E-mail: jmhao@fudan. edu. cn

### 引 言

薄膜光学是一门历史悠久的学科,早在17世纪 后半叶,牛顿在进一步探究胡克所研究的肥皂泡薄 膜色彩问题时,将一块曲率半径很大的凸透镜凸面 与另一块近似为平板的曲率半径更大的双凸透镜 紧贴,他从反射光中观察到一系列明暗相间的同心 圆环<sup>[1-2]</sup>,此即"牛顿环"现象,其物理本质为光的薄 膜干涉,由此拉开了薄膜光学研究的序幕。1817 年,夫琅禾费利用化学腐蚀的方法成功地制备了光 学减反膜,开创了制备光学薄膜的先河<sup>[3]</sup>。但真正 使薄膜光学得以大发展是在20世纪30年代以后, 真空镀膜技术的发展与成熟,为制备各种光学薄膜 提供了先决条件<sup>[4]</sup>。基于光学薄膜堆栈的器件已在 薄膜结构色<sup>[5]</sup>、光学减反膜<sup>[6-7]</sup>、滤光片<sup>[8]</sup>、薄膜带隙 材料<sup>[9]</sup>、量子点薄膜<sup>[10]</sup>以及红外探测薄膜<sup>[11]</sup>等众多 领域得到了广泛应用。

传统的光学薄膜堆栈结构主要是利用多层膜 的干涉效应以实现各种功能,因此每层薄膜的光学 厚度通常是四分之一个工作波长的整数倍,也就是 说,膜厚与工作波长处于同一数量级甚至远大于工 作波长[12-14]。近年来,受人工微结构超构材料理念 的启发,由厚度远小于工作波长的薄膜组成的多层 膜结构,即亚波长薄膜堆栈超构材料[15-25],引起了 人们的广泛关注。与传统的四分之一波长周期薄 膜堆栈结构和由人工亚波长微结构单元按特定的 顺序排列而成的体超构材料或超构表面[26-48]不同 的是,这类薄膜堆栈超构材料的"人工原子"为亚波 长平面光学薄膜。此类材料功能器件通常具有结 构简单、亚波长厚度、无需复杂微纳加工工艺、成本 低廉以及可大面积制备等诸多优点。研究还发现, 理论上在某临界条件下,原本适用于由亚波长微结 构单元所组成体系的局域有效媒质理论模型已然 失效,需要发展新的理论方法<sup>[49-60]</sup>。

本文将围绕亚波长薄膜堆栈超构材料领域近 年来的相关进展展开讨论,特别是介绍本课题组在 此领域所开展的主要研究工作。首先,简要介绍处 理这种结构体系的常见理论方法,比如多重散射 法、转移矩阵法,同时简述亚波长多层膜堆栈体系 在特定临界条件下传统局域等效媒质理论失效问 题,并给出该体系正确的、考虑了空间色散效应的 非局域等效媒质理论模型;接着,重点介绍基于此 类新理论新结构体系的一系列应用进展,具体包括 结构色调控、光致发光增强、窄带红外光源、红外伪 装、辐射制冷以及红外传感等;最后,基于上述理论 与应用的最新研究进展,对这些新理论新设计的亚 波长薄膜堆栈超构材料未来研究方向与应用前景 进行展望,总结并阐述此领域未来发展可能带来的 重要启发和影响。

## 亚波长薄膜堆栈超构材料的理论背景及 相关进展

#### 1.1 多重散射法

最简单的亚波长薄膜堆栈超构材料设计是单 层介质薄膜沉积于足够厚金属薄膜衬底上。这类 简单的多层膜结构体系的光学行为可以利用多光 束分波的方法进行求解,如图1所示,假设光从空气 (*N*<sub>1</sub>=1)中入射到介质薄膜(*N*<sub>2</sub>=*n*<sub>2</sub>+*ik*<sub>2</sub>)中,经过金属 薄膜(*N*<sub>3</sub>=*n*<sub>3</sub>+*ik*<sub>3</sub>)衬底往复反射到空气与介质界面 (反射系数为*r*<sub>0</sub>,*r*<sub>1</sub>,*r*<sub>2</sub>,*r*<sub>3</sub>,…),将所有分波反射系数 矢量相加,可得该结构体系的反射系数为<sup>[61-62]</sup>:

$$r = r_0 + r_1 + r_2 + r_3 + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} r_n = \frac{\tilde{r}_{12} + \tilde{r}_{23} e^{2i\tilde{\beta}}}{1 + \tilde{r}_{12} \tilde{r}_{23} e^{2i\tilde{\beta}}}, (1)$$

其中, $r_m$ 代表第*m*阶分波反射系数(0 < m < n),可表示为:

$$r_{m} = \begin{cases} \tilde{r}_{12}, & m = 0\\ \tilde{t}_{12} \tilde{t}_{21} \tilde{r}_{23}^{m} \tilde{r}_{21}^{m-1} e^{2im\beta}, & m \ge 1 \end{cases}$$
(2)

 $\tilde{r}_{\mu}$ 和 $\tilde{t}_{\mu}$ 表示光从媒介 $j(j=1,2,3\cdots)$ 入射到媒介  $k(k=1,2,3\cdots)$ 的菲涅尔反射系数和菲涅尔透射系 数,分别为:

$$\tilde{r}_{jk} = \begin{cases} \frac{N_j \cos \theta_j - N_k \cos \theta_k}{N_j \cos \theta_j + N_k \cos \theta_k}, & \text{TE}\ \text{if}\ \text{if}\ \\ \frac{N_k \cos \theta_j - N_j \cos \theta_k}{N_k \cos \theta_j + N_j \cos \theta_k}, & \text{TM}\ \text{if}\ \\ \frac{2N_j \cos \theta_j}{N_j \cos \theta_j + N_k \cos \theta_k}, & \text{TE}\ \text{if}\ \\ \frac{2N_j \cos \theta_j}{N_k \cos \theta_j + N_k \cos \theta_k}, & \text{TE}\ \text{if}\ \\ \frac{2N_j \cos \theta_j}{N_k \cos \theta_j + N_i \cos \theta_k}, & \text{TM}\ \text{if}\ \\ \end{cases}$$
(3)

 $\tilde{\beta} = \frac{2\pi}{\lambda} N_2 h \cos \theta_2$ 为光在介质层中的传播常数,

 $\theta_j$ 表示光在媒介 $j(j=1,2,3\cdots)$ 中的入射角度。

图 1(a) 左图所展示的为传统的简单双层薄膜 光学结构设计示意图,其由一层无损耗的介质膜生 长于金属衬底上组成。为实现对反射光强度的有 效调节,结构通常会利用到法布里-玻罗(FP)共振 条件,这时就要求介质层的厚度需满足 h=mλ/4N<sub>2</sub> (m=1,2,3…)<sup>[4]</sup>。在这种共振条件下,各个阶数的 分波反射系数都位于反射系数复平面中的实轴(Re [r])上,如图1(a)右图所示,且相位变化遵循传统的 0或π改变。如果最终各阶分波系数从原点出发又 能回到原点,则表示体系的反射为零,又因底层金 属衬底的厚度足够厚,也就没有透射光,因此体系 可实现对入射光的完美吸收。

2012至2013年间, Capasso等人<sup>[5,18]</sup>指出了如 果将图1(a)结构中的无损耗介质替换成高吸收介 质,即使介质的厚度非常薄,远小于工作波长(见图 1(b)左图),体系同样可以做到对反射光强度的高 效调控。其原理在于,由于顶层介质材料为高吸收 材料,具有很大的消光系数,各分波反射系数相位 的改变不再是简单的0或者π,也就是说,在反射系 数的复平面上,分波反射系数的分布可偏离实轴, 而且只需选取非常薄的介质厚度,各分波光束合成 反射系数最终也可以回到坐标原点,实现对入射光 的完美吸收,如图1(b)右图所示。此类基于非对称 FP共振模式的亚波长薄膜堆栈超构材料的出现,很 快吸引了人们的注意,类似的结构设计相继被提 出,并应用于结构色、光致发光增强以及光电探测 等领域。

#### 1.2 转移矩阵法

对于周期性多层薄膜堆栈超构材料,由于薄膜 堆栈层数较多,如果再用多重散射法计算其光学响 应显然已不太适合。转移矩阵方法可对任意层数 的薄膜堆栈超构材料进行理论求解,它是一种通用 的、普适的计算方法。图2(a)所展示的是一周期性 亚波长薄膜堆栈超构材料<sup>[49]</sup>,它由两种不同介质交 替组成,相应的介电常数分别为ε<sub>1</sub>和ε<sub>2</sub>,厚度分别为 d<sub>1</sub>和d<sub>2</sub>。光从介电常数为ε<sub>in</sub>的媒介中以θ<sub>in</sub>的角度入 射,从介电常数为ε<sub>in</sub>的媒介中透射,周期数为N。根 据图2(b)所示的转移矩阵计算流程,该结构体系的 光学响应可通过如下的方程式进行求解<sup>[58,63-64]</sup>:

其中,r和t分别为该结构的反射系数和透射系数。  $M_{i,j} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + \Delta & 1 - \Delta \\ 1 - \Delta & 1 + \Delta \end{pmatrix}$ 表示光从第i层传播到第j 层的转移矩阵, $\Delta = \begin{cases} k_{j,i}/k_{i,i}, & \text{TE偏振} \\ \varepsilon_{j}k_{i,i}/(\varepsilon_{i}k_{j,i}), & \text{TM偏振} \end{cases}$ 表示两 个偏振态下的矩阵转换参数。 $P_{i} = \begin{pmatrix} e^{ik_{i,i}d_{i}} & 0 \\ 0 & e^{-ik_{i,i}d_{i}} \end{pmatrix}$ 表 示光在第i层传播的传播矩阵, $k_{i,i}$ 代表第i层的总波 矢 $k_{i}$ 的z分量, $d_{i}$ 表示第i层材料的厚度。

根据公式(5)可以得出整个体系的Q矩阵,即 Q<sup>™M</sup>。因此,可计算出r和t,分别为:



图 1 (a)传统的薄膜堆栈光学结构设计:无损耗的四分之一波长厚度介质层沉积于足够厚金属薄膜衬底,及相应的分波计算 相图,(b) 亚波长薄膜堆栈超构材料设计:高吸收的超薄厚度介质层沉积于足够厚金属薄膜衬底,及相应的分波计算相图<sup>[18]</sup> Fig. 1 (a) Conventional thin-film structure design: reflection process of a quarter-wave film with low losses on a perfectly reflecting substrate, the reflected partial waves are represented on the complex plane, (b) subwavelength thin-film stack metamaterials design: reflection process from a highly absorbing, ultra-thin film on a perfectly reflecting substrate and the corresponding partial waves phasor diagram<sup>[18]</sup>



图2 (a)亚波长周期性薄膜堆栈超构材料示意图<sup>[49]</sup>,(b)对 应的转移矩阵计算过程<sup>[63]</sup>

Fig. 2 (a) Schematic diagram of periodic subwavelength thin-film stack metamaterials<sup>[49]</sup>, (b) the corresponding calculation process of transfer matrix method<sup>[63]</sup>

$$r^{TMM} = -\frac{Q_{21}^{TMM}}{Q_{22}^{TMM}}, \quad t^{TMM} = Q_{11}^{TMM} - \frac{Q_{12}^{TMM}Q_{21}^{TMM}}{Q_{22}^{TMM}}.$$
 (6)

最终,对透反射系数取模平方,得:

$$R = |r|^2, T = |t|^2$$
 . (7)

公式(7)即为该结构体系的反射率和透射率。 原则上无论亚波长薄膜堆栈超构材料的层数为多 少层,只需要知道每层材料的光学参数n和k,以及 材料的厚度、入射偏振和角度等信息,都可以通过 转移矩阵方法最终求得整个结构体系的透反射 光谱。

#### 1.3 非局域等效媒质理论

等效媒质理论(Effective-Medium Theory, EMT)是处理长波条件下复杂纳米结构体系光响 应的一套强有力的工具。常见的等效媒质理论 处理方法有以下两种<sup>[56]</sup>:1)反解法,即通过模拟 计算或实验测试获得的结构体系的透反射谱或 透反射系数,对其表达式进行等效反解处理,再 利用 Kramers-Kronig 转换(即K-K关系),去除掉 其中的非物理解,最后就可得到有物理意义的等 效光学参数;2)公式法,直接利用特定结构体系 下的具体的解析表达式,和结构以及材料参数建 立联系,得到其等效光学参数。常见的几种直接 利用公式获取等效光参的方法有 Maxwell Garnett 模型、Bruggeman 模型以及取平均的线性模型 等<sup>[56,65]</sup>。本小节主要聚焦于周期性亚波长薄膜堆 栈超构材料的等效媒质理论,特别是在特定临界 条件下传统局域等效媒质理论(Local Effective-Medium Theory, LEMT)失效问题,给出该体系正确的、考虑了空间色散效应的非局域等效媒质理 论模型(Nonlocal Effective-Medium Theory, NEMT)。

图 3(a)为周期性亚波长薄膜堆栈超构材料结构示意图,与图 2(a)所示结构类似,为一维 ABAB 周期性交替堆栈结构体系。根据布洛赫定理,经过简单推导,该结构体系的色散关系式如下<sup>[66]</sup>:

$$\cos\left[k_{effz}\left(d_{1}+d_{2}\right)\right] = \cos\left(k_{1z}d_{1}\right)\cos\left(k_{2z}d_{2}\right) - \gamma\sin\left(k_{1z}d_{1}\right)\sin\left(k_{2z}d_{2}\right) , \quad (8)$$

其中,参数γ在TE和TM不同偏振条件下,分别满足 以下关系:

TE: 
$$\gamma_{TE} = \frac{1}{2} \left( \frac{k_{2z}}{k_{1z}} + \frac{k_{1z}}{k_{2z}} \right)$$
, TM:  
 $\gamma_{TM} = \frac{1}{2} \left( \frac{\varepsilon_2 k_{1z}}{\varepsilon_1 k_{2z}} + \frac{\varepsilon_1 k_{2z}}{\varepsilon_2 k_{1z}} \right)$ . (9)

准静态近似情况下,该周期性亚波长薄膜堆栈 超构材料可等效看作是均匀的单轴各向异性材料, 其等效介电常数张量可表示为<sup>[67]</sup>:

$$\bar{\bar{\varepsilon}}_{eff} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{//} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{//} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\perp} \end{pmatrix}$$
 (10)

为了计算方便,对公式(8)进行改写,得:  

$$k_{effe}(d_1 + d_2) = \arccos\left[\cos\left(k_{1z}d_1\right)\cos\left(k_{2z}d_2\right) - \gamma\sin\left(k_{1z}d_1\right)\sin\left(k_{2z}d_2\right)\right]$$
. (11)  
把式(11) 右坐部分看成熟体 8 即,

$$\delta = \cos\left(k_{1z}d_{1}\right)\cos\left(k_{2z}d_{2}\right) - \gamma\sin\left(k_{1z}d_{1}\right)\sin\left(k_{2z}d_{2}\right)$$
(12)

利用泰勒展开对公式(11)中的正弦、余弦函数 进行展开,取二阶近似,即可得到经典的局域等效 媒质理论表达式,如下<sup>[56,68]</sup>:

$$\begin{cases} \varepsilon_{\mathscr{I}}^{\mathit{LEMT}} = \frac{\varepsilon_1 d_1 + \varepsilon_2 d_2}{d_1 + d_2} \\ \varepsilon_{\perp}^{\mathit{LEMT}} = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 (d_1 + d_2)}{\varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_2 d_1} \end{cases}$$
(13)

公式(13)在大多数情况下可以很好地描述此 类薄膜堆栈材料体系的光学行为,是很常见、用途 很广泛的等效媒质近似表达式。

2014年, Sheinfux等人<sup>[49]</sup>指出在某些特殊情况下, 如当入射光在接近全内反射临界角入射时, 基于局域等效媒质理论模型计算所得光谱, 与结构体

系的真实光谱相比相去甚远(见图3(b)),但他们并 没给出模型失效原因。翌年,Zhukovsky等人<sup>[50]</sup>马上 实验验证了这种局域等效媒质模型失效的现象。 至此之后,一系列研究空间色散效应的等效媒质理 论模型(即非局域有效媒质理论)相继被提 出<sup>[52,54-55,58-60,67,69-71]</sup>,但大多数等效媒质模型表达式 过于复杂,或者只适用于单个偏振,其适用范围仍 有待提高。

最近,在前人工作的基础上,我们对相关问题 开展了研究,区别于之前工作中提出的采取泰勒展 开高阶近似策略<sup>[52,55,58-60]</sup>,我们将公式(8)右半部分 看作整体处理,这样不做泰勒展开,也就保留了所 有的高阶项,从而可具有更大的适用范围。

首先分析TE偏振,光在这种等效媒质中传播的 色散关系如下:

$$\frac{\omega^2}{c^2} = \frac{k_x^2}{\varepsilon_{\parallel}} + \frac{k_z^2}{\varepsilon_{\parallel}} \qquad . \tag{14}$$

其等效波矢的z分量k<sub>eff</sub>可表示为:

$$k_{effz}^{TE} = k_0 \sqrt{\varepsilon_{//} - \varepsilon_{in} \sin^2 \theta_{in}} \qquad . \tag{15}$$

同理,也可写出TM偏振下等效媒质的色散 关系:

$$\frac{\omega^2}{c^2} = \frac{k_x^2}{\varepsilon_\perp} + \frac{k_z^2}{\varepsilon_{\parallel}} \qquad . \quad (16)$$

这种情况下的等效波矢的z分量k<sub>eff</sub>为:

$$k_{effz}^{TM} = k_0 \sqrt{\left(1 - \frac{\varepsilon_{in} \sin^2 \theta_{in}}{\varepsilon_{\perp}}\right)} \varepsilon_{//} \qquad . \quad (17)$$

将公式(12)、(15)和(17)代入式(8),再进行简 单的数学运算,即可最终求得该结构体系的非局域 等效媒质理论表达式<sup>[63]</sup>:

$$\begin{cases} \varepsilon_{\mathscr{N}}^{NEMT} = \frac{\left(\arccos \delta_{TE}\right)^2}{k_0^2 \left(d_1 + d_2\right)^2} + \varepsilon_{in} \sin^2 \theta_{in}, \\ \varepsilon_{\perp}^{NEMT} = \frac{\varepsilon_{in} \sin^2 \theta_{in} \left[ \left(\arccos \delta_{TE}\right)^2 + k_0^2 \varepsilon_{in} \sin^2 \theta_{in} \left(d_1 + d_2\right)^2 \right]}{\left(\arccos \delta_{TE}\right)^2 - \left(\arccos \delta_{TM}\right)^2 + k_0^2 \varepsilon_{in} \sin^2 \theta_{in} \left(d_1 + d_2\right)^2} \\ & . \tag{18}$$

公式(18)对两种不同偏振都可适用(见图3 (c)),由于采取了特殊的整体化处理思路,所发展的 这套非局域等效媒质模型理论,有效地解决了前人 提出模型的不足,具有更广的适用范围,如对于介 电常数近零多层薄膜堆栈超构材料等不同体系,该 非局域等效媒质模型同样可以很好地描述其光学 行为。

#### 2 亚波长薄膜堆栈超构材料的应用

近年来,在微纳光学领域蓬勃发展的大环境 中,光学薄膜器件向着结构更薄、功能更强、性能更 高方向快速发展,新兴的亚波长薄膜堆栈超构材料 在众多领域逐渐展现出了重要的应用,例如结构 色<sup>[72-74]</sup>、光学传感<sup>[75-79]</sup>、光致发光增强<sup>[80-82]</sup>、红外光 源<sup>[83-86]</sup>、辐射制冷<sup>[87-90]</sup>、红外隐身<sup>[91-94]</sup>以及光电探 测<sup>[95-99]</sup>等。受文章篇幅的限制,本节中我们将只侧 重介绍几类比较特殊且典型的应用实例。

#### 2.1 结构色调控

结构色是指利用材料的微结构通过光的反射、 散射、透射或衍射等物理性质所产生的丰富多彩的 颜色,与传统的色素染料相比,通常用来生成结构 色的材料具有无毒无害、环境友好及色彩长期稳定 等诸多优点,因此其在光学防伪、色彩装饰以及光 学传感等领域具有巨大的应用潜力[72-73,100-108]。结 构色原则上可分为光子晶体结构色[73,109-110]、等离激 元结构色[72,105,111-112] 和微结构超构表面结构 色[108,113-114]。光子晶体结构色由于其总体厚度通常 较厚,导致其光学响应会随着入射光角度的变化而 发生明显的改变,即彩虹效应。与光子晶体结构色 相比,等离激元结构色和超构表面结构色共振单元 一般尺寸较小,对角度响应的依赖性较低,器件的 尺度也更加紧凑和微型化。然而,通常用于产生局 域等离激元共振的金属或介质纳米结构体系需要 复杂昂贵的微纳加工技术(比如电子束光刻技术 等),难以实现大面积的结构色制备。另一方面,在 局域等离激元共振结构色体系中的大角度色散现 象依然难以避免。

2013年, Capasso等人<sup>[5]</sup>报道了一种简单双层 深亚波长薄膜结构材料体系,亚波长薄膜堆栈超构 材料,可有效地调控材料体系的光谱性质,产生鲜 艳的结构色。如图4(a)所示,该薄膜体系由底层金 (Au)反射层与顶层深亚波长厚度的高吸收锗(Ge) 介质层组成,轻微改变上层锗薄膜的厚度,可以实 现在可见光波段内的大范围光谱调控,进而实现强 大的结构色调控,可构建丰富多彩的结构色图案。 不过,此类体系在色域范围以及角度依赖性等方面 仍然有进一步提高的空间。最近,本课题组提出了 一种宽色域、角度不敏感结构色产生的亚波长薄膜 堆栈体系<sup>[115]</sup>,该薄膜体系包括底层金反射层与上层 深亚波长厚度的高吸收氧化铜介质层(见图4(b))。 采用热氧化法对铜/金薄膜结构在空气中进行高温



图3 (a)亚波长周期性薄膜堆栈超构材料的转移矩阵法(TMM)与有效媒质理论(EMT)示意图:由高低介电常数的材料 $\varepsilon_1$ 和  $\varepsilon_2$ 周期性交替堆栈而成,其厚度分别为 $d_1$ 和 $d_2$ ,入射和出射环境的介电常数分别为 $\varepsilon_n$ 和 $\varepsilon_{out}$ ;(b)临界角附近入射的两个偏振下的TMM与局域有效媒质理论(LEMT)比较;(c)同样条件下的TMM与非局域有效媒质理论(NEMT)比较<sup>[63]</sup>

Fig. 3 (a) Schematic of periodic multilayered thin-film metamaterials composed of alternating layers with permittivities of  $\varepsilon_1$  and  $\varepsilon_2$ , and thicknesses of  $d_1$  and  $d_2$ , respectively, and surrounded by homogeneous media with permittivities of  $\varepsilon_{in}$  and  $\varepsilon_{out}$ , schematic diagram of the rigorous transfer matrix method (TMM) and the corresponding effective-medium theory (EMT), (b) transmission versus number of periods (*N*) for TMM calculations and local effective-medium theory (LEMT) perspectives, and (c) transmission versus *N* for TMM calculations and nonlocal effective-medium theory (NEMT) perspectives under the same conditions <sup>[63]</sup>

退火处理来制备氧化铜/金薄膜结构,通过改变最上 层氧化铜薄膜的厚度即可实现强大的结构色调控。 图4(b)中图部分展示了通过遮掩法在同一个样品 上制备了五种具有不同厚度铜薄膜的Cu/Au样品光 学照片,结果显示,退火前,Cu/Au薄膜堆栈结构即 使顶层膜厚发生了改变,都难以满足共振条件,从 而无法有效调控结构体系的反射光谱,各部分的颜 色没有太大变化。高温氧化退火后,铜被氧化成氧 化铜,因为氧化铜薄膜在可见光波段具有较高的吸 收,CuO/Au薄膜结构可产生非对称强FP共振,随 着顶层膜厚的改变,可以有效地改变体系的光谱响 应,进而产生丰富的宽色域结构色。该样品所展示 的结构色颜色均匀且边界分明,说明亚波长薄膜堆 栈超构材料体系在制备大面积结构色图案方面具 有很大的应用潜力。同时,我们还拍摄了结构色薄 膜样品在不同观察角度下的光学照片,发现在接近 80°角度所拍摄的样品颜色与正入射拍摄角度条件 下所得结果相比几乎没有区别,显示出我们样品的 结构色效果具有很好的角度鲁棒性。为进一步展 示所制备薄膜结构色的丰富程度,将退火前后的薄 膜结构样品的反射光谱转换成相应的标准色度坐 标(sRGB)。由图4(b)右图结果所知,退火前Cu/Au 结构的色度坐标都很相近,颜色基本集中于橘黄色 区域,当Cu/Au薄膜完全氧化成CuO/Au薄膜后,随 着CuO薄膜厚度的变化,实现了覆盖率达标准色域 空间50%左右宽色域的结构色。2015年,Li等人<sup>[116]</sup> 提出一种三层薄膜堆栈超构材料体系,该体系由 Ag-SiO<sub>2</sub>-Ag三层亚波长厚度的光学薄膜堆栈而成。



图4 亚波长薄膜堆栈超构材料结构色(a) Ge/Au薄膜体系光谱及相应的结构色样品图案<sup>[5]</sup>,(b) Cu/Au和CuO/Au薄膜体系光谱,退火前后样品的光学照片及相应的退火前后样品在国际照明委员会(CIE)标准色度坐标图展示<sup>[115]</sup>,(c) Ag-SiO<sub>2</sub>-Ag三层薄膜堆栈体系结构示意图,所制备的结构色薄膜滤波器光学照片及其对应的透射谱<sup>[116]</sup>

Fig. 4 Structural colors based on subwavelength thin-film stack metamaterials (a) reflectance of Ge/Au samples and the corresponding structural color patterns generated by the designed structures<sup>[5]</sup>, (b) reflectance of Cu/Au and CuO/Au samples, photographs of the angular responses from the color effects and the CIE 1931 chromaticity coordinates of the colors <sup>[115]</sup>, (c) schematic configurations of planar thin-film Ag-SiO<sub>2</sub>-Ag (MIM) metamaterials, photograph of five different large-area color filters and the corresponding transmittance spectra for MIM metamaterials<sup>[116]</sup>

通过简单地改变中间介质层的厚度,实现了五种鲜 艳透射式结构色的产生,获得了高效的透射滤波效 果,如图4(c)所示。简单概括来说,利用亚波长薄 膜堆栈超构材料体系中的吸收性介质薄膜与金属 薄膜之间的强FP干涉效应,通过选取合适的材料, 使干涉效应可以发生于厚度远小于入射波长的吸 收层内,可实现角度鲁棒性好、色域宽的结构色。 这样的亚波长薄膜堆栈体系仅通过简单的薄膜沉 积技术即可制备得到,无需复杂的微纳光刻加工技 术,同时也具有低成本、大面积制备结构色的巨大 潜力。

#### 2.2 增强光致发光

光致发光(Photoluminescence, PL)是指物质吸 收光子跃迁到较高能级的激发态后返回低能态,同 时释放出光子的过程,其大致经历光吸收、能量传 递和光发射三个主要阶段<sup>[117-118]</sup>。从材料化学角度 出发,可以通过界面掺杂、形状装饰、表面配体修饰 等方法来提高微纳结构材料的发光效率。另一方 面,从物理技术角度考虑,可以利用各种人工微结 构<sup>[119-121]</sup>、光学谐振腔<sup>[122-125]</sup>、光子晶体和超构材料 阵列<sup>[126-128]</sup>等来改变发光材料所处的局域电磁场环 境,进而调控光吸收和发射过程以实现发光增强的 目的。尽管相关领域的研究进展迅速,但仍然面临 一些难以克服的限制因素,譬如结构复杂、制造成 本高、重复性差等。因此,寻找结构简单、成本低 廉、适合大规模制备的新机理纳米结构体系来调控 光发射耦合过程,仍然具有十分重要的学术意义和 应用价值,期望在高效激光产生、荧光增强等领域 发挥重要作用。本小节我们聚焦回顾如何利用亚 波长薄膜堆栈超构材料实现耦合增强量子点光致 发光,介绍与之相关物理过程和作用机制,如利用 光学拓扑转变效应、介电常数近零效应、表面等离 激元效应等,通过局域场增强引起的光子态密度改 变来调控半导体光发射材料的自发辐射过程。

2012年Krishnamoorthy等人<sup>[129]</sup>指出在强各向异 性双曲超构材料(由特殊设计的周期性亚波长薄膜 堆栈结构组成)中存在光学拓扑转变,即结构体系 的光学等频面随着波长的改变(变大)会从椭圆面 形态变成双曲面形态,这种转变会带来体系光子态 密度的急剧变化(变大),如果沉积在其表面的量子 点的发光波长能与之匹配,其自发辐射行为会受到 有效调控(自发辐射速率变大)。如图5(a)所示,实 验结果显示,与无此超构材料环境下对比(量子点 直接沉积在玻璃衬底表面),量子点(CdSe/ZnS)辐射 体的发光时间确实显著变短,有力地证实了上述想 法[129]。平面薄膜超构材料拓扑转变效应为操纵光 与物质相互作用提供了一条新的途径。2018年, Ghobadi 等人<sup>[122]</sup>报道指出经过精确设计的具有等效 介电常数近零(ENZ)的金属-介质-金属(MIM)三层 和金属-介质-金属-介质-金属(MIMIM)五层纳米 薄膜堆栈结构,如图5(b)所示,可增强沉积在其结 构顶部的CsPbBr<sub>3</sub>纳米晶体的光致发光强度。与三 层等效介电常数近零薄膜结构体系相比(只有纳米 晶体激发波长与结构体系匹配),五层薄膜结构体 系中纳米晶体激发波长与发射波长双增强,在此双 重作用下,纳米晶荧光层自发辐射速率显著加快。 最近,本课题组研究发现,仅需单层银纳米颗粒薄 膜就可以显著增强全无机钙钛矿荧光团 CsPbBr,量 子点的发光强度。我们详细研究了光致发光强度 随银纳米薄膜厚度和氧化硅隔离层厚度变化的函 数关系<sup>[130]</sup>,如图5(c)所示,与量子点长在裸石英衬 底样品相比,量子点沉积在有氧化硅隔离层的银薄 膜上的样品( $d_{Ag}$ =60 nm,  $d_{Spacer}$ =10 nm)获得了高达11

倍的发光增强。理论分析表明,这种显著的增强效 果背后的基本物理机理主要涉及如下两个方面: 一,由于强烈的光学非对称类F-P薄膜干涉效应,量 子点在激发波长的吸收大大增强;二,表面等离激 元提高了量子点在发射波长的辐射速率和量子效 率。上述结果表明,亚波长薄膜堆栈超构材料与低 维量子点材料的结合为开发高性能光学与光电子 器件、探索新型光与物质相互作用下的光场调控及 相应物理机制提供了新的途径,有望实现光子在纳 米尺度上的自由操控,进而为实现光学与光电器件 的小型化、集成化以及多功能化提供重大契机。

#### 2.3 窄带红外光源

窄带红外光源,在空间通信、红外传感、红外标 识、医学诊断、环境监测及人工智能等众多应用场 景中有着非常重要的应用[131-138]。因此,高品质、低 成本、窄带红外光源成为了红外物理领域的研究热 点之一。半导体发光二极管(Light Emitting Diode, LED)<sup>[139]</sup>,经过多年的高速发展,因其性能优异、成 本可控、工作带宽可按需设计,现已成为市场上紫 外、可见光及近红外光谱区域最重要的光源。不 过,由于受到发光效率的限制,其在中、长波红外的 表现远不如上述波段。基于半导体子带间跃迁机 制工作的量子级联激光器(Quantum Cascade Lasers, QCL)<sup>[140]</sup>,可产生超窄带、高强度中长红外光,不过 由于材料结构复杂、制备加工成本昂贵、工作条件 苛刻,在一定程度上也限制了它的应用范围。微纳 光学领域的快速发展为研制红外窄带光源提供了 新的思路,近年来,基于各类人工微结构理念(如光 栅结构[141-143]、光子晶体[144-146]以及超构材料体 系[83,147]等)的窄带红外光源相继涌现。不过,虽然 这些人工微结构型红外光源可实现带宽和发射波 长可调的选择性发射调制,但通常这些器件制备需 要复杂的高精尖微纳加工工艺技术,导致不但生产 成本高,而且难以实现大面积制备。

2005年,Celanovic等人<sup>[144]</sup>提出了一种基于周期 性薄膜堆栈结构的窄带红外热辐射光源,该器件结 构由三个部分组成,顶部为分别具有高、低折射率 的两种介质材料交替堆叠组成的多层薄膜,中部为 薄介质腔层,底部为厚金属板底层,如图6(a)所示。 理论计算结果显示,经过优化设计的器件在短波红 外2.43 μm附近有一个高定向窄带热辐射峰,辐射 工作波长及带宽可通过周期性薄膜层数及介质腔 层的厚度改变实现有效调节。不过,作者虽提出了



图5 亚波长薄膜堆栈超构材料体系的光致发光增强(a)运用人工设计双曲超材料体系中的光学拓扑转变调控CdSe/ZnS量子点的自发辐射速率及寿命<sup>[129]</sup>,(b)利用三层MIM和五层MIMIM纳米腔的介电常数近零效应实现量子点的荧光增强<sup>[122]</sup>,(c)不同厚度的单层Ag薄膜显著增强CsPbBr,钙钛矿量子点的发光强度<sup>[130]</sup>

Fig. 5 Subwavelength thin-film stack metamaterials for photoluminescence (PL) enhancement (a) schematic of the hyperbolic metamaterial structure and time-resolved PL data from  $QDs^{[129]}$ , (b) sketches of the single ENZ (MIM) and double ENZ (MIM-IM) structures and normalized emission spectra of  $QDs^{[122]}$ , (c) schematic of sample structure and measured PL spectra for QDs on different thickness Ag films<sup>[130]</sup>

具体器件设计,但没有实验工作佐证。2017年, Yang等人<sup>[34]</sup>通过实验实现了一种基于周期性薄膜 堆栈结构的中波红外窄带热辐射光源,其基本组成 结构与Celanovic等人所提出的设计相类似,由周期 性交替的硅(Si)和氧化硅(SiO<sub>2</sub>)沉积于金(Au)衬底 上,在4μm处以实验实现了品质因子Q值约30的 窄带热辐射(图6(b))。2019年,本课题组报道了一种长波红外窄带热辐射光源<sup>[148]</sup>,其基本结构设计同样与上述器件类似,具体顶层由六组周期性多层薄膜组成,高、低折射率介质材料分别选取的是红外宽波段透明材料锗(Ge)和硫化锌(ZnS),材料折射率分别为4.166和2.242,每个周期对应的厚度分别

为520 nm 和945 nm,中间腔层为硫化锌,底层为厚 度200 nm 金膜层,结构示意图如图6(c)所示。实验 结果显示,所制备的器件如设计期望所得,在10.6 μm 波长处出现窄带热辐射峰(带宽仅为12.5 cm<sup>-1</sup>),与长波红外CO,激光器工作波长一致。通过 调整结构参数设计或者引入准周期结构体系设计, 可以使窄带辐射峰在光子晶体禁带范围内的任意 位置可调。近年来,随着人工智能优化算法技术的 飞速发展,其强大的计算功能几乎已经渗透到科学 技术的各个领域。与传统通过人工改变参数优化 结构的方法相比,人工智能算法(如贝叶斯优化、遗 传算法(GA)、神经网络优化方法等)的应用不但为 常规的结构优化节省了时间、提高了效率,还为实 现任意目标光响应的设计提供了可能性[149-151]。图 6(d)展示了Sakurai等人<sup>[149]</sup>利用贝叶斯优化程序设 计的薄膜堆栈结构以及能量热辐射光谱,与上述的 周期性结构相比,通过智能算法优化设计出的红外 辐射光源器件具有无序非周期性特征、能调节的参 数自由度更灵活、整体结构的厚度与工作波长相比 更薄、品质因子更高、可实现更大范围的红外窄带

辐射调控。

#### 2.4 红外伪装

热辐射是自然界中普遍存在的一种现象,根据 普朗克黑体辐射定律可知,任何高于绝对零度的物 体,都会不停地向外辐射能量(电磁波)<sup>[152]</sup>。红外探 测技术是利用探测器探测物体所辐射出来的红外 电磁波信号,实现对目标的感知,其通常是一种被 动的探测技术。与之相反,红外伪装是利用一定的 技术手段降低或改变目标的红外热辐射特征,使其 与背景的红外辐射特征之差小于探测器的分辨率, 最终实现探测频段下目标与背景融为一体而不被 对方探测器侦察到的技术<sup>[153-156]</sup>。该类技术在军事 领域有重大的应用需求,事关国家安全,世界各国 竞相投入了巨大的人力、财力开展相关研究。

根据斯忒藩-玻耳兹曼定律 $E = \varepsilon \sigma T^{4}$ 可知,其中 E代表实际物体的总辐射出射度, $\varepsilon$ 是表面红外辐射 率, $\sigma$ 为斯忒藩-玻耳兹曼常数,T是表面绝对温 度<sup>[157-159]</sup>,物体的辐射特性主要与其表面的辐射率 和温度有关。因此,为了达到红外伪装的目的,可 以通过如下两种基本方法:一种是调控伪装目标的



图 6 基于亚波长薄膜堆栈超构材料体系的窄带红外光源 (a)周期性薄膜堆栈结构窄带红外热辐射光源结构示意图及其相应 的辐射谱<sup>[144]</sup>,(b)工作在中波红外的周期性薄膜堆栈结构设计及其在不同加热电流下的热辐射谱<sup>[84]</sup>,(c)工作在长波红外的周 期性薄膜堆栈结构设计及其在不同温度下的热辐射谱<sup>[148]</sup>,(d)基于贝叶斯优化算法设计的准周期性薄膜堆栈结构的热辐射器 及其相应的辐射谱<sup>[149]</sup>

Fig. 6 Subwavelength thin-film stack metamaterials for narrow-band thermal emitter (a) cross-sectional view of thin-film stacks enhanced resonant thermal emitter, and the corresponding normal emittance of the theoretical proposed structure<sup>[144]</sup>, (b) schematic view of thin-film stacks thermal emitter and experimentally measured emission spectra for different temperatures operate in mid-wave infrared region<sup>[84]</sup>, (c) schematic view of the thin-film stacks thermal emitter and experimentally measured emission spectra for different temperatures operate in long-wave infrared region<sup>[148]</sup>, (d) Bayesian optimized narrow-band thermal emitter structure and the corresponding normal emittance <sup>[149]</sup>

表面红外发射率  $\varepsilon$ (辐射率调制);另一种则是调控 伪装目标的表面温度 T(温度场调控)<sup>[160-161]</sup>。中波 红外 3~5 µm 和长波红外 8~14 µm 是红外波段两个 透过大气层透射率较高的电磁波波段,红外探测器 通常主要针对这两个波段工作。因此,如何通过调 控目标物体的表面发射率,做到对这两个波段光谱/ 辐射谱的灵活调控,使目标物体的辐射与背景热辐 射相融合,是实现红外伪装功能的关键。另一方 面,由于 5~8 µm 波段红外电磁波透过大气层的透射 率比较低,因此探测器一般无法利用此波段实现对 远程目标的探测。对于该波段物体辐射特性有效 操控,同样对实现红外隐身伪装具有重要的意义。 例如,对于处在低温背景的高温目标物体,就可以 通过增强物体在此波段的辐射能力,来调控目标在 大气透射窗口波段的辐射与背景辐射相融合。简 单来说,对于处在低温低辐射率背景的目标物,要 实现红外伪装,物体辐射光谱应该满足如下两个条 件:一是物体在两个红外大气透射窗口(3~5μm和 8~13μm)具有接近于0的低辐射率;二是在非红外 大气透射窗口(5~8μm)具有接近1的高辐射 率<sup>[151-153]</sup>。本小节我们将简要回顾基于亚波长薄膜 堆栈超构材料的红外辐射伪装应用相关研究 进展。

2018年,Peng等人<sup>[166]</sup>展示了一种可大面积柔性 制备的亚波长薄膜堆栈超构材料体系,该结构由四 层亚波长薄膜(银-锗-银-锗)堆栈而成,如图7(a) 所示。基尔霍夫定律告诉我们,在热平衡状态下, 任意物体对于给定的波长,其辐射率与吸收率相 等。可通过合理地设计结构与材料参数,进而实现 波长选择性对外光学吸收响应,最终达到良好的红



图 7 亚波长薄膜堆栈超构材料的红外伪装应用 (a)四层薄膜堆栈结构示意图,计算与测量的辐射谱,红外成像装置示意图和 中波与长波红外相机下的红外成像图<sup>[166]</sup>,(b)用于高温红外伪装的单层 MX ene 薄膜示意图和高温情况下的长波红外成像 图<sup>[167]</sup>

Fig. 7 Subwavelength thin-film stack metamaterials for infrared stealth (a) schematic of the infrared stealth selective emitter, calculated and measured emissivity of the selective emitter, schematics of the experimental apparatus, and infrared image of different emitters in the  $3\sim5 \,\mu\text{m}$  and  $8\sim14 \,\mu\text{m}$  ranges<sup>[166]</sup>, (b) schematic of ultrathin titanium carbide (MXene) films for high-Temperature thermal camouflage and the corresponding infrared thermal image<sup>[167]</sup>

外辐射伪装效果。经过优化计算,实现了结构在两 个红外大气透射窗口(3~5 µm和8~13 µm)处具有 低辐射率,同时在非红外大气透射窗口(5~8 µm)具 有高辐射率。将所制备红外伪装样品置于直流电 源控制的加热板上,在相机正前方放有冷背景挡板 以阻止背景红外信号干扰,同时外接热电偶进行实 时温度监测。为了展示上述样品的工作性能,他们 还制备了无选择辐射功能(在3~13 µm 波段范围内 都具有低辐射率)的参考样品进行对比,可以看出 在相同平均辐射率下,3~5μm和8~13μm处的选择 性辐射样品均表现出了更低的温度。中波红外成 像结果显示,选择性辐射样品的平均温度为72.3° C,参考样品的平均温度为90.8°C。长波红外相机 成像下,选择性辐射样品的平均温度为77.3°C,而 参考样品的平均温度为87.6°C。由于选择性样品 的高辐射设计在非大气透射窗口,更利于其散热而 不被探测到,经过特殊设计的选择性辐射样品在 中、长波红外透射窗口均表现出了更低的温度,因 此在低温背景环境下,其具有更好的红外辐射伪装 效果。不过,上述红外伪装结构体系所采用的材料 不耐高温,因此不能工作在高温场景,其红外辐射 伪装效果仍然有待提高。2021年,Li等人创新性地 提出利用一类二维无机化合物 MXene 薄膜材料优 异的热绝缘特性去实现耐高温红外伪装[167],结果如 图7(b)所示。将约30 μm 厚度的 MXene 薄膜置于 510°C的加热板上,充分加热稳定后,长波红外相机 成像显示其表面温度仅约为210°C,具有近300°C 的温差,呈现出强大的红外辐射特性调控能力,为 实现高温红外辐射伪装提供了可能。

#### 2.5 其他应用

亚波长薄膜堆栈超构材料,因其无需复杂制备 工艺、易大面积制备、功能多样化及工作波段可从 微波区域调节到紫外等诸多优点,近年来正吸引人 们越来越多的关注。除了上节所介绍的几种重要 应用之外,还在许多领域展现出了广阔的应用前 景,例如在光电探测器、激光器、滤波器、水分解、气 体传感、辐射制冷以及节能窗等领域<sup>[125,168-177]</sup>。如 图 8(a)所示,最近,本课题组报道了基于氧化铜 (CuO)和硫化铜(CuS)在含有空气的硫化氢(H<sub>2</sub>S)气 体之间的可逆化学反应,结合双层薄膜堆栈结构之 间引发的强FP共振效应,可以高效地在近红外波段 实现可重构的光学响应,其振幅调制深度可达 90%。利用这种高调制深度的可重构光学器件,可 以实现对H<sub>2</sub>S气体的光学传感应用<sup>[75]</sup>。2014年,Raman等人利用金属银衬底结合氧化硅和氧化铪交替 结构优化设计,设计了红外大气窗口8~13 μm处高 辐射,在非大气窗口低辐射,最终实现辐射制冷应 用,相关结果如图8(b)所示<sup>[89]</sup>;2021年,Kim等人利 用银、氧化硅以及氧化钛三种材料进行堆栈设计沉 积于透明的石英衬底上,可实现在可见光波段高透 射、同时在近红外波段高反射的选择性光谱调控, 最终应用于节能窗体系设计,为节能窗的发展提供 重要参考价值,结果如图8(c)所示<sup>[177]</sup>。诸多上述有 趣的应用,归根结底在于看似结构比较简单、自由 度相对比较低的亚波长薄膜堆栈超构材料所展现 出的强大的电磁波调控能力。



图 8 亚波长薄膜堆栈超构材料的其他丰富应用 (a)气体光 学传感应用<sup>[75]</sup>, (b)辐射制冷应用<sup>[89]</sup>, (c)节能窗应用<sup>[177]</sup> Fig. 8 Other interesting applications for subwavelength thinfilm stack metamaterials (a) optical gas sensing applications<sup>[75]</sup>, (b) radiation cooling applications<sup>[89]</sup> and (c) energysaving window applications<sup>[177]</sup>

#### 3 总结与展望

本文简要总结了近年来亚波长薄膜堆栈超构 材料体系相关的研究工作进展。从基本理论计算 方法和物理模型出发,侧重说明了此类体系在光学 调控领域的基本新思路。接着,重点回顾了亚波长 薄膜堆栈超构材料的若干应用,比如结构色调控、 增强光致发光、红外伪装、窄带红外光源等。与传 统的四分之一波长薄膜堆栈结构相比,亚波长薄膜 堆栈超构材料不仅具有更薄物理厚度,而且也展现 出了不俗电磁波调控能力,为各种有趣的光学应用 提供了新的解决途径。

展望亚波长薄膜堆栈超构材料领域的未来发展趋势,可以列举出以下几类需要重点关注的发展 方向:

1)如何实现大范围的频率色散调控以及角度 色散控制,是未来的重点研究方向之一。以往的薄 膜堆栈超构材料由不同的光学薄膜堆栈构成,缺乏 足够的频率色散调控能力。同时,由FP共振条件可 知,通常情况下的薄膜堆栈超构材料在大角度情况 下会发生蓝移,导致其工作效率显著降低。未来可 通过建立相关理论模型,再结合一些新兴的薄膜堆 栈体系(如:双曲超构材料),用于指导设计新型亚 波长薄膜堆栈超构材料,以高效、大范围地实现对 频率和角度色散调控。

2)如何解决材料结构体系的吸收损耗,更进一步提高光学器件的性能,是未来的重点研究方向之一。基于亚波长薄膜堆栈超构材料的光学体系,虽然可以实现强大的电磁波调控能力,实现各种有趣的光学应用,但其自身吸收损耗问题也会大大地降低光学器件的工作效率。因此,未来需探索研究具有更低损耗的介质材料作为结构堆栈的基石,以实现高光学效率输出的器件应用。

3)如何实现动态可调控的光学器件也是该领 域未来的重点发展方向之一,与之相关的一些基础 性科学问题还有待进一步解决。目前亚波长薄膜 堆栈超构材料体系光学响应大都是静态的,结构一 旦设计制备完成,其对外响应往往就固定了。如何 实现独立地、动态地调控电磁波振幅、偏振以及相 位等,是接下来光谱调控的核心问题。展望未来, 可通过引入光学动态可调材料,结合亚波长薄膜堆 栈结构设计理念,实现高光学效率、大范围动态响 应可调的光学器件应用。

#### References

- Macleod H A. Thin-Film Optical Filters [M]. 5th edition. CRC Press, 2017.
- [2] Stern B J. Thin Film Thickness Measurement Using Silver-Modified Newton's Rings [J]. Review of Scientific Instruments, 1963, 34(2): 152 - 155.

- [3] Von Fraunhofer J. Bestimmung Des Brechungs-Und Farbenzerstreuungs-Vermögens Verschiedener Glasarten, in Bezug Auf Die Vervollkommnung Achromatischer Fernröhre [M]. Franz, 1817.
- [4] Born M, Wolf E. Principles of Optics [M]. 7th ed. edition. Cambridge, England: Cambridge University Press, 1999.
- [5] Kats M A, Blanchard R, Genevet P, et al. Nanometre Optical Coatings Based on Strong Interference Effects in Highly Absorbing Media [J]. Nature Materials, 2013, 12(1): 20 - 24.
- [6] Pfeiffer K, Ghazaryan L, Schulz U, et al. Wide-Angle Broadband Antireflection Coatings Prepared by Atomic Layer Deposition [J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2019, 11(24): 21887 - 21894.
- [7] Yao Y, Shen Y, Hao J M, et al. Antireflection Coatings Based on Subwavelength Artificial Engineering Microstructures[J]. Acta Physica Sinica, 2019, 68(14): 147802.
- [8] Jin C, Yang Y. Transmissive Nonlocal Multilayer Thin Film Optical Filter for Image Differentiation [J]. Nanophotonics, 2021, 10(13): 3519 - 3525.
- [9] Fink Y, Winn J N, Fan S, et al. A Dielectric Omnidirectional Reflector[J]. Science, 1998, 282(November): 1679 1682.
- [10] Tang X, Ackerman M M, Chen M, et al. Dual-Band Infrared Imaging Using Stacked Colloidal Quantum Dot Photodiodes [J]. Nature Photonics, 2019, 13(4): 277 - 282.
- [11] Lin H, Zhou Z, Xie H, et al. High-Performance Room-Temperature Extended-Wavelength InAs-Based Middle-Wavelength Infrared Photodetector [J]. Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science, 2021, 218: 2100281.
- [12] Yablonovitch E. Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics [J]. *Physical Review Letters*, 1987, 58(20): 2059 - 2062.
- [13] Ren S-F, Chu H, Chang Y-C. Anisotropy of Optical Phonons in GaAs-AlAs Superlattices [J]. *Physical Review Let*ters, 1987, **59**: 1841 - 1844.
- [14] Joannopoulos J, Johnson S, Winn J, et al. Photonic Crystals: Molding the Flow of Light[M]. ed. 2 edition. Princeton, NJ: Princeton Univ. Press, 2011.
- [15] K.V. S, ElKabbashM, CaligiuriV, et al. New Directions in Thin Film Nanophotonics [M]. Singapore: Springer Nature, 2019.
- [16] Ghobadi A, Hajian H, Butun B, et al. Strong Light Matter Interaction in Lithography–Free Planar Metamaterial Perfect Absorbers[J]. ACS Photonics, 2018, 5(11): 4203 – 4221.
- [17] Lu Y, Xu H, Li X W, et al. Visible-near Infrared Light Superabsorption of Aluminum-Based Planar Metamaterial [J]. J. Infrared Millim. Waves, 2021, 40(3): 314 - 320.
- [18] Kats M A, Sharma D, Lin J, et al. Ultra-Thin Perfect Absorber Employing a Tunable Phase Change Material [J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(22): 221101.
- [19] Poddubny A, Iorsh I, Belov P, et al. Hyperbolic Metamaterials[J]. Nature Photonics, 2013, 7(12): 958 - 967.
- [20] Jahani S, Jacob Z. All-Dielectric Metamaterials [J]. Nature Nanotechnology, 2016, 11: 23 - 36.
- [21] Sreekanth K V, Han S, Singh R. Ge2Sb2Te5-Based Tunable Perfect Absorber Cavity with Phase Singularity at Vis-

ible Frequencies [J]. Advanced Materials, 2018, **30**(21): 1706696.

- [22] Sreekanth K V, Sreejith S, Han S, et al. Biosensing with the Singular Phase of an Ultrathin Metal-Dielectric Nanophotonic Cavity [J]. Nature Communications, 2018, 9: 369.
- [23] Baranov D G, Xiao Y, Nechepurenko I A, et al. Nanophotonic Engineering of Far-Field Thermal Emitters [J]. Nature Materials, 2019, 18(9): 920 - 930.
- [24] Huo P, Zhang S, Liang Y, et al. Hyperbolic Metamaterials and Metasurfaces: Fundamentals and Applications[J]. Advanced Optical Materials, 2019, 7(14): 1801616.
- [25] Guo Z, Jiang H, Chen H. Hyperbolic Metamaterials: From Dispersion Manipulation to Applications [J]. Journal of Applied Physics, 2020, 127: 071101.
- [26] Smith D R, Pendry J B, Wiltshire M C K. Metamaterials and Negative Refractive Index [J]. Science, 2004, 305 (5685): 788 - 792.
- [27] Liu Y, Zhang X. Metamaterials: A New Frontier of Science and Technology [J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40(5): 2494 - 2507.
- [28] He Q, Sun S, Zhou L. Tunable/Reconfigurable Metasurfaces: Physics and Applications [J]. Research, 2019, 2019: 1849272.
- [29] Qu C, Ma S, Hao J, et al. Tailor the Functionalities of Metasurfaces Based on a Complete Phase Diagram [J]. *Physical Review Letters*, 2015, 115: 235503.
- [30] Yu W, Lu Y, Chen X, et al. Large-Area, Broadband, Wide-Angle Plasmonic Metasurface Absorber for Midwavelength Infrared Atmospheric Transparency Window [J]. Advanced Optical Materials, 2019, 7(20): 1900841.
- [31] Pan X, Xu H, Gao Y, et al. Spatial and Frequency Selective Plasmonic Metasurface for Long Wavelength Infrared Spectral Region [J]. Advanced Optical Materials, 2018, 6: 1800337.
- [32] Hao J, Wang J, Liu X, et al. High Performance Optical Absorber Based on a Plasmonic Metamaterial [J]. Applied Physics Letters, 2010, 96(25): 251104.
- [33] Pendry J B. Negative Refraction Makes a Perfect Lens [J]. Physical Review Letters, 2000, 85(18): 3966 - 3969.
- [34] Garcia N, Nieto-Vesperinas M. Left-Handed Materials Do Not Make a Perfect Lens [J]. *Physical Review Letters*, 2002, 88(20): 207403.
- [35] Grbic A, Eleftheriades G V. Overcoming the Diffraction Limit with a Planar Left-Handed Transmission-Line Lens [J]. Physical Review Letters, 2004, 92(11): 117403.
- [36] Pan X, Xu H, Yu W, et al. Flexible Matesurface-Based Terahertz Super-Absorber [J]. J. Infrared Millim. Waves, 2019, 38(1): 50 - 54.
- [37] Yu W W, Lu Y, Peng F, et al. Localized Surface Plasmon Resonance Based Tunable Dual-Band Absorber within 1-10 Mm [J]. J. Infrared Millim. Waves, 2019, 38 (6): 790 797.
- [38] McPhedran R C, Shadrivov I V., Kuhlmey B T, et al. Metamaterials and Metaoptics [J]. NPG Asia Materials, 2011, 3(11): 100 - 108.
- [39] High A A, Devlin R C, Dibos A, et al. Visible-Frequency Hyperbolic Metasurface [J]. Nature, 2015, 522 (7555): 192 - 196.

- [40] Li X, Xu H, Wen Z, et al. A Robust Equivalent Circuit Model for Magnetic Polaritons in SiC Grooves [J]. Plasmonics, 2021.
- [41] Chen J, Hu G, Cao G, et al. Manipulating Mode Degeneracy for Tunable Spectral Characteristics in Multi-Microcavity Photonic Molecules [J]. Optics Express, 2021, 29 (7): 11181 - 11193.
- [42] Zheludev N I. The Road Ahead for Metamaterials [J]. Science, 2010, 328(5978): 582 - 583.
- [43] Pendry J B, Holden A J, Stewart W J, et al. Extremely Low Frequency Plasmons in Metallic Mesostructures [J]. Physical Review Letters, 1996, 76(25): 4773 - 4776.
- [44] Pendry J B, Holden A J, Robbins D J, et al. Magnetism from Conductors and Enhanced Nonlinear Phenomena [J]. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 1999, 47(11): 2075 - 2084.
- [45] Shelby R A, Smith D R, Schultz S. Experimental Verification of a Negative Index of Refraction [J]. Science, 2001, 292(5514): 77 - 79.
- [46] Yu N, Genevet P, Kats M a, et al. Light Propagation with Phase Discontinuities: Generalized Laws of Reflection and Refraction[J]. Science, 2011, 334: 333 - 337.
- [47] Sun S, He Q, Xiao S, et al. Gradient-Index Meta-Surfaces as a Bridge Linking Propagating Waves and Surface Waves[J]. Nature Materials, 2012, 11(5): 426 - 431.
- [48] Sun S, He Q, Hao J, et al. Electromagnetic Metasurfaces: Physics and Applications [J]. Advances in Optics and Photonics, 2019, 11(2): 380 - 479.
- [49] Herzig Sheinfux H, Kaminer I, Plotnik Y, et al. Subwavelength Multilayer Dielectrics: Ultrasensitive Transmission and Breakdown of Effective-Medium Theory [J]. Physical Review Letters, 2014, 113: 243901.
- [50] Zhukovsky S V., Andryieuski A, Takayama O, et al. Experimental Demonstration of Effective Medium Approximation Breakdown in Deeply Subwavelength All-Dielectric Multilayers [J]. Physical Review Letters, 2015, 115: 177402.
- [51] Novitsky D V., Shalin A S, Novitsky A. Nonlocal Homogenization of PT-Symmetric Multilayered Structures [J]. *Physical Review A*, 2019, **99**: 043812.
- [52] Gorlach M A, Lapine M. Boundary Conditions for the Effective-Medium Description of Subwavelength Multilayered Structures [J]. *Physical Review B*, 2020, 101: 075127.
- [53] Andryieuski A, Lavrinenko A V., Zhukovsky S V. Anomalous Effective Medium Approximation Breakdown in Deeply Subwavelength All-Dielectric Photonic Multilayers [J]. Nanotechnology, 2015, 26: 184001.
- [54] Sun L, Li Z, Luk T S, et al. Nonlocal Effective Medium Analysis in Symmetric Metal–Dielectric Multilayer Metamaterials[J]. Physical Review B, 2015, 91: 195147.
- [55] Popov V, Lavrinenko A V., Novitsky A. Operator Approach to Effective Medium Theory to Overcome a Breakdown of Maxwell Garnett Approximation [J]. *Physical Re*view B, 2016, 94: 085428.
- [56] T.C. Choy. Effective Medium Theory: Principles and Applications [M]. 2nd ed. edition. New York, USA: Oxford University Press, 2016.
- [57] Sun L, Yang X, Gao J. Analysis of Nonlocal Effective Per-

mittivity and Permeability in Symmetric Metal-Dielectric Multilayer Metamaterials [J]. *Journal of Optics*, 2016, **18**: 065101.

- [58] Lei X, Mao L, Lu Y, et al. Revisiting the Effective Medium Approximation in All-Dielectric Subwavelength Multilayers: Breakdown and Rebuilding [J]. Physical Review B, 2017, 96: 035439.
- [59] Castaldi G, Alù A, Galdi V. Boundary Effects of Weak Nonlocality in Multilayered Dielectric Metamaterials [J]. *Physical Review Applied*, 2018, 10: 034060.
- [60] Maurel A, Marigo J J. Sensitivity of a Dielectric Layered Structure on a Scale below the Periodicity: A Fully Local Homogenized Model [J]. *Physical Review B*, 2018, 98: 024306.
- [61] Woo B H, Seo I C, Lee E, et al. Dispersion Control of Excitonic Thin Films for Tailored Superabsorption in the Visible Region[J]. ACS Photonics, 2017, 4: 1138 - 1145.
- [62] Yeh P. Optical Wave in Layered Media [M]. New York, USA: Wiley, 1988.
- [63] Wen Z, Xu H, Zhao W, et al. Nonlocal Effective-Medium Theory for Periodic Multilayered Metamaterials [J]. Journal of Optics, 2021, 23: 065103.
- [64] Hao J, Zhou L. Electromagnetic Wave Scatterings by Anisotropic Metamaterials: Generalized 4×4 Transfer-Matrix Method[J]. *Physical Review B*, 2008, 77: 094201.
- [65] Tsukerman I. Classical and Non-Classical Effective Medium Theories: New Perspectives [J]. Physics Letters A, 2017, 381: 1635 - 1640.
- [66] Rytov S. Electromagnetic Properties of a Finely Stratified Medium[J]. Sov. Phys. JETP, 1956, 2: 466.
- [67] Elser J, Podolskiy V A, Salakhutdinov I, et al. Nonlocal Effects in Effective Medium Response of Nanolayered Metamaterials [J]. Applied Physics Letters, 2007, 90: 191109.
- [68] Abu El-Haija A J. Effective Medium Approximation for the Effective Optical Constants of a Bilayer and a Multilayer Structure Based on the Characteristic Matrix Technique
  [J]. Journal of Applied Physics, 2003, 93(5): 2590 -2594.
- [69] Chebykin A V., Orlov A A, Vozianova A V., et al. Nonlocal Effective Medium Model for Multilayered Metal-Dielectric Metamaterials [J]. Physical Review B, 2011, 84: 115438.
- [70] Chebykin A V., Orlov A A, Simovski C R, et al. Nonlocal Effective Parameters of Multilayered Metal-Dielectric Metamaterials[J]. Physical Review B, 2012, 86: 115420.
- [71] Dong T, Luo J, Chu H, et al. Breakdown of Maxwell Garnett Theory Due to Evanescent Fields at Deep-Subwavelength Scale [J]. Photonics Research, 2021, 9(5): 848 855.
- [72] Kristensen A, Yang J K W, Bozhevolnyi S I, et al. Plasmonic Colour Generation [J]. Nature Reviews Materials, 2016, 2(1): 1-15.
- [73] Vukusic P, Sambles J R. Photonic Structures in Biology [J]. Nature, 2003, 424(August): 852 - 855.
- [74] Wang Z, Wang X, Cong S, et al. Towards Full-Colour Tunability of Inorganic Electrochromic Devices Using Ultracompact Fabry-Perot Nanocavities [J]. Nature Communications, 2020, 11: 302.

- [75] Wen Z, Lu J, Yu W, et al. Dynamically Reconfigurable Subwavelength Optical Device for Hydrogen Sulfide Gas Sensing [J]. Photonics Research, 2021, 9(10): 2060 -2067.
- [76] Lochbaum A, Fedoryshyn Y, Dorodnyy A, et al. On-Chip Narrowband Thermal Emitter for Mid-IR Optical Gas Sensing [J]. ACS Photonics, 2017, 4(6): 1371 -1380.
- [77] Gong Y, Wang Z, Li K, et al. Highly Efficient and Broadband Mid–Infrared Metamaterial Thermal Emitter for Optical Gas Sensing [J]. Optics Letters, 2017, 42 (November): 4537 - 4540.
- [78] Chen C W, Lin W C, Liao L S, et al. Optical Temperature Sensing Based on the Goos-Hänchen Effect [J]. Applied Optics, 2007, 46(22): 5347 - 5351.
- [79] Liu N, Mesch M, Weiss T, et al. Infrared Perfect Absorber and Its Application as Plasmonic Sensor [J]. Nano Letters, 2010, 10: 2342 - 2348.
- [80] Yuan S, Qiu X, Cui C, et al. Strong Photoluminescence Enhancement in All-Dielectric Fano Metasurface with High Quality Factor [J]. ACS Nano, 2017, 11 (11): 10704 - 10711.
- [81] Wang Z, Dong Z, Gu Y, et al. Giant Photoluminescence Enhancement in Tungsten-Diselenide-Gold Plasmonic Hybrid Structures [J]. Nature Communications, 2016, 7 (1): 11283.
- [82] Zhou Y, Chen S, Pan X, et al. Great Photoluminescence Enhancement in Al–Sputtered Zn 0.78 Mg 0.22 O Films [J]. Optics Letters, 2017, 42(24): 5129 - 5132.
- [83] Liu X, Tyler T, Starr T, et al. Taming the Blackbody with Infrared Metamaterials as Selective Thermal Emitters [J]. Physical Review Letters, 2011, 107(4): 45901.
- [84] Yang Z Y, Ishii S, Yokoyama T, et al. Narrowband Wavelength Selective Thermal Emitters by Confined Tamm Plasmon Polaritons [J]. ACS Photonics, 2017, 4(9): 2212 – 2219.
- [85] Liang H, Lai J, Zhou Z. Ultra-Narrowband Infrared Thermal Emitter Based on Fabry-Perot-like Vacuum Resonance Cavity [J]. Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, 2009, 11(10): 105001.
- [86] Tsai M W, Chuang T H, Meng C Y, et al. High Performance Midinfrared Narrow-Band Plasmonic Thermal Emitter [J]. Applied Physics Letters, 2006, 89 (17): 173116.
- [87] Hossain M M, Gu M. Radiative Cooling: Principles, Progress, and Potentials [J]. Advanced Science, 2016, 3(7): 1500360.
- [88] Li T, Zhai Y, He S, et al. A Radiative Cooling Structural Material[J]. Science, 2019, 364: 760 - 763.
- [89] Raman A P, Anoma M A, Zhu L, et al. Passive Radiative Cooling below Ambient Air Temperature under Direct Sunlight[J]. Nature, 2014, 515(7528): 540 - 544.
- [90] Zhao B, Hu M, Ao X, et al. Radiative Cooling: A Review of Fundamentals, Materials, Applications, and Prospects [J]. Applied Energy, 2019, 236: 489 - 513.
- [91] Li M, Liu D, Cheng H, et al. Manipulating Metals for Adaptive Thermal Camouflage [J]. Science Advances, 2020, 6(22): eaba3494.
- [92] Phan L, Walkup IV W G, Ordinario D D, et al. Reconfig-

urable Infrared Camouflage Coatings from a Cephalopod Protein[J]. *Advanced Materials*, 2013, **25**(39): 5621 – 5625.

- [93] Hong S, Shin S, Chen R. An Adaptive and Wearable Thermal Camouflage Device [J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(11): 1909788.
- [94] Lee J H, Kim Y J, Yoo Y J, et al. Colored, Covert Infrared Display through Hybrid Planar–Plasmonic Cavities [J]. Advanced Optical Materials, 2021, 9(17): 2100429.
- [95] Liu X, Li R, Hong C, et al. Highly Efficient Broadband Photodetectors Based on Lithography–Free Au/Bi2O2Se/ Au Heterostructures [J]. Nanoscale, 2019, 11 (43) : 20707 - 20714.
- [96] Li W, Valentine J. Metamaterial Perfect Absorber Based Hot Electron Photodetection [J]. Nano Letters, 2014, 14 (6): 3510 - 3514.
- [97] Im H, Liu N, Bala A, et al. Large-Area MoS2-MoOx Heterojunction Thin-Film Photodetectors with Wide Spectral Range and Enhanced Photoresponse [J]. APL Materials, 2019, 7: 061101.
- [98] Lu X, Sun L, Jiang P, et al. Progress of Photodetectors Based on the Photothermoelectric Effect[J]. Advanced Materials, 2019, 31(50): 1902044.
- [99] Chen Z, Weng Y, Liu J, et al. Dual-Band Perfect Absorber for a Mid-Infrared Photodetector Based on a Dielectric Metal Metasurface [J]. Photonics Research, 2021, 9 (1): 27 - 33.
- [100] Guo T, Liu Z, Jin Y, et al. Large-Scale, Panchromatic Structural Color Manipulation via Thermal Trimming [J]. Advanced Optical Materials, 2021, 9: 2101546.
- [101] Liu F, Dong B Q, Liu X H, et al. Structural Color Change in Longhorn Beetles Tmesisternus Isabellae [J]. Optics Express, 2009, 17(18): 16183.
- [102] Chen Y, Duan X, Matuschek M, et al. Dynamic Color Displays Using Stepwise Cavity Resonators [J]. Nano Letters, 2017, 17(9): 5555 - 5560.
- [103] Resende P M, Sanz R, Caballero-Calero O, et al. Cost-Effective, Flexible, Hydrophobic, and Tunable Structural Color Polymeric Bragg Reflector Metastructures [J]. Advanced Optical Materials, 2018, 6(21): 1800408.
- [104] Rezaei S D, Hong Ng R J, Dong Z, et al. Wide-Gamut Plasmonic Color Palettes with Constant Subwavelength Resolution[J]. ACS Nano, 2019, 13(3): 3580 - 3588.
- [105] Song M, Wang D, Peana S, et al. Colors with Plasmonic Nanostructures: A Full-Spectrum Review [J]. Applied Physics Reviews, 2019, 6(041308).
- [106] Guay J M, Calà Lesina A, Killaire G, et al. Laser-Written Colours on Silver: Optical Effect of Alumina Coating
   [J]. Nanophotonics, 2019, 8(5): 807 822.
- [107] Ji C, Lee K-T, Guo L J. High-Color-Purity, Angle-Invariant, and Bidirectional Structural Colors Based on Higher-Order Resonances [J]. Optics Letters, 2019, 44 (1): 86.
- [108] Yang B, Liu W, Li Z, et al. Ultrahighly Saturated Structural Colors Enhanced by Multipolar–Modulated Metasurfaces[J]. Nano Letters, 2019, 19(7): 4221 - 4228.
- [109] Arsenault A C, Puzzo D P, Manners I, et al. Photonic-Crystal Full-Colour Displays [J]. Nature Photonics, 2007, 1(8): 468 - 472.

- [110] Wu S, Liu T, Tang B, et al. Structural Color Circulation in a Bilayer Photonic Crystal by Increasing the Incident Angle[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2019, 11(10): 10171 - 10177.
- [111] Liu H, Lin W, Hong M. Surface Coloring by Laser Irradiation of Solid Substrates [J]. APL Photonics, 2019, 4: 051101.
- [112] Lee K T, Seo S, Guo L J. High-Color-Purity Subtractive Color Filters with a Wide Viewing Angle Based on Plasmonic Perfect Absorbers [J]. Advanced Optical Materials, 2015, 3(3): 347 - 352.
- [113] Jeong H, Yang Y, Cho H, et al. Emerging Advanced Metasurfaces: Alternatives to Conventional Bulk Optical Devices [J]. Microelectronic Engineering, 2020, 220: 111146.
- [114] Park C-S, Koirala I, Gao S, et al. Structural Color Filters Based on an All-Dielectric Metasurface Exploiting Silicon-Rich Silicon Nitride Nanodisks [J]. Optics Express, 2019, 27(2): 667.
- [115] Pan H, Wen Z, Tang Z, et al. Wide Gamut, Angle-Insensitive Structural Colors Based on Deep-Subwavelength Bilayer Media [J]. Nanophotonics, 2020, 9(10): 3385 - 3392.
- [116] Li Z, Butun S, Aydin K. Large-Area, Lithography-Free Super Absorbers and Color Filters at Visible Frequencies Using Ultrathin Metallic Films [J]. ACS Photonics, 2015, 2(2): 183 - 188.
- [117] Anger P, Bharadwaj P, Novotny L. Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence [J]. *Physi*cal Review Letters, 2006, 96: 113002.
- [118] Novotny L, Hecht B. Principles of Nano-Optics [M]. Cambridge University Press, 2006.
- [119] Peng B, Li Z, Mutlugun E, et al. Quantum Dots on Vertically Aligned Gold Nanorod Monolayer: Plasmon Enhanced Fluorescence [J]. Nanoscale, 2014, 6 (11): 5592 - 5598.
- [120] Pompa P P, Martiradonna L, Della Torre A, et al. Metal-Enhanced Fluorescence of Colloidal Nanocrystals with Nanoscale Control [J]. Nature Nanotechnology, 2006, 1(2): 126 - 130.
- [121] Peng L, Wang X, Coropceanu I, et al. Titanium Nitride Modified Photoluminescence from Single Semiconductor Nanoplatelets [J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(4): 1904179.
- [122] Caligiuri V, Palei M, Imran M, et al. Planar Double-Epsilon-Near-Zero Cavities for Spontaneous Emission and Purcell Effect Enhancement[J]. ACS Photonics, 2018, 5 (6): 2287 - 2294.
- [123] Nyman M, Shevchenko A, Shavrin I, et al. Large-Area Enhancement of Far-Field Fluorescence Intensity Using Planar Nanostructures [J]. APL Photonics, 2019, 4: 076101.
- [124] Yang L, Li L, Wang Q, et al. Over 1000-Fold Enhancement of the Unidirectional Photoluminescence from a Microsphere-Cavity-Array-Capped QD/PDMS Composite Film for Flexible Lighting and Displays[J]. Advanced Optical Materials, 2019, 7(24): 1901228.
- [125] Zhao W, Wen Z, Zhou Z, et al. Photoluminescence Enhancement of CsPbBr3 Perovskite Quantum Dots Based

on Deep-Subwavelength Bilayer Media[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2021, **42**(9): 1403 - 1411.

- [126] Zhao W, Tian X, Fang Z, et al. Engineering Single-Molecule Fluorescence with Asymmetric Nano-Antennas
   [J]. Light: Science and Applications, 2021, 10: 79.
- [127] Zhu L, Yuan S, Zeng C, et al. Manipulating Photoluminescence of Carbon G-Center in Silicon Metasurface with Optical Bound States in the Continuum [J]. Advanced Optical Materials, 2020, 8: 1901830.
- [128] Caligiuri V, Biffi G, Palei M, et al. Angle and Polarization Selective Spontaneous Emission in Dye-Doped Metal/Insulator/Metal Nanocavities[J]. Advanced Optical Materials, 2020, 8: 1901215.
- [129] Krishnamoorthy H N S, Jacob Z, Narimanov E, et al. Topological Transitions in Metamaterials [J]. Science, 2012, 336: 205 - 210.
- [130] Zhao W, Wen Z, Xu Q, et al. Remarkable Photoluminescence Enhancement of CsPbBr3 Perovskite Quantum Dots Assisted by Metallic Thin Films [J]. Nanophotonics, 2021, 10(8): 2257 - 2264.
- [131] Lenert A, Bierman D M, Nam Y, et al. A Nanophotonic Solar Thermophotovoltaic Device [J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9: 126 - 130.
- [132] De Zoysa M, Asano T, Mochizuki K, et al. Conversion of Broadband to Narrowband Thermal Emission through Energy Recycling [J]. Nature Photonics, 2012, 6(8): 535 - 539.
- [133] Schuller J A, Taubner T, Brongersma M L. Optical Antenna Thermal Emitters [J]. Nature Photonics, 2009, 3 (11): 658 - 661.
- [134] Kosako T, Kadoya Y, Hofmann H F. Directional Control of Light by a Nano-Optical Yagi-Uda Antenna [J]. Nature Photonics, 2010, 4(5): 312 - 315.
- [135] Novotny L, Van Hulst N. Antennas for Light [J]. Nature Photonics, 2011, 5(2): 83 - 90.
- [136] Gaponik N, Radtchenko I L, Gerstenberger M R, et al. Labeling of Biocompatible Polymer Microcapsules with Near-Infrared Emitting Nanocrystals [J]. Nano Letters, 2003, 3(3): 369 - 372.
- [137] Matuschek M, Singh D P, Jeong H, et al. Chiral Plasmonic Hydrogen Sensors [J]. Small, 2017, 14: 1702990.
- [138] Li W, Shi Y, Chen Z, et al. Photonic Thermal Management of Coloured Objects [J]. Nature Communications, 2018, 9(2018): 4240.
- [139] Bergh A A, Dean P J. Light-Emitting Diodes [J]. Proceedings of the IEEE, 1972, 60(2): 156 223.
- [140] Faist J, Capasso F, Sivco D L, et al. Quantum Cascade Laser[J]. Science, 1994, 264(April): 553 - 556.
- [141] Streyer W, Feng K, Zhong Y, et al. Selective Absorbers and Thermal Emitters for Far–Infrared Wavelengths [J]. Applied Physics Letters, 2015, 107(8): 081105.
- [142] Costantini D, Lefebvre A, Coutrot A L, et al. Plasmonic Metasurface for Directional and Frequency-Selective Thermal Emission [J]. Physical Review Applied, 2015, 4 (1): 014023.
- [143] Makhsiyan M, Bouchon P, Jaeck J, et al. Shaping the Spatial and Spectral Emissivity at the Diffraction Limit
   [J]. Applied Physics Letters, 2015, 107(25): 251103.

- [144] Celanovic I, Perreault D, Kassakian J. Resonant-Cavity Enhanced Thermal Emission [J]. *Physical Review B*, 2005, **72**(7): 75127.
- [145] Lee B J, Fu C J, Zhang Z M. Coherent Thermal Emission from One-Dimensional Photonic Crystals [J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(7): 071904.
- [146] Ben-Abdallah P, Ni B. Single-Defect Bragg Stacks for High-Power Narrow-Band Thermal Emission [J]. Journal of Applied Physics, 2005, 97(10): 104910.
- [147] Inoue T, De Zoysa M, Asano T, et al. Realization of Narrowband Thermal Emission with Optical Nanostructures
   [J]. Optica, 2015, 2(1): 27 35.
- [148] Liu X, Li Z, Wen Z, et al. Large-Area, Lithography-Free, Narrow-Band and Highly Directional Thermal Emitter[J]. Nanoscale, 2019, 11(42): 19742 - 19750.
- [149] Sakurai A, Yada K, Simomura T, et al. Ultranarrow-Band Wavelength-Selective Thermal Emission with Aperiodic Multilayered Metamaterials Designed by Bayesian Optimization [J]. ACS Central Science, 2019, 5(2): 319 - 326.
- [150] Botros J, Ali M O, Tait R N, et al. Direct Thermal Emission Testing of Aperiodic Dielectric Stack for Narrowband Thermal Emission at Mid-IR[J]. Journal of Applied Physics, 2020, 127: 114502.
- [151] He M, Nolen J R, Nordlander J, et al. Deterministic Inverse Design of Tamm Plasmon Thermal Emitters with Multi-Resonant Control[J]. Nature Materials, 2021.
- [152] Kats M A, Blanchard R, Zhang S, et al. Vanadium Dioxide as a Natural Disordered Metamaterial: Perfect Thermal Emission and Large Broadband Negative Differential Thermal Emittance [J]. Physical Review X, 2014, 3: 041004.
- [153] Moghimi M J, Lin G, Jiang H. Broadband and Ultrathin Infrared Stealth Sheets[J]. Advanced Engineering Materials, 2018, 20: 1800038.
- [154] Chandra S, Franklin D, Cozart J, et al. Adaptive Multispectral Infrared Camouflage [J]. ACS Photonics, 2018, 5: 4513 - 4519.
- [155] Hu R, Xi W, Liu Y, et al. Thermal Camouflaging Metamaterials[J]. Materials Today, 2021, 45: 120 - 141.
- [156] Ruan X, Dai W, Wang W, et al. Ultrathin, Broadband, Omnidirectional, and Polarization-Independent Infrared Absorber Using All-Dielectric Refractory Materials [J]. Nanophotonics, 2021, 10(6): 1683 - 1690.
- [157] Lee N, Yoon B, Kim T, et al. Multiple Resonance Metamaterial Emitter for Deception of Infrared Emission with Enhanced Energy Dissipation [J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2020, 12(7): 8862 - 8869.
- [158] Kim J, Han K, Hahn J W. Selective Dual-Band Metamaterial Perfect Absorber for Infrared Stealth Technology [J]. Scientific Reports, 2017, 7: 6740.
- [159] Han T, Bai X, Thong J T L, et al. Full Control and Manipulation of Heat Signatures: Cloaking, Camouflage and Thermal Metamaterials [J]. Advanced Materials, 2014, 26(11): 1731 - 1734.
- [160] Li Z, Chen W. Progress in Dynamic Emissivity Regulation: Control Methods, Material Systems, and Applications [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, 5(17): 6315-6332.

- [161] Chang Y, Wang Y, Wang W, et al. Highly Efficient Infrared Stealth Asymmetric-Structure Waterborne Polyurethane Composites Prepared via One-Step Density-Driven Filler Separation Method[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 614: 126177.
- [162] Zhang J, Wei R, ElKabbash M, et al. Thin-Film Perfect Infrared Absorbers over Single- and Dual-Band Atmospheric Windows [J]. Optics Letters, 2020, 45 (10): 2800 - 2803.
- [163] Wang L, Yang Y, Tang X, et al. Combined Multi-Band Infrared Camouflage and Thermal Management via a Simple Multilayer Structure Design[J]. Optics Letters, 2021, 46(20): 5224 - 5227.
- [164] Lee G J, Kim D H, Heo S Y, et al. Spectrally and Spatially Selective Emitters Using Polymer Hybrid Spoof Plasmonics [J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2020, 12(47): 53206 - 53214.
- [165] Buhara E, Ghobadi A, Ozbay E. Adaptive Visible and Short-Wave Infrared Camouflage Using a Dynamically Tunable Metasurface [J]. Optics Letters, 2021, 46(19): 4777 - 4780.
- [166] Peng L, Liu D, Cheng H, et al. A Multilayer Film Based Selective Thermal Emitter for Infrared Stealth Technology
  [J]. Advanced Optical Materials, 2018, 6 (23) : 1801006.
- [167] Li L, Shi M, Liu X, et al. Ultrathin Titanium Carbide (MXene) Films for High-Temperature Thermal Camouflage [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31 (35): 2101381.
- [168] Wang C, Yao Y, Wen Z, et al. Antireflection Coating for Epitaxial Blocked Impurity Band Detector [J]. J. In-

frared Millim. Waves, 2021, 40(4): 459 - 464.

- [169] Davoyan A R, Munday J N, Tabiryan N, et al. Photonic Materials for Interstellar Solar Sailing[J]. Optica, 2021, 8(5): 722 - 734.
- [170] Yoon Y-T, Lee S-S. Transmission Type Color Filter Incorporating a Silver Film Based Etalon [J]. Optics Express, 2010, 18(5): 5344 - 5349.
- [171] Collin S. Nanostructure Arrays in Free-Space: Optical Properties and Applications [J]. Reports on Progress in Physics, 2014, 77: 126402.
- [172] Heenkenda R, Hirakawa K, Sarangan A. Tunable Optical Filter Using Phase Change Materials for Smart IR Night Vision Applications [J]. Optics Express, 2021, 29 (21): 33795 - 33803.
- [173] Ghobadi A, Ulusoy Ghobadi T G, Karadas F, et al. Semiconductor Thin Film Based Metasurfaces and Metamaterials for Photovoltaic and Photoelectrochemical Water Splitting Applications [J]. Advanced Optical Materials, 2019, 7(14): 1900028.
- [174] Berini P. Surface Plasmon Photodetectors and Their Applications [J]. Laser and Photonics Reviews, 2014, 8 (2): 197 - 220.
- [175] 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.
- [176] Ito M M, Gibbons A H, Qin D, et al. Structural Colour Using Organized Microfibrillation in Glassy Polymer Films[J]. Nature, 2019, 570(7761): 363 - 367.
- [177] Kim J, Baek S, Park J Y, et al. Photonic Multilayer Structure Induced High Near-Infrared (NIR) Blockage as Energy-Saving Window [J]. Small, 2021, 17 (29): 2100654.