等离激元非线性伪二极管的演示

Sergejs Boroviks，* Andrei Kiselev、Karim Achouri 和 Olivier J.F. Martin†
Nanophotonics and Metrology Laboratory, Swiss Federal Institute of Technology Lausanne (EPFL), Lausanne, Switzerland（日期：2023年1月30日）

我们展示了一种非线性等离激元超表面，它具有显著不对称的二次谐波产生特性：沿一个方向激发时，非线性散射效率很高；反转激发方向后，非线性散射则大幅受到抑制，从而实现类似二极管的功能。实验测得，相反激发下二次谐波产生的消光比显著（约为 10 dB），全波仿真也证实了这些发现。铝和银这两种常用金属的组合产生了材料组成上的不对称性，从而导致系统呈现双各向异性响应；均匀化分析并提取有效极化率张量的结果证实了这一点。最后，我们从互易性和时间反演不对称性这两个更为基础的角度，讨论了研究结果的意义。

arXiv:2302.03409v1 [physics.optics] 7 Feb 2023

能够仅沿一个方向实现光透射的高性能纳米尺度器件——光隔离器——一直是光学工程师长期追求的研究目标。由于电磁波的一项基本性质，这一问题并非易事：在线性时不变（LTI）介质中且不存在外部时间反演奇偏置（例如磁场）时，电磁波具有互易传播特性，即沿前向和后向方向以相同方式传播。这一性质与宏观麦克斯韦方程组的时间反演对称性有关，并可通过洛伦兹互易定理加以证明；该定理具体适用于LTI介质 [1–3]。然而，尽管近期已有关于这一主题的综合性出版物 [1, 2, 4–6]，学术界对于真正的非互易性与表面上相似但实质为时间反演不对称响应的现象之间的区别，仍存在明显混淆。例如，时间不变且无偏置的有损系统在从相反方向激发时可能呈现出对比度，但它们并不符合光隔离器的定义，因为其散射矩阵具有对称性，因而遵循洛伦兹互易性 [7]。此外，对于基于非线性效应的器件而言，真正的隔离器与伪隔离器之间的区别更加复杂。具体而言，基于克尔型非线性 [8] 的器件受到动态互易性的内在限制：它们只能充当伪隔离器，因为在从相反方向同时激励时，无法实现单向透射 [9, 10]。本工作的目标之一，是探索克服这一限制的可能性，并展示如何通过恰当的应用将其转化为优势。

在这一背景下，光子超表面——由亚波长单元构成的人造平面材料——被认为是实现微型光隔离器或非对称器件的理想平台 [11]。为此，我们来简要回顾两类超表面的最新发展：非线性超表面和双各向异性超表面。这两类超表面与我们的研究范围尤为相关，因为将它们的特性结合起来，便可实现非传统功能，例如前述的非线性诱导的非互易性 [12–16], 、定向谐波产生 [17–19] 以及非线性光束整形 [20, 21]。

非线性超表面 [22–24] 有望取代笨重的光学晶体，从而实现非线性光学器件的小型化。在众多应用中，等离激元超表面已被证明适用于二次谐波产生（SHG） [25–27], ，这是一种二阶非线性光学过程，其中频率为 ω 的激发波会转换为频率加倍的波 2ω [28]。然而，等离激元金属的二阶非线性响应较弱，这是由于其具有中心对称晶体结构，而这种对称性仅在表面处被打破，从而产生非零的二阶极化率张量表面法向分量 $\chi^{(2)}_{\perp\perp\perp}$。不过，由于相互作用体积有限，整体二次谐波产生效率仍然较低：非线性过程基本上只发生在金属表面的几个原子层内，因为块体金属对可见光和红外光不透明，且其块体二阶响应为零。尽管如此，金属表面等离激元共振带来的场增强可以部分克服这一限制。因此，人们针对等离激元超表面提出了多种二次谐波增强方案，包括基于多极共振 [29–35],、等离激元晶格共振 [36, 37] ，甚至光诱导中心对称性破缺的方案 [38]。

另一方面，双各向异性超表面通过结合电效应和磁效应，可以对偏振响应进行工程设计，从而实现高效的折射器件 [39, 40]。这种双各向异性响应源于结构中被破坏的空间对称性 [41], ，意味着材料在电场激发下会产生磁极化，反之，磁场会产生电极化。这种磁电耦合会导致空间色散（即波矢相关响应），从而实现激发角度相关工作 [42]。例如，在有损系统中，它可能导致不对称的反射和吸收；这一点将在下文结合我们的工作作进一步讨论。

在本研究中，我们从理论和实

* sergejs.boroviks@洛桑联邦理工学院.ch
† olivier.martin@epfl.ch

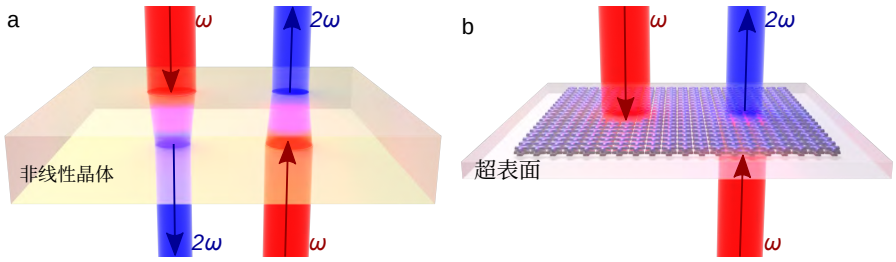

图 1. 常规二次谐波产生与非对称二次谐波产生的比较：(a) 非线性（NL）晶体产生的对称二次谐波；(b) 非线性双各向异性超表面产生的非对称二次谐波。

验两方面展示了一种具有非对称二次谐波生成特性的等离激元超表面。器件的工作原理示意如图 1 所示：与传统非线性晶体不同，只有在一个激发方向上才能高效地产生二次谐波，这使器件能够实现非线性光学伪二极管功能（应与光隔离器和伪隔离器相区分）。这种非对称响应要求系统具有结构不对称性；此前提出的具有类似功能的理论设计依赖几何不对称性，这可能难以通过实验实现 [43–47]。在此，我们采用不同的方法，在超表面中使用两种常见的等离激元金属——银（Ag）和铝（Al）——来实现结构不对称性，并展示了显著的方向依赖二次谐波生成（理论上最高约为 16。9 dB，实验中约为 10 dB）。这种二维设计的一大优势在于，材料不对称性相对容易通过标准纳米加工技术实现，例如单次曝光电子束光刻（EBL） [48]。此外，众所周知，等离激元金属的组合能够增强非线性过程 [49, 50]。据我们所知，这是首次通过实验展示用于非对称二次谐波生成的等离激元超表面，不过我们注意到，Kruk 等人近期通过实验展示了利用介电非线性材料组合实现三次谐波生成 [51]。此外，我们对超表面进行了均匀化分析，以提取有效极化率并揭示其双各向异性特性。最后，我们在非互易性的背景下讨论了研究结果的基本意义。

超表面的基本单元——超原子——如图 2a 所示。它由两个铝和银制成的 T 形纳米结构组成，这两个结构上下堆叠，并由一层薄的二氧化硅（SiO_2）间隔层隔开。这些纳米结构嵌入 SiO_2 中，并按正方晶格排列，周期为 $\Lambda = 250$ nm。超表面设计用于以真空波长为 $\lambda_0 = 800$ nm（在 SiO_2中的有效波长为 ~ 537 nm）的光激发，并在 $\lambda_{SH} = 400$ nm（在 SiO_2中为 ~ 268 nm）处产生二次谐波。因此，该周期足够小，可避免在线性区和非线性区发生衍射。

如图 2b 所示，我们考虑了两种不同的激发条件，分别用红色粗箭头表示：沿 $+z$ 轴方向传播的前向平面波，以及沿 $-z$ 轴方向传播的后向平面波；两者均为 x 偏振。在线性区中，这两种波分别产生透射波（红色实线箭头）和反射波（红色虚线箭头），并将其标记为前向激发反射（FR）和透射（FT），或后向激发反射（BR）和透射（BT）。此外，两种激发都会在二次谐波频率处产生信号（以蓝色箭头表示）。对于二次谐波信号，我们采用与线性散射产生的波相同的命名规则，见图 2b。对于激励频率处的反射波和透射波，我们测量电场的同偏振 x 分量；而对于二次谐波产生波，则测量交叉偏振的 y 分量，因为研究发现该分量占主导地位（见补充信息中的图 S3）。

通过改变横向尺寸 L_x 和 L_y [52]，T 形超原子几乎可以独立调控激发频率和二次谐波频率处共振的光谱位置。如补充信息中的图 S1 所示，对于固定波长，可通过改变 L_x 来调节线性区的透射。在非线性区，透射和反射由 L_x和 L_y 共同控制。重要的是，对于前向激发，二次谐波产生透射的最大值与线性透射的最小值重合（比较补充信息中图 S1 的 a 和 b 面板）。其他几何参数 L_s、 D、 t_{Ag} 和 t_{Al} 不会显著影响基模的共振波长，但会通过延迟效应 [53]，影响超原子的散射截面，进而决定整体透射和二次谐波产生强度（见补充信息中的图 S2）。元原子的侧壁倾斜 10°，边缘和角均以 5 nm 半径倒圆，以模拟下文讨论的实验制备结构。

我们选取 L_x =135纳米、 L_y =195纳米、 L_s =25纳米和 $D = t_{Ag} = t_{Al}$ =50纳米，因为这些参数能使设计波长处前向激发下的二次谐波产生最大化。这样的元原子尺寸在线性区可实现最低透射率，同时在前向和反向激发下均具有足够高的二次谐波产生消光比（参见《补充信息》中的图 S1 参数扫描）。此外，在 L_x 和 L_y 参数空间中，前向激发的二次谐波产生峰较宽，这意味着超表面效率对标称尺寸偏差不太敏感

从而降低了纳米加工的公差要求。

模拟分两步进行，使用基于表面积分方程 [54, 55] 的自研数值电磁求解器。首先，在平面波激励和周期性边界条件下计算线性场。对于二次谐波产生模拟，以非线性表面极化$P_{\perp}^{(2\omega)} = \chi_{\perp\perp\perp}^{(2)} E_{\perp}^{\omega} E_{\perp}^{\omega}$ 作为源，其中表面场的法向分量 $E_{\perp}^{\omega}$ 取自线性模拟。

线性和二次谐波产生状态下模拟得到的反射率和透射率如图 2c 和 d 所示。模拟中，我们使用 McPeak 等人 [56], 提供的实验介电常数数据的插值结果 $\varepsilon_{\mathrm{Al}}$ 和$\varepsilon_{\mathrm{Ag}}$ ；对于背景介质的介电常数，则采用 $\varepsilon_{\mathrm{SiO_2}} = 2.22$。在贵金属中，银已知在光学频率下损耗最低，而铝近来因其低成本而成为备受关注的等离激元材料替代品 [57–60]。除了成本低之外，铝还以其在等离激元材料中最高的二阶非线性磁化率而闻名，尤其是其表面法向分量 $\chi_{\perp\perp\perp}^{(2)}$ [61]；此外，它在 800 nm 处还表现出一个带间跃迁相关吸收峰（见补充信息中的图 S4）。

如图 2c 所示，在线性区，前向和反向激发的透射 T 完全相同，这是互易性所决定的。然而，反射 R 和吸收 A与透射的关系为 $A + R = 1 - T$，它们取决于激发方向，因为它们不受互易性的限制，且取决于系统的空间不对称性。通过考察孤立的元原子，可以分析系统不对称的反射和吸收。如补充信息中的图 S5c 和 d 所示，前向和反向激发会产生两种不同的电场分布。特别是，电场集中在结构的铝部分强烈依赖于激发方向。尽管两种激发下的响应都主要为偶极响应（见补充信息中的图 S6a 和 b），但这会导致线性散射和吸收截面不对称，这是双各向异性 系统 [16]的特征。事实上，正是损耗的存在，使结构从相反方向受到照射时能够产生不对称散射，而消光截面仍完全相同，这是互易性所决定的 [62]。

反过来，图 2d 所示的 SHG 响应对激发方向的依赖性更强：在 400 nm 处，非线性 FT 和 RT 均比 BT 和 BR 强两个数量级以上。对孤立超原子进行的多极分析（见补充信息中的图 S6c 和 d）表明，前向激发时，电偶极和电四极模式在 400 nm 处的激发效率更高。这是由于前述 T形颗粒表面存在不同的电场分布，而这些电场分布正是 SHG 的源。

为进一步阐明双各向异性对这种非对称响应的重要性，我们按照先前记载的超表面均匀化分析流程，从模拟电磁场中提取了有效磁化率 [63–65]。简而言之，非线性磁化率的表达式由广义片层跃迁条件推导而来，并利用不同激励条件下、在 ω 和 2ω 频率处模拟得到的反射场和透射场进行计算。

图 2e 和 f 展示了提取出的有效极化率张量元素，这些元素与所研究的激励条件相关。在线性和非线性极化率中，磁电耦合（对应图 2e 和 f 中带有混合“e”和“m”下标的项）均不可忽略。观察到诱导的线性和非线性极化由以下关系给出，便可看出其响应具有非对称性：

$$\mathbf{P}^{\omega} = \overline{\overline{\chi}}_{\mathrm{ee}}^{\omega} \cdot \mathbf{E}^{\omega} + \overline{\overline{\chi}}_{\mathrm{em}}^{\omega} \cdot \mathbf{H}^{\omega}, \tag{1a}$$

$$\mathbf{P}^{2\omega} = \overline{\overline{\chi}}_{\mathrm{ee}}^{2\omega} \cdot \mathbf{E}^{2\omega} + \overline{\overline{\chi}}_{\mathrm{em}}^{2\omega} \cdot \mathbf{H}^{2\omega} + \overline{\overline{\chi}}_{\mathrm{eee}}^{\omega} : \mathbf{E}^{\omega}\mathbf{E}^{\omega} + \overline{\overline{\chi}}_{\mathrm{eem}}^{\omega} : \mathbf{E}^{\omega}\mathbf{H}^{\omega} + \overline{\overline{\chi}}_{\mathrm{emm}}^{\omega} : \mathbf{H}^{\omega}\mathbf{H}^{\omega}. \tag{1b}$$

在线性区，不可忽略的磁电耦合项 χ_{me} 导致非对称吸收和反射。对于非线性有效极化率张量，其主要分量为 $\chi_{\mathrm{mem}}^{yyx}$ 和 $\chi_{\mathrm{eem}}^{xyx}$，它们将沿正交方向的磁/电激发与电/磁响应联系起来，从而产生强烈非对称的二次谐波产生（SHG）。

为通过实验验证这种非对称非线性响应，我们制作并表征了一种超表面器件。我们没有采用广泛使用的剥离工艺，而是使用离子束刻蚀（IBE）技术这使得能够制造具有更锐利特征的分层纳米结构，尤其是金属-介质复合材料 [48, 66]。制造工艺的示意流程图如图 3a 所示。我们使用一片厚度为 150 µm 的 D 263玻璃晶圆（Schott），并通过射频溅射（ Pfeiffer SPIDER 600）在其上镀覆厚度为 50 nm 的铝层和厚度为 25 nm 的 SiO_2 薄膜。随后，使用电子束辅助蒸发设备（Alliance-Concept EVA 760）沉积一层厚度为 50 nm 的银层。利用电子

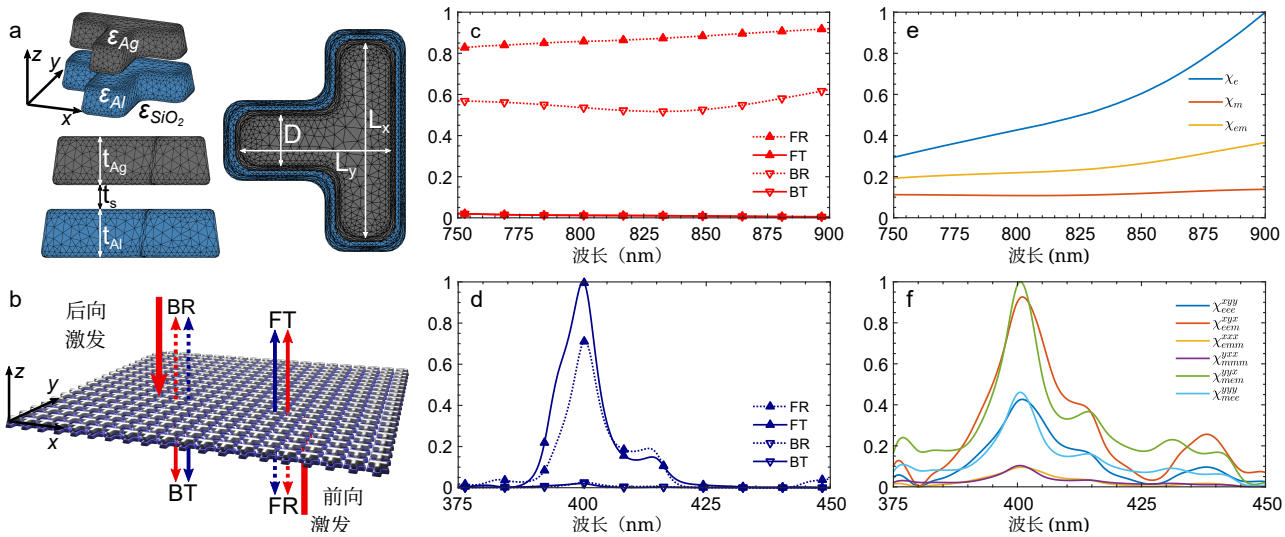

图 2. 非线性双各向异性超表面的设计与模拟性能。(a) 系统示意图，以及所研究的前向激励透射（FT）和反射（FR），以及后向激励透射（BT）和反射（BR）；粗实线红色箭头表示激励波；细实线（虚线）箭头表示激励频率下的透射（反射）波，红色表示激励频率，蓝色表示二次谐波频率。(b) 超表面单元的等轴测图、俯视图和侧视图示意图，并标出了几何参数和材料参数。模拟得到的超表面反射率和透射率：(c) 线性区，以及 (d) 二次谐波频率下。(e) 提取的线性有效极化率张量和 (f) 非线性有效极化率张量的相关分量。

束光刻（Raith EBPG5000+）在氢倍半硅氧烷（HSQ，DuPont 的 XR-1541-006）中曝光形成 T形图案阵列；这种材料是一种负性电子束抗蚀剂。采用低功率氩离子束刻蚀（Veeco Nexus IBE350，工作加速电压为 300 V）在薄膜中形成曝光图案。最后这一步的一个重要环节是采用脉冲式离子束刻蚀：刻蚀 10 s 后冷却 30 s，以避免基底过热损坏样品。离子束刻蚀的典型总工艺时间为 160 s，刻蚀深度通过质谱仪进行原位控制，从而实时监测刻蚀材料成分；一旦铝通量降至最低值，刻蚀过程便会停止。制造结果见图 3b–d 的扫描电子显微镜（SEM）图像。图 3c 展示了所制造结构的形貌：离子束刻蚀过程本身会形成倾斜的侧壁（约 10°），以及圆角和圆滑的边缘。尽管这些特征通常并不理想，但由于模拟中已将其纳入考虑，预计不会降低超表面的性能。另一方面，通过图 3d 中背散射电子（BSE）探测器采集的图像，可以清晰辨识层状材料组成。在最后一道制造工序中，我们在金属纳米结构上覆盖一层较厚的 SiO_2层（约 300 nm），此举有两个目的：一是作为保护层，防止铝和银纳米结构发生性能退化；二是通过使超表面上方和下方的介电常数相同，简化物理条件。

图4展示了所制备样品的光学表征实验装置和结果。作为激发光源，我们使用了一台锁模钛蓝宝石激光器，其输出脉冲宽度约为120 fs，中心波长为800 nm。激发光通过低倍率物镜（NA $= 0.1$）弱聚焦到超表面上，该物镜形成了一个半高全宽为10 µm的焦斑，以模拟模拟中使用的平面波激发。非线性产生的光的光谱如图3a所示。除400 nm处特征性的二次谐波产生峰外，在较长波长处还存在一条尾部，这归因于非线性光致发光（NPL）。

作为一个有趣的副作用，我们注意到，NP L
信号在 BT 下显著强于 FT。Thi s
这一事实可以用这两个 -
金属中诱发.....的光子吸收机制 s
NPL。与两个光子 -
在分子或电介质中的光子吸收不同，在金 -
属中，它可视为一种级联过程。具体 -
而言，两个光子是依次而非 r
同时被吸收的 [67–69]。第一个光子的吸收 t
光子在导带中引发带内跃迁 -
并在费米能级以下产生一个空位 i
。因此，第二个光子会引发带间跃迁 -
，填补导带中的空位 -
并在价带中产生一个空位。这两 h
个光子吸收步骤都是线性的，但会导致 t
形成有效非线性。因此，较高的线性吸 -
收（见图 S5 和反向激发时 d
上述讨论）会提高.....的概率 f
双光子吸收及随后发生的 NPL，这与 s
我们的观察结果一致。

这种不对称行为有时在超表面 [43]和固体物理学 [70, 71] 领域被称为“非互易二次谐波产生”。我们认为，在二次谐波产生的情形下，这种命名并不恰当，因为非互易性的概念并不适用于非线性光学 [64, 72, 73]。对于任意N端口系统，洛伦兹互易性意味着散射矩阵$\mathbf{S} = \mathbf{S}$具有T对称性，其中^T 表示转置算子。对于本文所研究的这类双端口系统，在

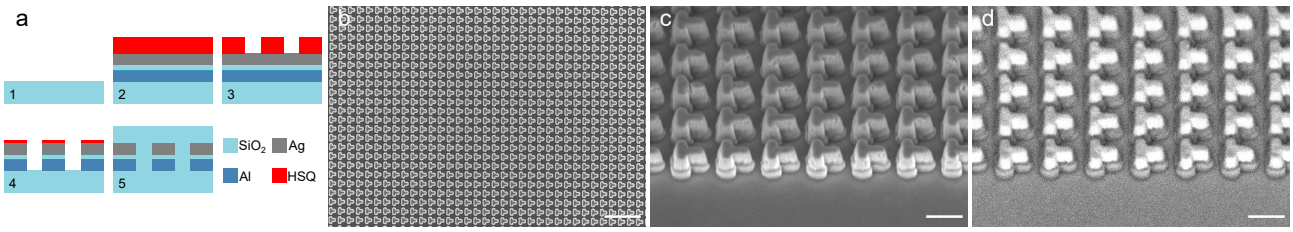

图 3. 双金属超表面的制备。（a）制备流程图：1. 初始基底；2. 沉积铝、硅、银和 HSQ 薄膜；3. 电子束曝光；4. 离子束刻蚀；5. 覆盖一层厚 SiO 薄膜。使用不同探测器和倾斜角度获取的制备结构扫描电子显微镜图像：（b）顶视图二次电子图像（比例尺：1 µm）。（c）45°倾斜视图二次电子图像（比例尺：200 nm）。（d）45°倾斜视图背散射电子图像（比例尺：200 nm）。

线性区中，散射矩阵表示为

$$\overline{\overline{\mathbf{S}}} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix}, \tag{2}$$

而互易性要求透射系数

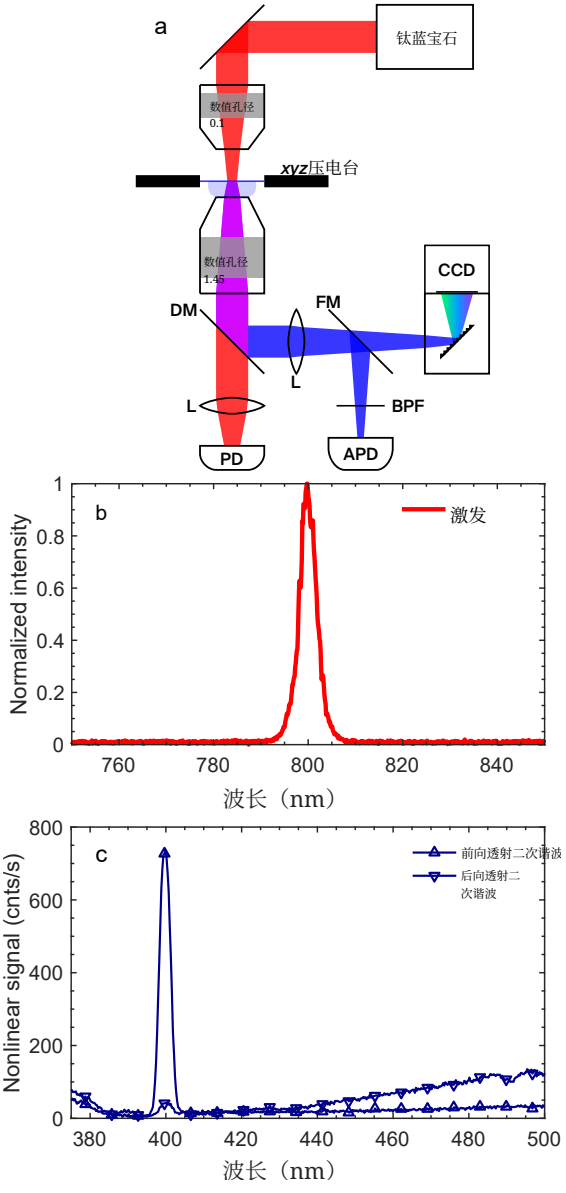

图 4. 超表面的光学表征：（a）测量装置。（b）激发光谱。（c）非线性光谱。

cients S_{12} 和 S_{21} 相等。然而，它对反射系数S_{11}和 S_{22}不施加任何限制。对于我们的系统，这在线性区成立，因为前向和反向激发的透射相等，而反射则不对称。

然而，在非线性区，我们的超表面不再能够被视为双端口系统，因为二次谐波发射代表了一种独立的电磁模式。因此，该系统至少必须被视为一个四端口系统（假设高阶谐波产生可以忽略），并由以下散射矩阵表示：

$$\begin{aligned} \overline{\overline{\mathbf{S}}} &= \begin{bmatrix} \overline{\overline{\mathbf{S}}}^{\omega\to\omega} & \overline{\overline{\mathbf{S}}}^{2\omega\to\omega} \\ \overline{\overline{\mathbf{S}}}^{\omega\to2\omega} & \overline{\overline{\mathbf{S}}}^{2\omega\to2\omega} \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} S_{11}^{\omega\to\omega} & S_{12}^{\omega\to\omega} & S_{11}^{2\omega\to\omega} & S_{12}^{2\omega\to\omega} \\ S_{21}^{\omega\to\omega} & S_{22}^{\omega\to\omega} & S_{21}^{2\omega\to\omega} & S_{22}^{2\omega\to\omega} \\ S_{11}^{\omega\to2\omega} & S_{12}^{\omega\to2\omega} & S_{11}^{2\omega\to2\omega} & S_{12}^{2\omega\to2\omega} \\ S_{21}^{\omega\to2\omega} & S_{22}^{\omega\to2\omega} & S_{21}^{2\omega\to2\omega} & S_{22}^{2\omega\to2\omega} \end{bmatrix}, \end{aligned} \tag{3}$$

它描述了频率 ω 和 2ω下的线性透射/反射，以及非线性过程$\omega\to2\omega$ 和 $2\omega\to\omega$。

在我们的实验中，我们没有直接探测 e
$S_{21}^{\omega\to2\omega}? = S_{12}^{2\omega\to\omega}$，其中 $S_{12}^{2\omega\to\omega}$参数对应 -
对应于二次谐波频率下的激发以及频率为 -
的波的产生。事实上，这一过 -
程称为参量下转换 n
而且其效率极低，相较于 n
二次谐波产生 [28]。探究这一等式以及 -
T个由S操作翻转的其他 8 个参数是否相等，即F
$S_{21}^{\omega\to\omega}? = S_{12}^{\omega\to\omega}$、 $S_{11}^{\omega\to2\omega}? = S_{11}^{2\omega\to\omega}$、$S_{12}^{\omega\to2\omega}?$
$= S_{21}^{2\omega\to\omega}$、 $S_{22}^{\omega\to2\omega}? = S_{22}^{2\omega\to\omega}$以及 $S_{21}^{2\omega\to2\omega}?$ =
$S_{12}^{2\omega\to2\omega}$才构成四端口系统中的真正互易性测试 -
系统。相反，在我们的实验中，我们展示了 w
即 $S_{21}^{\omega\to2\omega} \neq S_{12}^{\omega\to2\omega}$，这对应于一种非对称 -
具有互易性的度量非线性散射过程。然而，要严格探究非线性
r
系统中的互易性，需要开展复杂的实验， t
涉及同时激励两束波 s
其频率分别为 ω 和 2ω，并精确控制它们的 r
振幅和相位 [72]。尽管如此，我们仍然认为， t
我们的器件本质上起到非线性光学 l
伪二极管，使 SH 信号能够 l
仅沿一个方向透射，这是所需的功能 y
适用于各种信号处理应用 [74]。

总之，我们证明了由两种常见的等离激元金属——铝和银构成的等离激元超表面能够实现强烈的不对称二次谐波产生。材料对比形成的结构不对称性使其对激发方向高度敏感，理论消光比约为 16。9 dB，实验中的消光比约为 10 dB。我们预计，我们的发现将为非线性双各向异性和非互易领域的进一步发展铺平道路——器件，还能启发具有无与伦比功能的新型等离激元器件。

致谢

作者感谢 Christian Santschi 和 Zdenek Benes 在纳米制造方面提出的宝贵建议。谨此感谢瑞士国家科学基金会的资助（项目编号 PZ00P2 193221）。

[1] C. Caloz、A. Al`u、S. Tretyakov、D. Sounas、K. Achouri 和 Z.-L. Deck-L´eger，《物理评论：应用》10，047001（2018年）。[2] V. S. Asadchy、M. S. Mirmoosa、A. D´ıaz-Rubio、S. Fan 和 S. A. Tretyakov，《IEEE学报》108，1684（2020年）。[3] K. Achouri 和 O. J. F. Martin，《物理评论B》104，165426（2021年）。[4] D. Jalas、A. Petrov、M. Eich、W. Freude、S. Fan、Z. Yu、R. Baets、M. Popovic、A. Melloni、J. D. Joannopoulos、M. Vanwolleghem、C. R. Doerr 和 H. Renner，Nature Photonics 7，579（2013年）。[5] D. L. Sounas 和 A. Alu，Nature Photonics 11，774（2017年）。[6] O. Sigwarth 和 C. Miniatura，AAPPS Bulletin 32（2022年）。[7] S. Fan、R. Baets、A. Petrov、Z. Yu、J. D. Joannopou-los、W. Freude、A. Melloni、M. Popovi´c、M. Vanwol-leghem、D. Jalas、M. Eich、M. Krause、H. Renner、E. Brinkmeyer 和 C. R. Doerr，《科学》335，38（2012年）。[8] M. Cotrufo、S. A. Mann、H. Moussa 和 A. Al`u，《IEEE微波理论与技术学报》69，3569（2021年）。[9] Y. Shi、Z. Yu 和 S. Fan，Nature Photonics 9，388（2015年）。[10] D. E. Fernandes 和 M. G. Silveirinha，《IEEE天线与无线传播快报》17，1953（2018年）。[11] A. M. Shaltout、V. M. Shalaev 和 M. L. Brongersma，《科学》364，eaat3100（2019年）。[12] C. Menzel、C. Helgert、C. Rockstuhl、E.-B. Kley、A. T¨unnermann、T. Pertsch 和 F. Lederer，《物理评论快报》104，253902（2010年）。[13] A. M. Mahmoud、A. R. Davoyan 和 N. Engheta，《自然·通讯》6，1（2015年）。[14] M. Lawrence、D. R. Barton 和 J. A. Dionne，《纳米快报》18，1104（2018年），PMID：29369641。[15] X. Chen、J. Zhang、C. Wen、K. Liu、Z. Zhu、S. Qin 和 X. Yuan，Carbon 173，126（2021年）。[16] L. Cheng、R. Alaee、A. Safari、M. Karimi、L. Zhang 和 R. W. Boyd，ACS Photonics 8，585（2021年）。[17] K.-Y. Yang、R. Verre、J. Butet、C. Yan、T. J. An-tosiewicz、M. K¨all 和 O. J. F. Martin，《纳米快报》17，5258（2017年），PMID：28829601。[18] L. Xu、G. Saerens、M. Timofeeva、D. A. Smirnova、I. Volkovskaya、M. Lysevych、R. Camacho-Morales、M. Cai、K. Zangeneh Kamali、L. Huang、F. Karouta、H. H. Tan、C. Jagadish、A. E. Miroshnichenko、R. Grange、D. N. Neshev 和 M. Rahmani，ACS Nano 14，1379（2020年），PMID：31877017。[19] M. Nauman、J. Yan、D. de Ceglia、M. Rahmani、K. Zangeneh Kamali、C. De Angelis、A. E. Mirosh-nichenko、Y. Lu 和 D. N. Neshev，《自然·通讯》12，1（2021年）。[20] M. Tymchenko, J. S. Gomez-Diaz, J. Lee, N. Nookala, M. A. Belkin, and A. Al`u, Phys. Rev. B 94, 214303 (2016). [21] J. Bar-David and U. Levy, Nano Letters 19, 1044 (2019). [22] A. E. Minovich, A. E. Miroshnichenko, A. Y. Bykov, T. V. Murzina, D. N. Neshev, and Y. S. Kivshar, Laser & Photonics Reviews 9, 195 (2015). [23] G. Li, S. Zhang, and T. Zentgraf, Nature Reviews Materials 2, 1 (2017). [24] A. Krasnok, M. Tymchenko, and A. Al`u, Materials Today 21, 8 (2018). [25] J. Lee, M. Tymchenko, C. Argyropoulos, P.-Y. Chen, F. Lu, F. Demmerle, G. Boehm, M.-C. Amann, A. Alu, and M. A. Belkin, Nature 511, 65 (2014). [26] M. Kauranen and A. V. Zayats, Nature Photonics 6, 737 2012( ). [27] J. Butet, P.-F. Brevet, and O. J. F. Martin, ACS Nano 9, 10545 (2015), pMID: 26474346. [28] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*，第四版（学术出版社，2020年）。[29] R. Chandrasekar, N. K. Emani, A. Lagutchev, V. M. Shalaev, C. Cirac`ı, D. R. Smith, and A. V. Kildishev, Opt. Mater. Express 5, 2682 (2015). [30] S. Kruk, M. Weismann, A. Y. Bykov, E. A. Mamonov, I. A. Kolmychek, T. Murzina, N. C. Panoiu, D. N. Neshev, and Y. S. Kivshar, ACS Photonics 2, 1007 (2015). [31] D. Smirnova and Y. S. Kivshar, Optica 3, 1241 (2016). [32] G. D. Bernasconi, J. Butet, and O. J. F. Martin, J. Opt. Soc. Am. B 33, 768 (2016). [33] J. Butet, G. D. Bernasconi, M. Petit, A. Bouhelier, C. Yan, O. J. F. Martin, B. Cluzel, and O. Demichel, ACS Photonics 4, 2923 (2017). [34] K.-Y. Yang, J. Butet, C. Yan, G. D. Bernasconi, and O. J. F. Martin, ACS Photonics 4, 1522 (2017). [35] A. Kiselev, G. D. Bernasconi, and O. J. F. Martin, Opt. Express 27, 38708 (2019). [36] T. D. Gupta, L. Martin-Monier, J. Butet, K.-Y. Yang, A. Leber, C. Dong, T. Nguyen-Dang, W. Yan, O. J. Martin, and F. Sorin, Nanophotonics 10, 3465 (2021). [37] T. Abir, M. Tal, and T. Ellenbogen, Nano Letters 22, 2712 (2022), pMID: 35369689. [38] G.-C. Li, D. Lei, M. Qiu, W. Jin, S. Lan, and A. V. Zayats, Nature Communications 12, 4326 (2021). [39] V. S. Asadchy, A. D´ıaz-Rubio, and S. A. Tretyakov, Nanophotonics 7, 1069 (2018). [40] K. Achouri and C. Caloz, *Electromagnetic Metasurfaces: Theory and Applications*（约翰·威立父子出版公司，2021年）。[41] K. Achouri, V. Tiukuvaara, and O. J. Martin, arXiv preprint arXiv:2208.12504 (2022). [42] A. Overvig and A. Al`u, Laser & Photonics Reviews 16, 2100633 (2022).

[43] E. Poutrina 和 A. Urbas，Scientific Reports **6**，1（2016年）。[44] E. Mobini、R. Alaee、R. W. Boyd 和 K. Dolgaleva，ACS Photonics **8**，3234（2021年）。[45] B. Jin 和 C. Argyropoulos，Phys. Rev. Applied **13**，054056（2020年）。[46] K.-H. Kim，Plasmonics **16**，77（2021年）。[47] W. Liu、L. Huang、J. Ding、C. Xie、Y. Luo 和 W. Hong，Nanomaterials **11**（2021年），10.3390/nano11092410。[48] B. Abasahl、C. Santschi、T. V. Raziman 和 O. J. F. Martin，Nanotechnology **32**，475202（2021年）。[49] J. Wang、J. Butet、G. D. Bernasconi、A.-L. Baudrion、G. L´evˆeque、A. Horrer、A. Horneber、O. J. F. Mar- tin、A. J. Meixner、M. Fleischer、P.-M. Adam 和 D. Zhang，Nanoscale **11**，23475（2019年）。[50] J. Wang、A.-L. Baudrion、J. B´eal、A. Horneber、F. Tang、J. Butet、O. J. F. Martin、A. J. Meixner、P.-M. Adam 和 D. Zhang，《化学物理杂志》**154**，074701（2021年）。[51] S. S. Kruk、L. Wang、B. Sain、Z. Dong、J. Yang、T. Zentgraf 和 Y. Kivshar，Nature Photonics **16**，561（2022年）。[52] R. Czaplicki、J. M¨akitalo、R. Siikanen、H. Husu、J. Lehtolahti、M. Kuittinen 和 M. Kauranen，《纳米快报》**15**，530（2015年），pMID：25521745。[53] J. P. Kottmann 和 O. J. F. Martin，Opt. Lett. **26**，1096（2001年）。[54] B. Gallinet、A. M. Kern 和 O. J. F. Martin，J. Opt. Soc. Am. A **27**，2261（2010年）。[55] J. Butet、B. Gallinet、K. Thyagarajan 和 O. J. F. Martin，J. Opt. Soc. Am. B **30**，2970（2013年）。[56] K. M. McPeak、S. V. Jayanti、S. J. P. Kress、S. Meyer、S. Iotti、A. Rossinelli 和 D. J. Norris，ACS Photonics **2**，326（2015年）。[57] M. Castro-Lopez、D. Brinks、R. Sapienza 和 N. F. van Hulst，《纳米快报》**11**，4674（2011年），pMID：21970569。[58] M. W. Knight、N. S. King、L. Liu、H. O. Everitt、P. Nordlander 和 N. J. Halas，ACS Nano **8**，834（2014年），pMID：24274662。[59] D. G´erard 和 S. K. Gray，《Journal of Physics D: Applied Physics》48，184001（2014年）。[60] K. Thyagarajan、C. Santschi、P. Langlet 和 O. J. F. Martin，《先进光学材料》4，871（2016年）。[61] D. Krause、C. W. Teplin 和 C. T. Rogers，《应用物理学杂志》96，3626（2004年）。[62] D. L. Sounas 和 A. Al`u，Opt. Lett. 39，4053（2014年）。[63] K. Achouri、Y. Vahabzadeh 和 C. Caloz，《Opt. Express》25，19013（2017年）。[64] K. Achouri、G. D. Bernasconi、J. Butet 和 O. J. F. Martin，《IEEE Transactions on Antennas and Propagation》66，6061（2018年）。[65] K. Achouri、A. Kiselev 和 O. J. F. Martin，《新物理学杂志》24，025006（2022年）。[66] D. Ray、T. V. Raziman、C. Santschi、D. Etezadi、H. Altug 和 O. J. F. Martin，《纳米快报》20，8752（2020年），pMID：33206533。[67] M. R. Beversluis、A. Bouhelier 和 L. Novotny，《物理评论B》68，115433（2003年）。[68] P. M¨uhlschlegel、H.-J. Eisler、O. J. F. Martin、B. Hecht 和 D. W. Pohl，《科学》308，1607（2005年）。[69] P. Biagioni、M. Celebrano、M. Savoini、G. Grancini、D. Brida、S. M´at´efi-Tempfli、M. M´at´efi-Tempfli、L. Du`o、B. Hecht、G. Cerullo 和 M. Finazzi，《物理评论B》80，045411（2009年）。[70] S. Toyoda、M. Fiebig、T. hisa Arima、Y. Tokura 和 N. Ogawa，《科学进展》7，eabe2793（2021年）。[71] J. Mund、D. R. Yakovlev、A. N. Poddubny、R. M. Dubrovin、M. Bayer 和 R. V. Pisarev，《物理评论B》103，L180410（2021年）。[72] M. Trzeciecki 和 W. H¨ubner，《物理评论B》62，13888（2000年）。[73] D. L. Sounas 和 A. Al`u，《物理评论快报》118，154302（2017年）。[74] A. E. Willner、S. Khaleghi、M. R. Chitgarha 和 O. F. Yilmaz，《J. Lightwave Technol.》32，660（2014年）。

补充信息

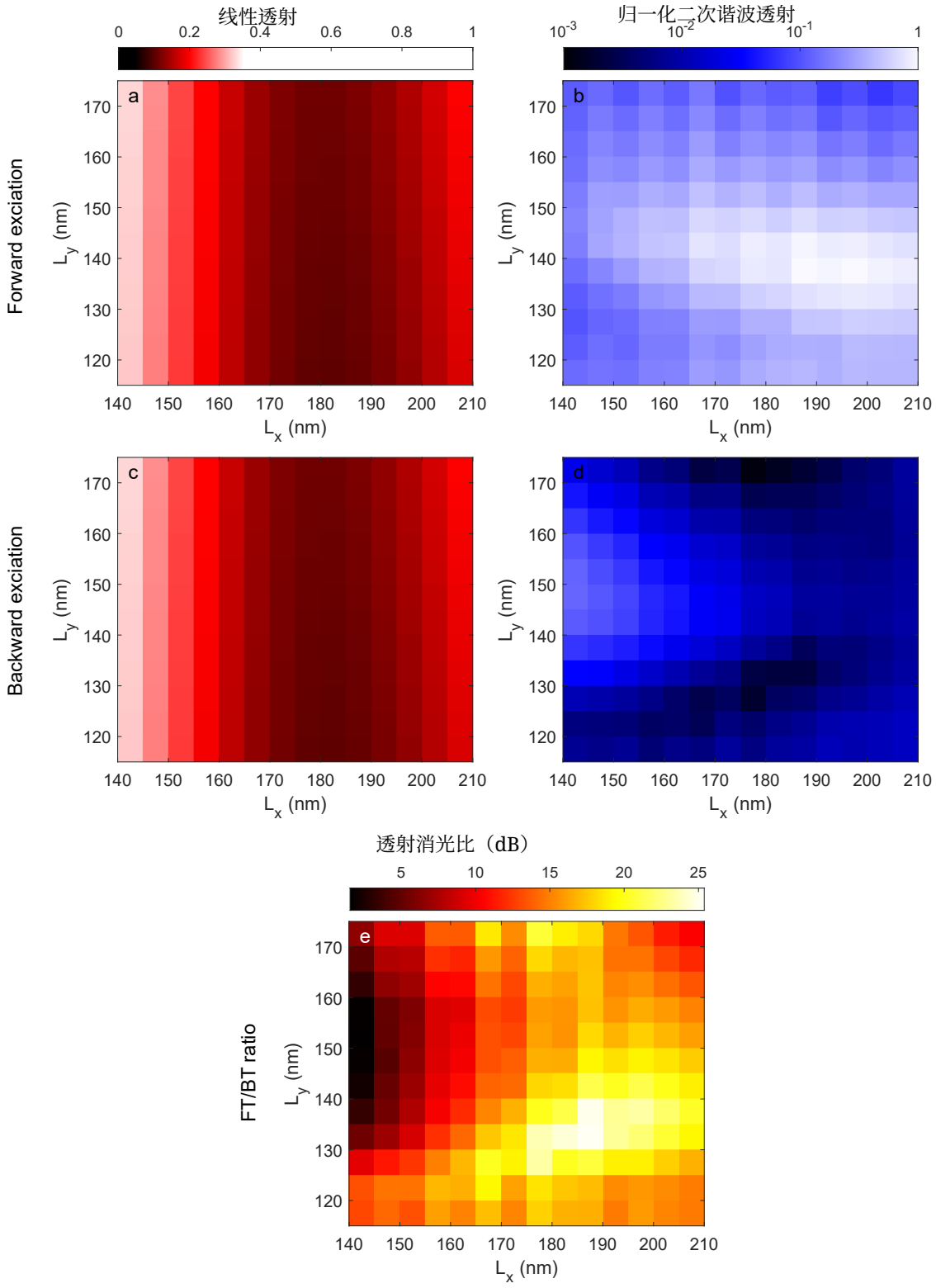

图 S1. 通过改变激发波长为 $\lambda_0 = 800\,\mathrm{nm}$ 时的 L_x 和 L_y 几何参数，调控线性透射和二次谐波透射。其他参数固定为：$D = t_{\mathrm{Ag}} = t_{\mathrm{Al}} = 50\mathrm{nm}$ 和 $L_s = 25\mathrm{nm}$。（a）前向激发时的线性透射；（b）前向激发时的二次谐波透射；（c）反向激发时的线性透射；（d）反向激发时的二次谐波透射。（e）前向/反向激发下的二次谐波透射消光比。

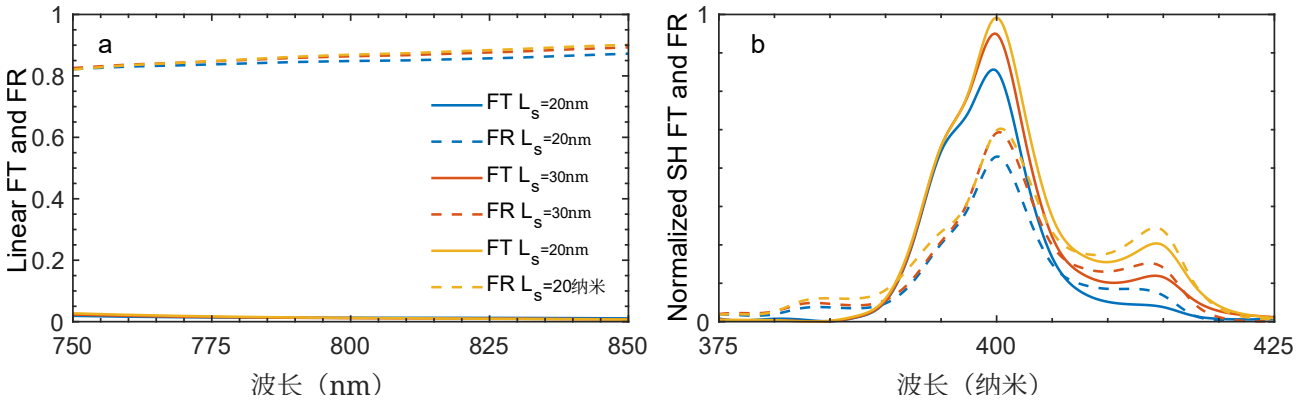

图 S2. 前向激发下线性和二次谐波透射与反射（FT 和 FR）对几何参数的依赖关系：（a）线性透射与反射；（b）二次谐波透射与反射。其他几何参数固定为： L_x =135 nm、 L_y =195 nm 和 $D = t_{\mathrm{Ag}} = t_{\mathrm{Al}} = 50$ nm。

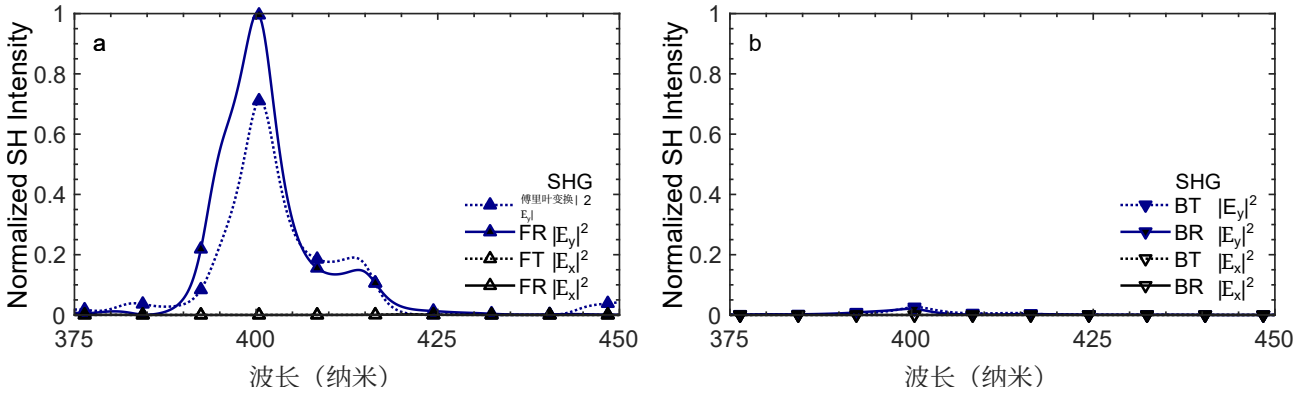

图 S3. 计算得到的反射和透射的二次谐波的电场分量。在（a）前向激发（FE）和（b）反向激发（BE）两种情况下， $E_y^{2\omega}$ 分量（即与激发电场 E_x^{ω} 正交的分量）均占主导地位。

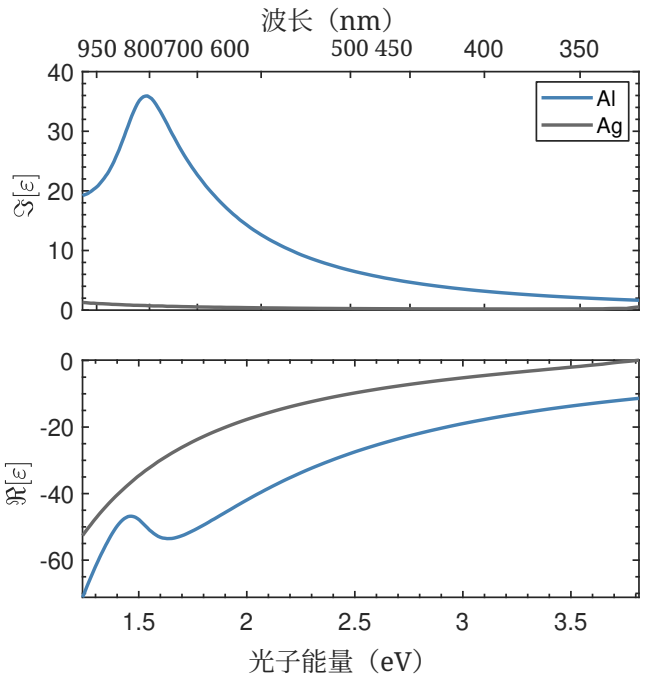

图 S4. 模拟中使用的铝（蓝线）和银（灰线）的介电常数：来自文献 [56] 中插值实验数据的实部（下图）和虚部（上图）。

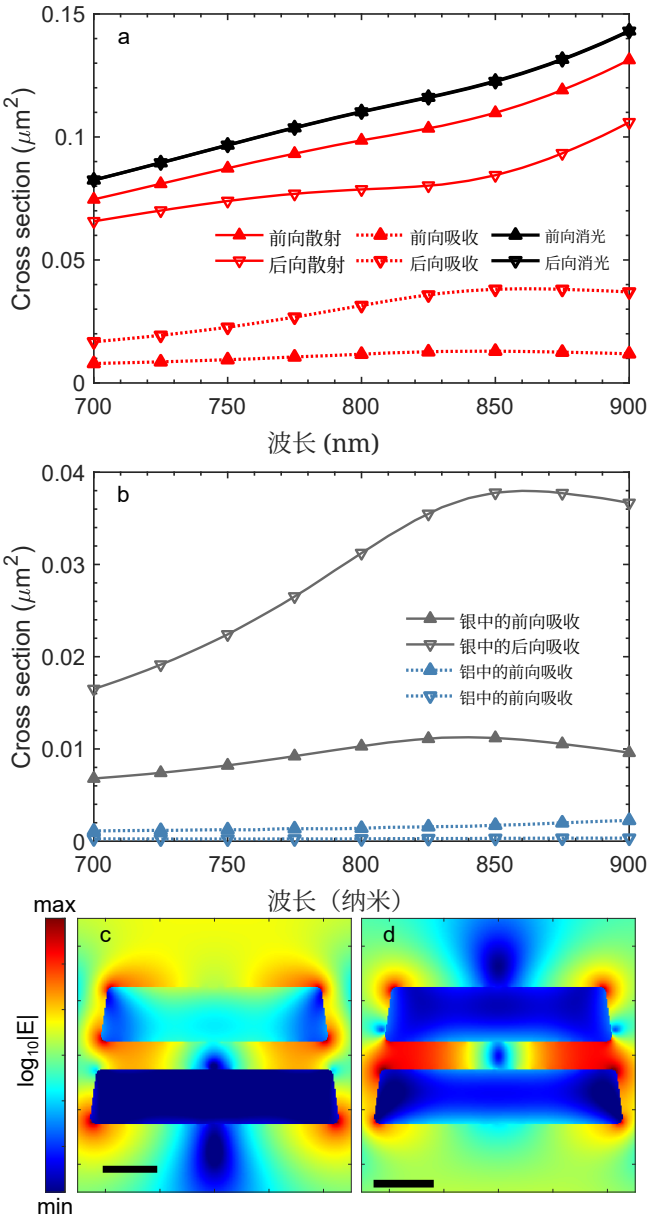

图 S5. 孤立元原子的线性散射与吸收分析。(a) 前向激发（向上三角形）和反向激发（向下三角形）下的散射（红色实线）、吸收（红色虚线）和消光（黑色实线）截面；(b) 前向激发（向上三角形）和反向激发（向下三角形）下银（灰色实线）和铝（蓝色虚线）区域中的吸收。前向（c）和反向（d）激发下的电场分布伪彩图。图中绘制了对数尺度下归一化的电场幅值。

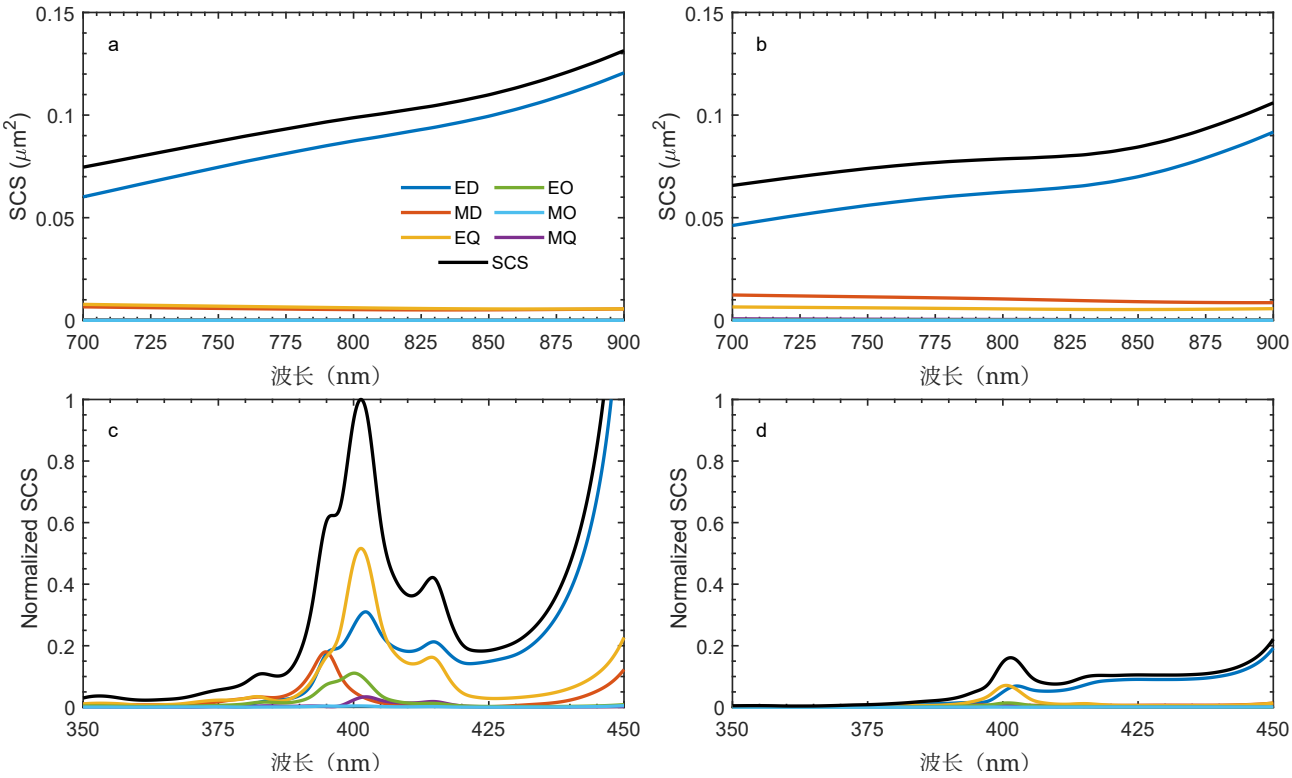

图 S6. 孤立元原子的多极分析。对以下情况进行矢量球谐分解：(a) 前向激发下的线性散射；(b) 反向激发下的线性散射；(c) 前向激发下的二次谐波产生散射；(d) 反向激发下的二次谐波产生散射。