



基于等离激元纳米结构非线性响应的超快光开关及脉冲激光器

张多多 刘小峰 邱建荣

Ultrafast optical switches and pulse lasers based on strong nonlinear optical response of plasmon nanostructures

Zhang Duo-Duo Liu Xiao-Feng Qiu Jian-Rong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 189101 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200456

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200456>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于铋可饱和吸收体的超快激光产生

Generation of ultra-fast pulse based on bismuth saturable absorber

物理学报. 2020, 69(9): 094203 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191995>

基于WS₂可饱和吸收体的调Q锁模T_m, Ho: LLF激光器

Passively Q-switched mode-locked T_m, Ho:LLF laser with a WS₂ saturable absorber

物理学报. 2017, 66(11): 114207 <https://doi.org/10.7498/aps.66.114207>

基于超表面的Tamm等离激元与激子的强耦合作用

Strong coupling between metasurface based Tamm plasmon microcavity and exciton

物理学报. 2020, 69(1): 010201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191225>

MnPS₃可饱和吸收体被动锁模掺铒光纤激光器双波长激光

Dual-wavelength self-starting mode-locking Er-doped fiber laser with MnPS₃ saturable absorber

物理学报. 2020, 69(18): 184208 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200342>

旋转对称表面等离激元结构中极端局域光场的准正则模式分析

Quasinormal mode analysis of extremely localized optical field in body-of-revolution plasmonic structures

物理学报. 2019, 68(14): 147104 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190434>

等离激元能带结构与应用

Plasmonic band structures and its applications

物理学报. 2020, 69(15): 157301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200193>

专题: 低维材料非线性光学与器件

基于等离激元纳米结构非线性响应的超快光开关及脉冲激光器*

张多多¹⁾ 刘小峰^{1)†} 邱建荣^{2)‡}

1) (浙江大学材料科学与工程学院, 杭州 310027)

2) (浙江大学光电科学与工程学院, 现代光学仪器国家重点实验室, 杭州 310027)

(2020年3月27日收到; 2020年5月13日收到修改稿)

非线性光学作为现代光学的一门重要分支, 在各个领域都有着重要的研究意义和应用价值. 然而, 受限于材料固有的非线性极化率与外来光场的有限作用长度, 其非线性光学响应很弱. 等离激元纳米结构可以将外来光场束缚在纳米结构周围, 在光谱共振局域空间内形成一个巨大的电磁场增强, 从而极大地促进光与物质的相互作用, 提高了非线性光学响应. 超快脉冲激光由于其优异的性能已经广泛应用于光通信、精密测量、生物医学、军用激光武器等重要领域, 虽然商用的激光器已经发展得非常成熟, 可以达到超高的峰值功率、超短的脉宽以及超高的重频, 但是在中远红外波段的超快脉冲研究仍然是一个缺口, 所以寻找一种性能优异的可饱和吸收体材料对于脉冲激光的发展具有重要的意义. 本文综述了基于贵金属和非贵金属的等离激元纳米结构在超快光开关和脉冲激光方面的应用进展. 很多宽禁带半导体, 通过掺杂可以表现出类似金属的性质, 由于掺杂可以形成自由载流子, 当其尺寸在纳米尺度时, 就会表现出局域表面等离激元共振的特性, 从而实现超快的非线性光学响应, 并且掺杂的载流子浓度不能达到金属载流子的浓度, 可以有效减小过高载流子引起的带间损耗. 通过泵浦探测和 Z 扫描测试发现, 这些等离激元纳米结构在红外波段表现出超快的非线性光学响应以及宽带可调的性质, 可以产生几百飞秒量级的脉冲激光, 表明它们在超快光子学领域有很大的应用前景. 最后总结了不同体系等离激元材料的优势和不足, 展望了未来的发展和需要改进的工作.

关键词: 非线性光学, 可饱和吸收体, 表面等离激元, 脉冲激光

PACS: 91.30.Fn, 42.65.-k, 42.60.Fc

DOI: 10.7498/aps.69.20200456

1 引言

1960年美国科学家 Maiman^[1] 研制成功第一台红宝石激光器, 激光的发明开启了非线性光学领域研究的大门. 在第一台红宝石激光器问世六年后, DeMaria 及其合作者^[2] 基于钕玻璃 (Nd:Glass) 激光器利用被动锁模技术获得了皮秒量级的激光脉冲输出, 从此开辟出超短脉冲激光器及其应用的研究领域. 超快脉冲激光由于具有优越的性能已广

泛应用于各个领域, 例如大容量光通信、基础研究、高精度材料加工、精密测量、生物医学成像、精密光谱学等^[3-6]. “飞秒化学”的创始人 Zewail^[7] 利用飞秒激光脉冲的超短时域特性研究了化学反应的超快过程而获得了 1999 年诺贝尔化学奖. Donna Strickland 和 Gerard Mourou 凭借啁啾脉冲放大技术而获得 2018 年诺贝尔物理学奖.

产生脉冲激光主要有两种方式: 调 Q 和锁模. 使用可饱和吸收体的光开关效应被认为是驱动脉冲激光产生的最为便捷的手段之一. 对于低强度的

* 国际重点研发计划 (批准号: 2018YFB1107200) 和国家自然科学基金 (批准号: 61775192, 51772270) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xfliu@zju.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: qjr@zju.edu.cn

激光, 可饱和吸收体的吸收很大, 而高强度的激光吸收很小. 因此, 当一个激光脉冲经过可饱和吸收体器件时, 脉冲的峰值处很容易使可饱和吸收体饱和而损耗小, 而两翼处的强度低而损耗大, 经过激光腔的来回振荡, 这个效应会很快放大直到达到稳定状态而产生脉冲序列输出 (如图 1 所示)^[3]. 相比于基于主动调制的脉冲产生技术, 基于可饱和吸收体作为光开关能够获得不同波长的、结构紧凑、稳定、价格低廉以及更加实用的超快脉冲光源, 以满足不同应用领域的多样化的需求.

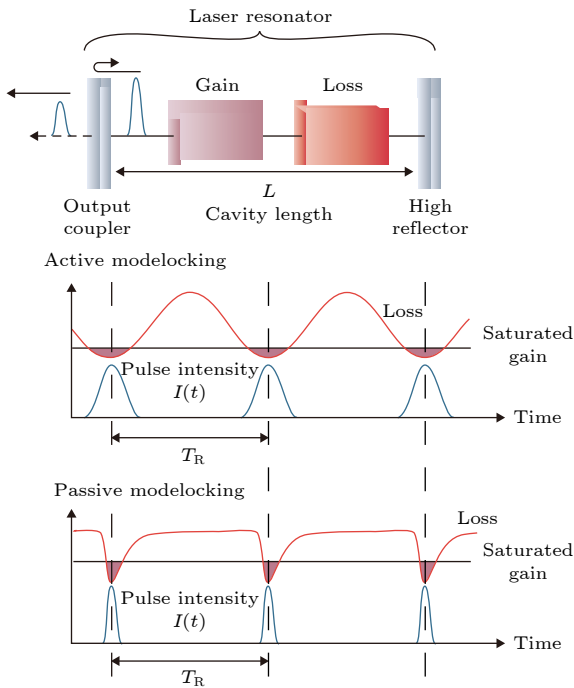


图 1 锁模产生脉冲激光示意图^[3]

Fig. 1. Schematic illustration of the mechanism of mode-locking^[3].

这就要求可饱和吸收体材料考虑以下几个主要参数: 1) 恢复时间. 恢复时间越短意味着响应速度越快, 越有利于产生超短的激光脉冲. 2) 合适的调制深度. 合适的调制深度易于启动锁模, 调制深度越小, 越难启动锁模. 一般来说, 脉冲宽度 τ_p 与可饱和吸收体的调制深度成反比, $\tau_p \propto (2/\Delta R)^\beta$, $\beta > 0$, 可见大的调制深度还有利于获得更短的脉冲. 3) 宽的工作波段. 可宽带工作的可饱和吸收体是获得宽带可调的脉冲激光光源的技术前提, 尤其是对于中红外波段 (如 2.0, 3.0 μm 等军事和民用都非常重要的应用窗口). 4) 非饱和损耗. 非饱和损耗包括表面粗糙带来的散射以及杂质和缺陷产生的吸收等. 非饱和损耗越小, 意味着器件的能耗

越小, 非饱和损耗大会因为热效应等原因对器件产生不可逆的损伤; 5) 损伤阈值. 研究期望得到的可饱和吸收器件具有很高的损伤阈值并且具有优良的化学稳定性和热稳定性. 6) 成本低和易于集成. 这对于实现低成本的器件非常关键, 也是成为一项成熟、商业化技术的必要条件.

大量的材料都被证实具有良好的可饱和吸收效应, 从过渡金属掺杂玻璃、有机染料发展到后面一系列低维材料^[8-10]. 这些低维材料包括碳纳米管^[11-13]、石墨烯^[14,15]、拓扑绝缘体^[16]、黑磷^[17,18]、过渡金属硫族化合物^[19-23]、半金属^[24]等. 1996年, Keller等^[25]使用一种具有可饱和吸收效应的半导体薄膜来进行锁模, 开创了半导体可饱和吸收镜 (semiconductor saturable absorption mirror, SESAM) 的技术先河. SESAM 也被认为是严格意义上的第一代可饱和吸收体, 也是目前为止发展最成熟的技术. 但是 SESAM 成本高、适用波段有限以及易损伤等缺点也限制了其进一步的发展, 所以需要性能更加优越的可饱和吸收体材料. 自2004年石墨烯被发现以来, 其优异的性能引发了科研工作者对二维材料的研究热潮. 石墨烯是一种无带隙的狄拉克材料, 单层的石墨烯对所有波段的光的吸收没有选择性, 它们固有的宽光带非线性响应 (可见光到太赫兹波段) 以及超快的载流子响应速度 (10^2 fs 量级), 为构建可超宽带工作的超快可饱和吸收体提供了可能的材料选择^[26]. 2008年, 王枫秋在剑桥大学 Ferrari 教授课题组工作期间和合作者们^[27]首先实现了基于碳纳米管可饱和吸收体的皮秒级的锁模脉冲激光器, 其输出波长在 1518—1558 nm 间可调. 苏州大学的鲍桥梁教授课题组^[28]首次发现了石墨烯的可饱和吸收效应, 并基于 1550 nm 的光纤激光器实现了石墨烯调制的锁模脉冲激光输出. 中国科学院上海光学精密机械研究所的王俊研究员课题组^[29,30]则首先发现包括 MoS_2 在内的二维半导体等具有显著的非线性吸收. 拓扑绝缘体的可饱和吸收首先由深圳大学的张晗等发现, 并随后基于 Bi_2Se_3 和 Bi_2Te_3 实现了锁模的脉冲激光输出^[31,32]. 黑磷作为二维材料的后起之秀, 在可见光到中红外波段都表现出显著的可饱和吸收, 被广泛应用于超快光子学和脉冲激光的输出^[18,33,34], 可是黑磷的稳定性也是一个亟需解决的问题. 近年来, 一类新型的二维过渡金属的碳化物、氮化物, 即所谓的 MXenes 材料, 得到了迅速

发展. 其化学通式可用 $M_{n+1}X_nT_z$ 表示, 其中 M 指过渡族金属 (如 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Sc 等), X 指 C 或/和 N, n 一般为 1, 2, 3, T_z 指表面基团 (如 O^{2-} , OH^- , F^- , NH_3 , NH_4^+ 等). 很多研究都表明, 这类材料具有高电导率和力学稳定性、禁带宽度可以调节、很强的非线性光学响应等优点, 在电光调制、超快光子学等领域都有很好的应用前景^[35-37]. 还有一些有机物半导体聚合物点也呈现出很强的可饱和吸收系数 ($\beta = -1.2 \times 10^{-3} \text{ cm/W}$) 和光学非线性 ($\text{Im}\chi^{(3)} = -8.4 \times 10^{-7} \text{ esu}$), 远高于石墨烯等碳基材料^[38].

除以上碳纳米材料以及各类二维材料外, 基于贵金属的表面等离子体纳米晶的源于自由电子的宽带的超快非线性响应也广受关注^[39]. 已有的理论和实验都表明贵金属纳米晶的非线性效应得益于其强的局域表面等离子体共振 (localized surface plasmon resonance, LSPR) 吸收, 而在远离 LSPR 的波段, 其非线性响应则很微弱^[40]. 这种现象的发生主要是由于金属表面自由电子与周围电场作用产生了集体振荡效应 (图 2)^[41]. 与半导体 (或对应量子点) 的带间跃迁以及各类有机 π 电子体系相比, 等离子体纳米晶中源于自由载流子的 LSPR 吸收要强两个数量级. 这种基于 LSPR 的吸收强度同样远强于上述各种二维半导体、 sp^2 杂化的碳纳米材料以及零带隙的拓扑绝缘体和各种半金属材料. 目前, 这一纳米尺度的光学效应被广泛用来增强各种线性 (包括吸收和荧光) 和非线性光学过程 (多光子吸收和荧光、光参量过程、拉曼散射等), 在高灵敏传感与探测、高效光能利用与操控、非线性光学、以及纳米光电子器件等领域都有

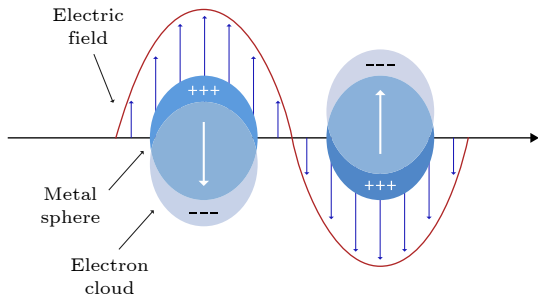


图 2 金属纳米颗粒中导电电子在外部电场作用下的集体振荡示意图^[41]

Fig. 2. Schematic illustrating the collective oscillations of conduction electrons in response to an external electric field for nanoparticles^[41].

巨大的研究和应用价值^[42-48].

然而贵金属等离激元纳米晶的共振吸收都在可见光波段, 通过控制形状也仅可扩展其吸收到有限的近红外波段, 因此难以实现中红外波段的强非线性响应, 并且贵金属纳米颗粒过高的载流子浓度, 作为 LSPR 材料会有很大的损耗. 那么是否有这么一类材料体系其表面等离激元频率在红外波段呢?

在偶极近似下, 根据 Drude 模型, 深亚波长球形纳米颗粒 LSPR 频率可以表示为

$$\omega_{sp} = \sqrt{\omega_p^2 / (1 + 2\epsilon_m) - \gamma^2}, \quad (1)$$

其中, $\omega_p = (Ne^2 / \epsilon_0 m_e)$ 是等离激元频率 (N , e , ϵ_0 , m_e 分别代表载流子浓度、电子电荷、真空介电常数和电子质量), ϵ_m 表示介电常数, γ 是阻尼因子 (由颗粒的尺寸和形状决定). 为了使 LSPR 共振峰移到红外波段, 根据 (1) 式, 需要寻找载流子浓度较低的体系, 这主要包括一些重掺的简并半导体体系, 以及一些金属间化合物和一些准金属化合物 (图 3)^[49]. 近年来, 这些非贵金属体系的等离基元纳米材料体系已广泛应用于光子学、生命科学、能源等领域^[49-54]. 本文主要综述基于各种贵金属和非贵金属表面等离激元纳米结构的超快非线性光学现象和机理及其在超快激光脉冲产生中的应用.

2 超快非线性响应过程动力学及相关机理

研究不同简并半导体材料的超快光学非线性的产生机理及等离激元-超快脉冲相互作用动力学过程. 脉冲激光照射后, 费米能级附近的电子在很短时间内 ($<100 \text{ fs}$) 被激发到高能态, 这一过程导致很大的朗道阻尼, 使得该材料处于瞬时的光漂白状态. 激发后材料中热电子布局遵循费米-狄拉克分布 (图 4)^[42], 随时间变化电子逐渐冷却, 这一过程先是电子-电子 (e-e) 散射 (通常为亚皮秒级), 然后是电子-声子 (e-ph) 散射. 最后通过热扩散, 以声子-声子 (ph-ph) 散射 (通常是皮秒级) 进一步冷却, 这一过程将持续到 10 ns . 一般通过飞秒激光抽运-探测技术, 可以研究热电子的超快弛豫过程.

等离激元纳米结构的超快瞬态漂白表现为强的非线性光学吸收 (饱和和吸收), 可以用二能级模型来描述^[9]:

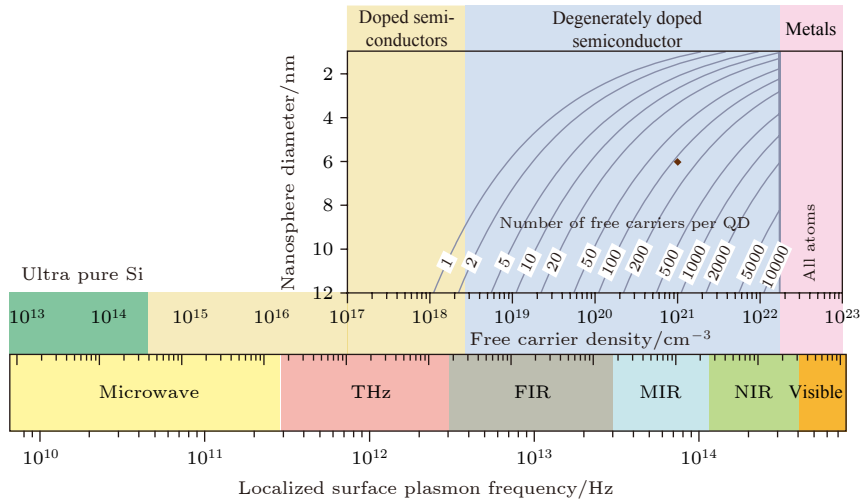


图3 LSPR 共振峰位随材料载流子浓度的变化^[49]

Fig. 3. LSPR frequency dependence on free carrier density and doping constraints^[49].

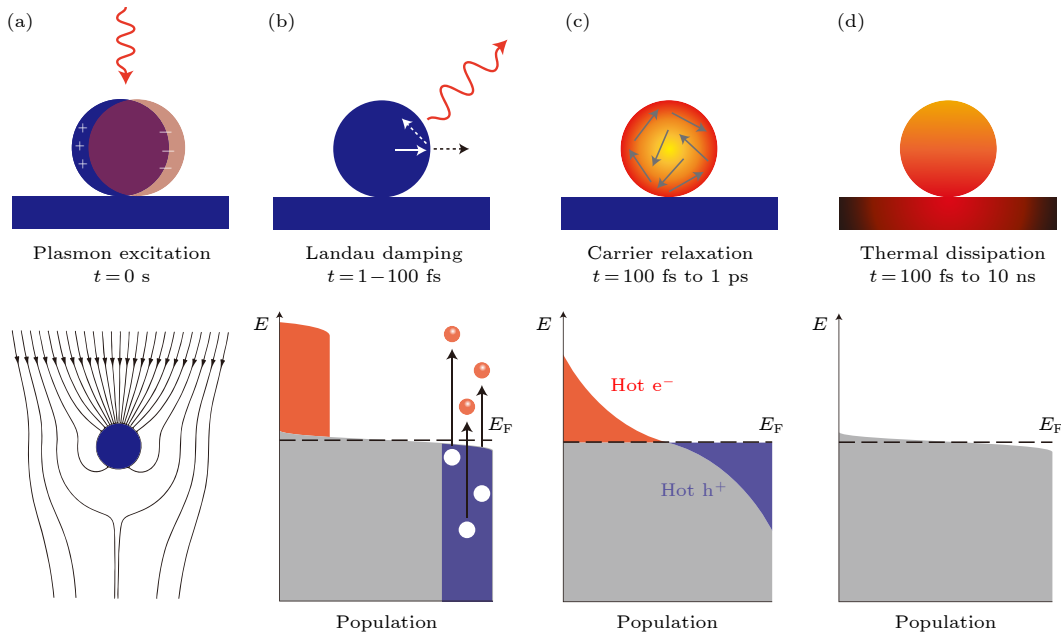


图4 金属纳米颗粒的光激发和弛豫 (a)–(d) 金属纳米颗粒在激光脉冲照射下的光激发和弛豫过程, 以及时间尺度的特征^[42]

Fig. 4. Photoexcitation and relaxation of metallic nanoparticles: (a)–(d) Photoexcitation and subsequent relaxation processes following the illumination of a metal nanoparticle with a laser pulse, and characteristic timescales^[42].

$$\alpha(I) = \frac{\alpha_s}{(1 + I/I_{\text{sat}})} + \alpha_{\text{ns}}, \quad (2)$$

其中, α_s 和 α_{ns} 分别代表饱和损耗 (调至深度) 和非饱和损耗, I_{sat} 是饱和光强. 在实验上, 可以通过 Z 扫描实验数据拟合得到非线性折射率系数 (n_2) 以及三阶非线性极化系数 ($\chi^{(3)}$). 通过 Z 扫描测试, 可得到 (2) 式中的相关参数, 从而分析材料的非线性吸收性能.

图5 所示为二能级系统. 在频率为 ω 、光强为 I 的激光作用下, 由于共振相互作用, 光子的能量

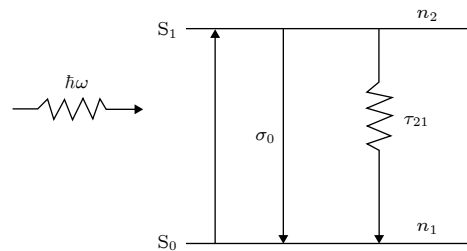


图5 二能级系统的能级结构和受激吸收过程

Fig. 5. Energy-level structure of a two-energy level system and the process of stimulated absorption.

$\hbar\omega$ 等于两能级的能量差, 基态 S_0 的粒子 (原子或分子) 受激吸收, 跃迁至激发态 S_1 , 吸收截面 (跃迁概率) 为 σ_0 . 再以自发辐射或无辐射弛豫的方式回到基态, 弛豫时间为 τ_{21} , 同时存在着跃迁概率为 σ_0 的受激辐射. 设基态和激发态的粒子数密度分别为 n_1 和 n_2 , 激发态粒子数密度 n_2 随时间的变化由以下速率方程描述:

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} = \frac{\sigma_0}{\hbar\omega} I(n_1 - n_2) - \frac{n_2}{\tau_{21}}, \quad (3)$$

$$N = n_1 + n_2, \quad (4)$$

式中 σ_0 为基态的吸收截面, N 为总粒子数密度. 当入射激光脉冲宽度远大于激发态寿命, 即 $\tau_L \gg \tau_{21}$ 时, 可满足条件, 方程 (3) 中 $\frac{\partial}{\partial t} = 0$, 设

$$I_c = \frac{\hbar\omega}{2\sigma_0\tau_{21}}, \quad (5)$$

式中 I_c 被称为二能级系统饱和光强, 则有

$$\Delta n = n_1 - n_2 = \frac{N}{1 + I/I_c}. \quad (6)$$

因为

$$\alpha_0 = N\sigma_0, \quad \alpha = \Delta n\sigma_0, \quad (7)$$

则吸收系数表示为

$$\alpha(I) = \frac{\alpha_0}{1 + I/I_c}. \quad (8)$$

由 (6) 式可以看出, 当 $I \rightarrow \infty$ 时, $\Delta n \rightarrow 0$, 即 $n_1 \approx n_2$. 就是说, 在强光作用下, 通过跃迁过程 $S_0 \rightarrow S_1$ 与 $S_1 \rightarrow S_0$, 基态与激发态的粒子数达到动态平衡, 不能再吸收光子, 这就是二能级系统达到饱和吸收的实质. (2) 式中, 当入射光强 $I \rightarrow \infty$ 时, 激子吸收并不趋于零, 这是由于其他因素引起的非饱和和吸收损耗.

3 局域表面等离子激元纳米结构的超快脉冲激光应用

3.1 基于贵金属的等离子激元的光开关

当材料的尺寸减小到纳米尺度时, 会表现出很多不同于体材料的独特的光电磁特性, Au 和 Ag 等贵金属纳米颗粒, 合成方法非常简单成熟, 并且化学稳定性极好, 是最常见的局域表面等离子激元材料, 已经被广泛应用于生物医学、催化以及光电探测器等领域^[41,55-57]. 当金属纳米颗粒尺寸小于入射光波长或金属纳米结构不连续时, 局域表面

等离子激元不能沿着金属-介质界面传播, 而是被束缚在金属纳米颗粒或纳米结构周围, 形成局域的电场增强. 在准静电近似的条件下, 以球形金属纳米颗粒为例, 可推导出一个半径为 a ($a \leq \lambda$) 的纳米颗粒的极化率 $\alpha = 4\pi a^3 \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right)$ ^[58], 式中 ε 为金属纳米颗粒的介电常数, ε_m 为周围介质的介电常数. α 在 $|\varepsilon + 2\varepsilon_m|$ 取最小值时有极大值. 在此条件下, 极化出现共振增强, 与之相对应的是金属纳米颗粒的偶极等离子激元共振模式. 此时, 金属纳米颗粒周围局域的电场得到极大增强, 从而促进光与物质的相互作用. 由于其较高的载流子浓度 (约为 10^{23} cm^{-3} , 见图 3), 其 LSPR 吸收峰主要在可见波段可调. 此外, 贵金属纳米颗粒的形状和大小等也是影响 LSPR 吸收峰的一个重要因素, 棒状金纳米颗粒的吸收峰可以增加至近红外波段^[59,60]. 金属本身的介电常数与颗粒的尺寸大小有关, 根据 Mie 理论, 纳米晶尺寸的增大, 会导致自由电子的振荡周期变大, LSPR 吸收峰发生红移. 在消光光谱中, 吸收和散射两者的相对强度会随尺寸的变化而改变. 当纳米晶的尺寸较小时 ($< 30 \text{ nm}$), 吸收在消光光谱中占主导; 随着尺寸的增大, 散射效率的比例逐渐增大^[61].

吉林大学秦冠仕课题组^[62] 通过合成尺寸可控的金纳米棒 (图 6(a)), 研究发现其 LSPR 峰随金纳米棒的纵向叠加数量 (重叠行为依赖的纵向表面等离子激元共振) 在整个近红外到中红外波段可调 (图 6(c)), 实现了 2760—2810 nm 波段可调的调 Q 脉冲输出 (图 6(d) 和图 6(e)). 除此之外, 他们还基于金纳米线 PVP 聚合物薄膜可饱和吸收体, 用于掺铯光纤激光器实现了 2 μm 波段的调 Q 脉冲输出^[63]. 他们的工作将贵金属纳米结构的 LSPR 范围从可见和近红外波段延伸到了中红外波段.

山东大学陈峰课题组^[64] 则利用离子注入法, 将 Ag 离子注入到石英玻璃衬底中, 纳米颗粒间距可以人为调控, 使 Ag 离子纳米颗粒像单层的二维材料均匀地埋在石英玻璃内部, 显著地改变了整个石英玻璃的光学非线性, 成为一种新型的可饱和吸收体. 在基于 Nd:YVO₄ 的固体激光器中, 他们实现了 1 μm 波段的脉宽为 27 ps, 重频为 6.5 GHz 的被动锁模脉冲激光输出 (图 7 所示). 这项工作解决了传统的金属表面等离子激元材料难兼容的问题, 开辟了一条开发低成本、高稳定的饱和吸收体的新

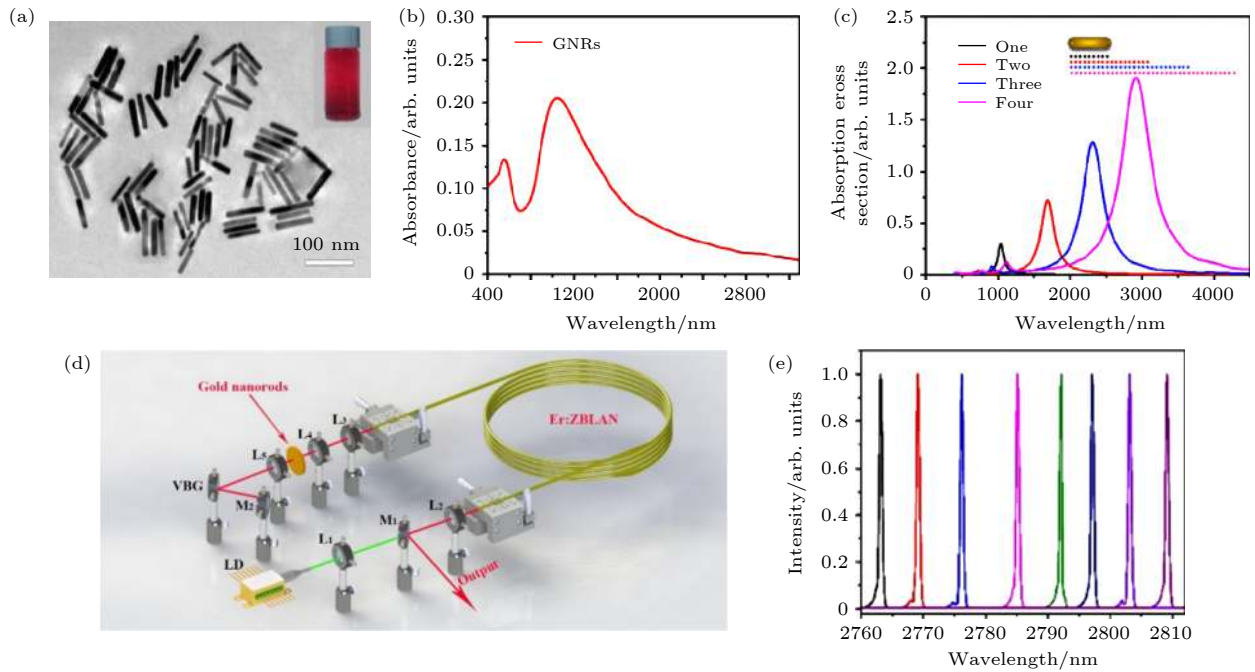


图 6 金纳米棒的吸收光谱和脉冲激光输出 (a) 金纳米棒的透射电子显微镜图, 插图是金纳米棒溶液的照片; (b) 金纳米棒的吸收光谱 (400—3200 nm); (c) 时域有限差分方法对串联 GNRs 的 LSPR 特性的数值模拟; (d) $\text{Er}^{3+}:\text{ZBLAN}$ 光纤激光器的装置示意图; (e) 波长可调的调 Q 脉冲输出光谱^[62]

Fig. 6. Absorption spectrum and pulse laser generation of Gold nanorods (GNRs): (a) Transmission electron microscope image, the inset of (a) shows the photograph of the GNRs solution; (b) absorption spectrum of GNRs from 400 to 3200 nm; (c) the finite-difference time-domain simulation results of the absorption cross section of one, two, three, and four GNRs concatenated; (d) experiment schematic of a tunable passively Q -switched $\text{Er}^{3+}:\text{ZBLAN}$ fiber laser using GNRs as the saturable absorber; (e) output spectrum of tunable passively Q -switched $\text{Er}^{3+}:\text{ZBLAN}$ fiber laser^[62].

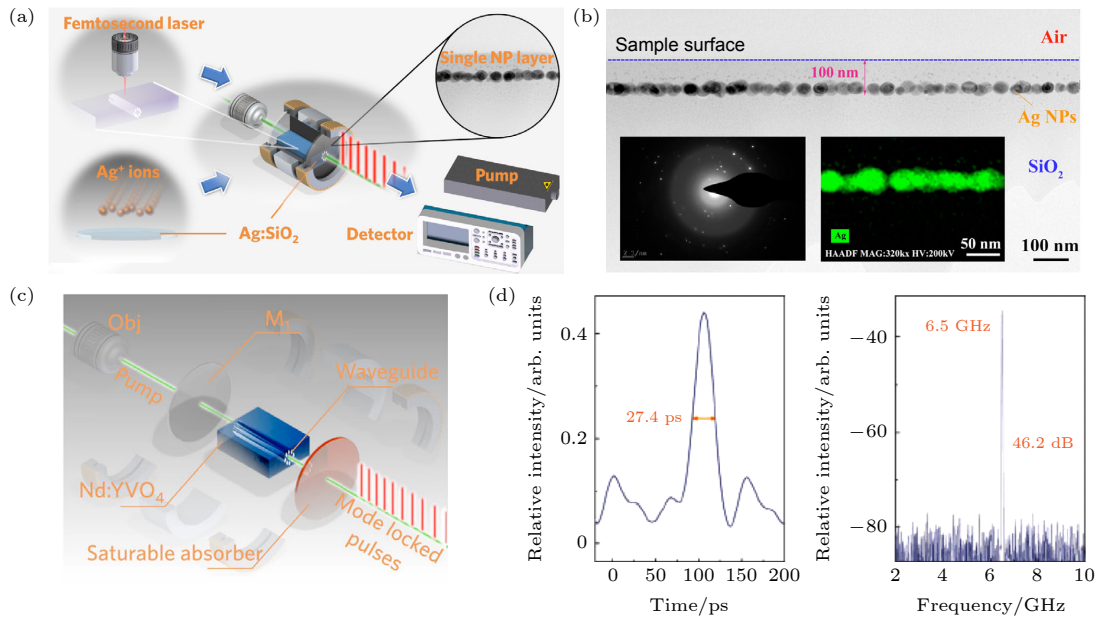


图 7 在 1064 nm 实现调 Q 被动锁模 (a) 离子注入实验示意图; (b) $\text{Ag}:\text{SiO}_2$ 的横截面透射电子显微镜图像, 银离子的通量为 $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, 其中左下图为选区电子衍射图像, 右下图为元素映射图像; (c) 调 Q 被动锁模装置图; (d) 单脉冲序列 (左图), 基频射频谱 (右图)^[64]

Fig. 7. Experimental preparation and characterization of Q -switched mode-locked pulses at 1064 nm: (a) Schematic diagram of the experimental process; (b) cross-sectional transmission electron microscope image of the $\text{Ag}:\text{SiO}_2$ with Ag^+ fluence of 1.0×10^{17} ions per cm^2 , the selected area electron diffraction image and element mapping image are shown as the left and right insets; (c) schematic diagram of Q -switched mode-locking operation; (d) the single pulse profile (left image) and the radio-frequency spectrum (right image)^[64].

途径, 并为建立新型硅基光子系统提供了可能性^[65].

3.2 基于非贵金属的等离激元的光开关

很多掺杂半导体材料, 具有自由载流子, 表现出类金属的性质. 从理论上来说, 适用于贵金属纳米颗粒的等离激元共振模型也同样适用于这些掺杂半导体, 它们最主要的区别在于, 由于掺杂半导体中自由载流子的密度降低, 其 LSPR 能量将低于 Au 和 Ag 等贵金属的 LSPR 能量. 对于金属而言, 由于电场超出了纳米粒子的几何边界, LSPR 在掺杂半导体纳米颗粒中的光谱位置主要取决于周围材料的介电常数. 材料在其光学特性中表现出金属行为的条件是其介电常数的实部为负 ($\epsilon' < 0$), 在某些特定条件下半导体介电常数的实部可以由正值变为负值. 另外, 为了降低材料自身的损耗, 介电常数的虚部要尽可能小. 在金属氧化物等材料中引入自由载流子通常是通过三种机制来实现的: 1) 晶格空位的本征掺杂; 2) 外来异价原子取代掺杂; 3) 外来原子间隙掺杂^[66] (图 8 所示). 当氧的活性偏离平衡态时, 自由电子或空穴会填充材料以保持电中性, 这种通过氧化和还原来激活和补偿缺陷之间的动态平衡的方式决定了金属氧化物中自由载流子的性质.

几种金属氧化物材料可以通过氧空位缺陷表现出明显的掺杂性质, 如 In_2O_3 , WO_3 , MoO_3 等.

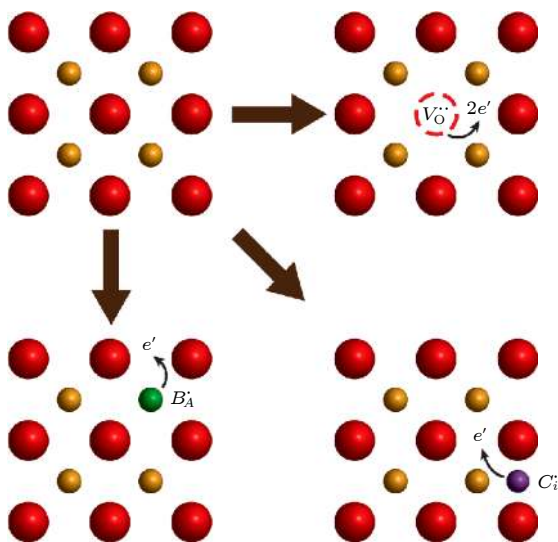


图 8 金属氧化物中常见掺杂机制的示意图包含金属阳离子 (橙色球体) 和氧阴离子 (红色球体) 的基本晶格^[66]

Fig. 8. Schematic representation of the common doping mechanisms in metal oxides relative to a basic lattice containing metal cations (orange spheres) and oxygen anions (red spheres)^[66].

由于氧的强电子亲和能, 金属氧化物的填充价带主要来源于氧轨道. 氧是二价阴离子, 氧空位会留下一个浅施主能级, 引入两个额外的电子到导带中. 金属氧化物中氧空位的平衡浓度由缺陷形成的热力学决定, 可以通过调节系统中的氧分压来改变, 而非平衡缺陷浓度可以通过动力学来稳定. WO_3 和 MoO_3 中所谓的“自掺杂”足以将电子浓度提高到可见和近红外的 LSPR 波段. 异价原子掺杂被广泛应用于制备具有金属导电性能的高掺杂透明导电氧化物, 包括 ITO, FTO, AZO, ATO, ICO 等. 在这种掺杂中, 晶格原子被一个高价或低价态的原子取代, 在能带结构中会引入浅层电子或空穴态. 在金属氧化物中, 这通常是通过 n 型或 p 型掺杂体系来替代金属阳离子, 因为金属氧化物中的导带主要来自金属阳离子的价态轨道, 所以取代较高氧化态的阳离子可以产生较浅的施主能级, 并将“额外”的电子引入导带.

3.2.1 基于硫化物半导体的等离激元的光开关

半导体基表面等离激元材料具有特有的自身优势可以弥补贵金属等传统表面等离激元材料的不足. 一方面, 半导体的载流子浓度可以通过掺杂浓度进行调节, 这样就可以相对容易地调控 LSPR 峰的位置. 另一方面, 半导体材料具有特有的能带结构, 禁带结构的存在可以有效降低带间损耗, 半导体较低的载流子浓度也可以降低带内损耗. 近年来, 本课题组研究发现 Cu_{2-x}S 溶胶纳米晶在近红外波段出现显著的等离激元共振吸收峰, 并且吸收峰位置可通过控制掺杂浓度进行调制. 进一步通过开孔 Z 扫描技术测试表明, 在位于共振吸收的波段, Cu_{2-x}S 纳米晶表现为显著的非线性可饱和吸收 (图 9(b)). 计算表明其非线性吸收系数和线性吸收明显关联, 也就是说线性吸收强的波段非线性吸收也更为显著, 并且非线性吸收的波段半高全宽超过 400 nm (图 9(a)). 基于抽运-探测技术的瞬态吸收测试表明, 该材料具有超快的响应速率 (亚皮秒级), 和贵金属等离激元材料中的载流子弛豫速率相当, 但要明显快于半导体中激子复合速率. 由于 Cu_{2-x}S 纳米晶具有超快的非线性响应, 将 Cu_{2-x}S 纳米晶与 PMMA 聚合成膜制成了可饱和吸收器件, 用于在近红外以及中红外波段的脉冲激光的产生. 分别基于 Yb:LuYAG 固体激光器以及

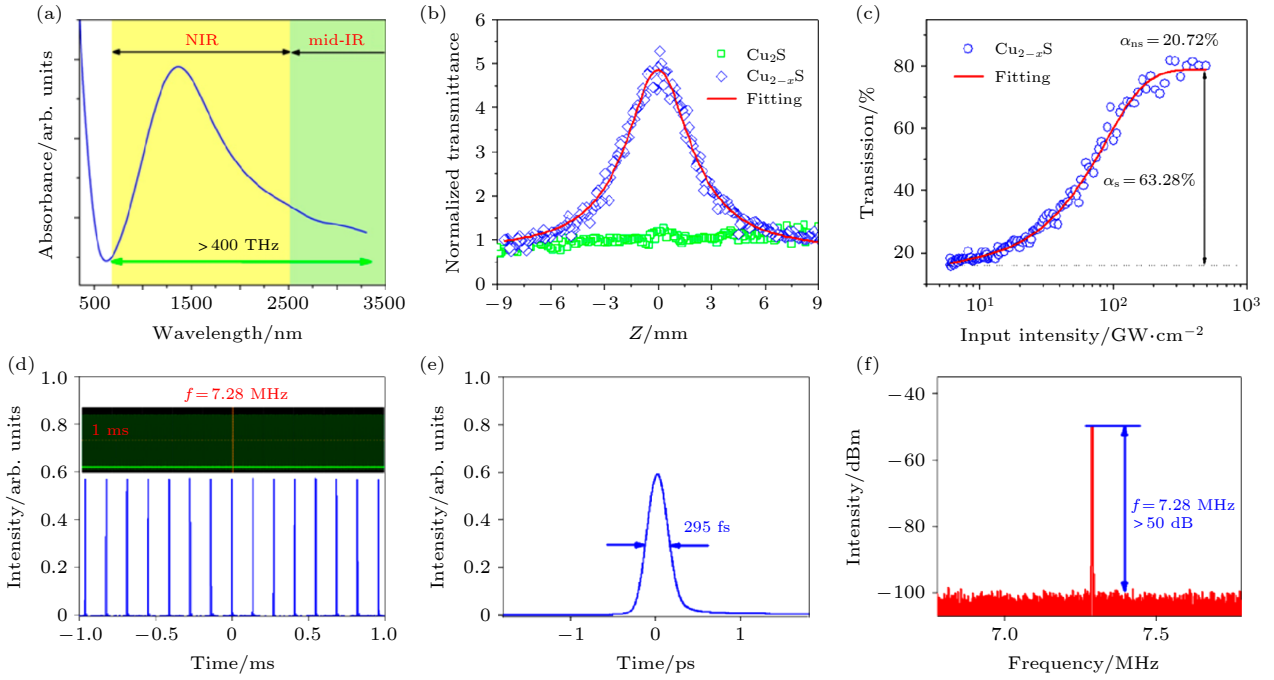


图9 Cu_{2-x}S 溶胶纳米晶的非线性光学性质和相应脉冲激光器的性能 (a) Cu_{2-x}S 纳米晶的吸收光谱; (b) Cu_{2-x}S 和 Cu_2S 纳米颗粒在 1300 nm 处的 Z 扫描曲线; (c) Cu_{2-x}S 纳米晶薄膜的透过率和激光功率密度的关系; (d) 1550 nm 锁模脉冲输出序列; (e) 脉冲的自相关谱; (f) 激光脉冲在基频的射频谱^[67]

Fig. 9. Nonlinear properties of Cu_{2-x}S nanocrystals and its ultrafast pulse generation: (a) Absorption spectrum of the synthesized nanocrystals; (b) typical Z-scan curves of Cu_{2-x}S and Cu_2S nanocrystals recorded at 1300 nm; (c) corresponding input power-dependent transmission; (d) mode-locking pulse train; (e) autocorrelation trace; (f) the radio-frequency optical spectrum at the fundamental frequency^[67].

掺 Er 和 Tm 的光纤激光器, 实现了 1 μm , 1.5 μm 和 2.8 μm 波段的脉冲激光输出, 其中 1.5 μm 波段的锁模脉冲脉宽为 295 fs, 重复频率为 7.28 MHz^[67].

3.2.2 基于导电氧化物的等离子激元的光开关

氧化物的稳定性远优于硫化物, 并且常见的导电氧化物 (如 ITO, AZO 等) 具有合适的载流子浓度, 使其 LSPR 频率在近/中红外波段. 2016 年, Alam 等^[68] 在《Science》上首次报道了商用 ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) 镀膜的玻璃在介电常数 (ϵ) 接近零点 (1240 nm) 的显著的光学非线性, Caspani 等^[69] 几乎同时在《Phys. Rev. Lett.》上报道了关于 AZO ($\text{ZnO}:\text{Al}$) 在 $\epsilon = 0$ 波段非线性折射率的急剧升高, 并且在 $\epsilon = 0$ 对应的波长附近, 非线性吸收系数也出现最大值. 本课题组最近采用溶液法合成 ITO 胶体纳米晶, 从图 10(a) 的透射电子显微镜图可以看出, 合成的纳米颗粒均匀性和结晶性都很好. 相比未掺杂的 In_2O_3 纳米晶, 经过 Sn 掺杂的 ITO 纳米晶在红外波段出现了较强的吸收峰, 而且 Sn 的掺杂浓度不同, 吸收峰的位置也在改变, 掺杂浓度越高, 引入的载流子浓度越大, 其 LSPR

吸收峰越靠近短波长. 根据 Drude 模型, 对不同掺杂浓度的 ITO 纳米晶的消光光谱进行拟合, 得到其介电常数的实部与波长的关系 (图 10(c)), 因此可以选择性地调控纳米颗粒中载流子的浓度, 实现 ITO 纳米颗粒的 ENZ 波长在 1300—1600 nm 整个光通信窗口内调节. 通过 Z 扫描测试, 发现其在 ENZ 区域 (介电常数近零点区域) 有显著的非线性光学吸收 (图 10(d)). 超快光谱研究表明, 载流子的衰减在 450 fs 内全部完成, 而几乎没有慢态的衰减过程. 基于透明导电氧化物 ITO 纳米晶超快非线性响应, 通过光沉积法直接将 ITO 纳米颗粒吸附在光纤端面, 用于掺 Er 光纤激光器中, 实现了 1.5 μm 波段的锁模飞秒激光脉冲输出, 获得了脉宽约为 600 fs 的超短脉冲输出^[70].

除了 ITO, 还合成了载流子浓度更低的 IZO 纳米颗粒 ($\text{ZnO}:\text{In}$), 与 ITO 类似, 其载流子浓度可以通过不同的掺杂浓度进行调节, 其线性吸收光谱涵盖了整个近红外波段到中红外波段, 还研究了 IZO 纳米晶在中红外波段的超快非线性, 并实现了其中红外波段的调 Q 脉冲输出^[71] (图 11). 考虑到氧化物纳米晶的高稳定性和超宽带可调的

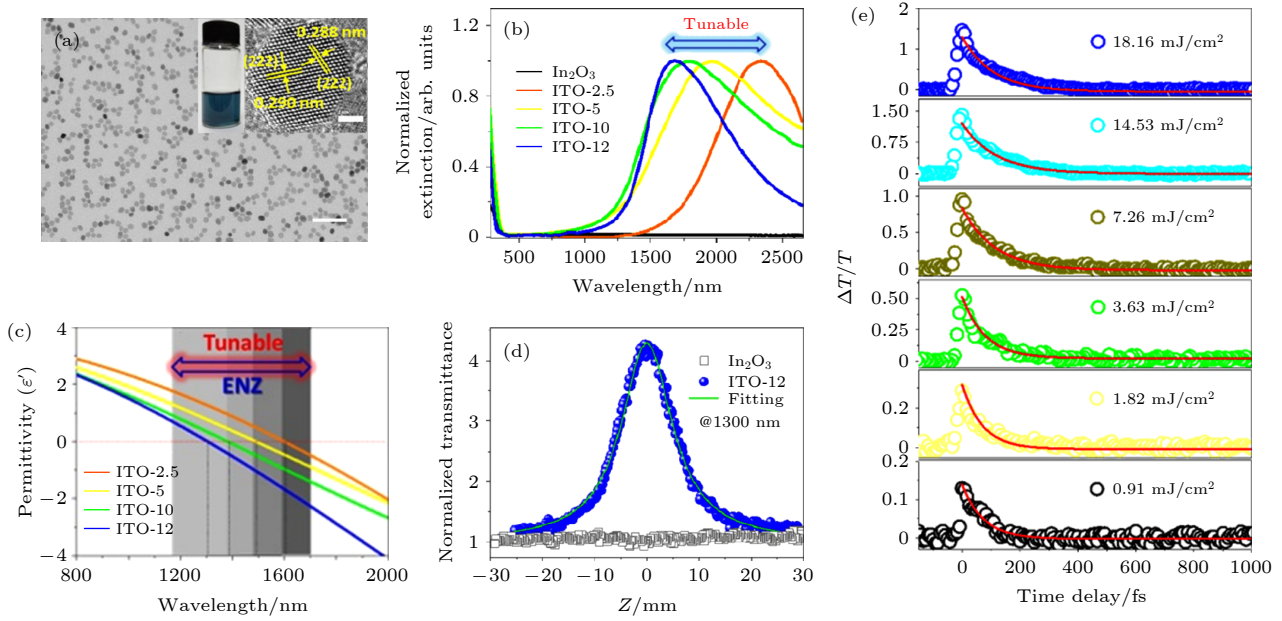


图 10 ITO 纳米颗粒在 ENZ 区域的光学非线性及超快瞬态光学响应 (a) ITO 纳米颗粒的透射电子显微镜图, 插图为 ITO 溶胶纳米颗粒溶液和高分辨透射电子显微镜图; (b) 不同掺杂浓度的 ITO 纳米晶归一化消光光谱; (c) ITO 纳米颗粒薄膜介电常数的实部与波长的关系; (d) ITO-12 PVA 薄膜在 1.3 μm 处的 Z 扫描曲线, 其中作为对照, 给出了相同条件下的未掺杂的 In_2O_3 纳米晶薄膜的相应 Z 扫描曲线; (e) 不同抽运功率下, 旋涂于高纯石英片上的 ITO-10 纳米晶薄膜的瞬态吸收特性, 实线表示单次指数衰减函数的拟合结果^[70]

Fig. 10. Nonlinear optical response and ultrafast transient optical response of the ITO nanocrystals in ENZ region: (a) Typical transmission electron microscope images of ITO nanocrystals, with an average diameter of about 9 nm, the inset shows a photograph of the colloidal solution of ITO nanocrystals and a high resolution transmission electron microscope image of a single ITO nanocrystals; (b) normalized optical extinction spectra of the ITO nanocrystals with different doping levels; (c) wavelength dependent real part of the permittivity of the spin-coated ITO nanocrystals thin films; (d) Z-scan trace of a PVA film containing ITO nanocrystals recorded at 1.3 μm , ITO-12 shows notable saturable absorption, as compared to the undoped In_2O_3 ; (e) transient bleaching dynamics of ITO-10 nanocrystals film (spin-coated on quartz slid) under different pump fluence. Solid line shows the fitting with a single exponential decay function^[70].

特性, 并且其表面等离子共振吸收可以覆盖更长波长的中红外波段, 该类透明导电氧化物纳米晶在红外尤其是中红外超快脉冲激光器中具有非常大的潜力可供挖掘。

3.2.3 基于氧化物二维半导体的光学非线性及脉冲激光器

在氧化物半导体材料中, MoO_3 可以形成稳定的氧空位 n 型掺杂半导体 MoO_{3-x} , 并且其 LSPR 频率在可见到近红外波段. 本课题组通过液相剥离法获得层状 MoO_3 (图 12(a)), 这类氧化物半导体在紫外光照射下会发生光致变色, 图 12(b) 中由无色的 MoO_3 转变为蓝色的 MoO_{3-x} 溶液. 主要由于光致掺杂, 形成氧空位, 从而在可见及近红外波段出现吸收峰, 这一般也归因于自由载流子产生的等离子共振吸收. 从吸收光谱可以看出 LSPR 峰在可见光到近红外区域内 (图 12(b)), 测试了 MoO_{3-x} 纳米片的瞬态吸收光谱, 结果表明其具有超快的非

线性光学响应. 非线性吸收测试表明, 在 1.0 μm 波段, MoO_3/PVA 薄膜的非线性饱和吸收和调制深度比未处理的 MoO_3 都有所提高. 基于等离子共振的 MoO_3 纳米片薄膜作为可饱和吸收体的掺镱光纤激光器, 获得了脉宽为 130 ps, 重频为 17 MHz, 中心波长为 1067 nm 的稳定锁模脉冲输出^[72].

3.2.4 基于金属氮化物等离子共振的光开关

TiN 由于具有良好的化学稳定性、高熔点、高硬度等优良的性质而主要应用于耐火材料、金属陶瓷和代金装饰等领域. 并且, TiN 具有类似贵金属的光学性质 (其薄膜为金黄色), 近年来作为一种新型光学材料广泛应用于纳米光子学、超材料等前沿领域^[73]. 实验中采用气相沉积制备的无表面有机配体的 TiN 纳米晶, 其 LSPR 效应表现为覆盖可见到近红外波段的很宽的吸收峰, 通过 Z 扫描的非线性吸收测试发现, TiN 在近红外波段表现为可饱和吸收, 并且在 1.5 μm 附近的调制深度达到

了 25.4% (图 13(a)). 在基于掺 Er 石英光纤的环形腔中, 实现了在 1.5 μm 处的锁模脉冲输出 (图 13(b))

以及 1060 nm 处的调 Q 脉冲输出 (图 13(e)), 其中输出最短脉宽为 763 fs, 重频为 8.19 MHz^[74].

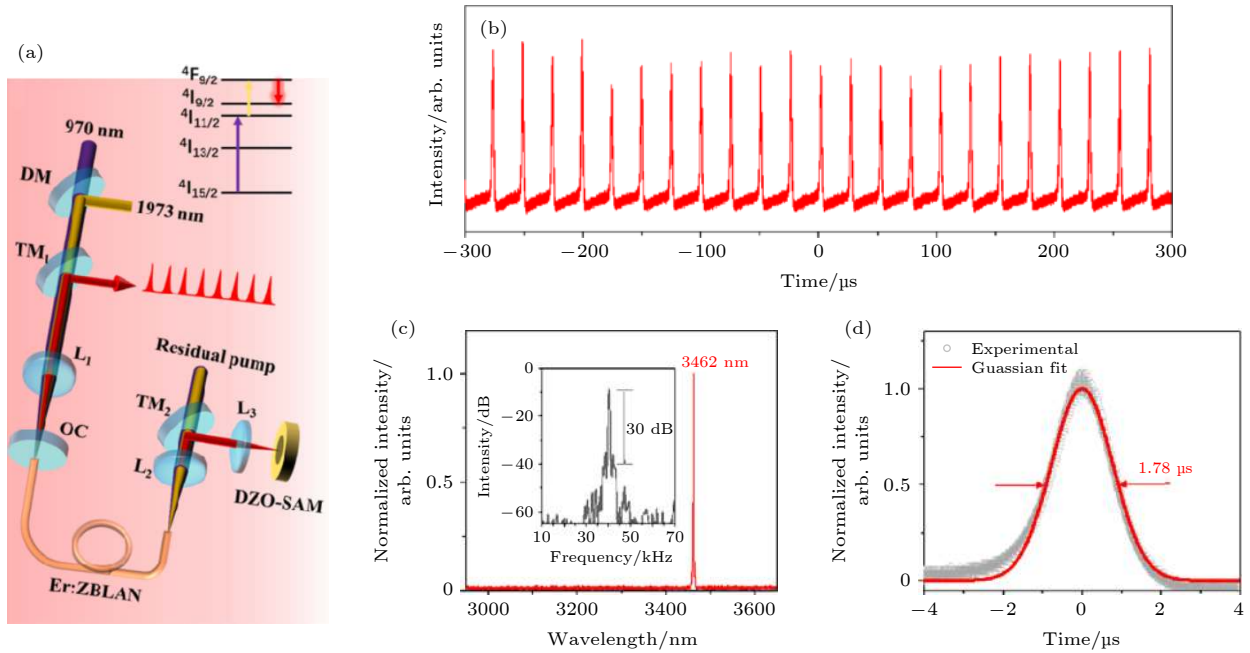


图 11 IZO 纳米颗粒在中红外波段的调 Q 脉冲输出 (a) 输出脉冲激光装置图; (b) 调 Q 脉冲序列; (c) 光谱图, 其中插图是激光脉冲在基频的射频谱, 对应的信噪比为 30 dB; (d) 单脉冲曲线^[71]

Fig. 11. The Q-switching at mid-infrared region band based on IZO nanoparticles: (a) Schematic illustration of laser setup; (b) typical Q-switched pulse train; (c) optical spectrum; the inset is the radio frequency spectrum, indicating a signal-to-noise ratio of ~ 30 dB; (d) single pulse profile^[71].

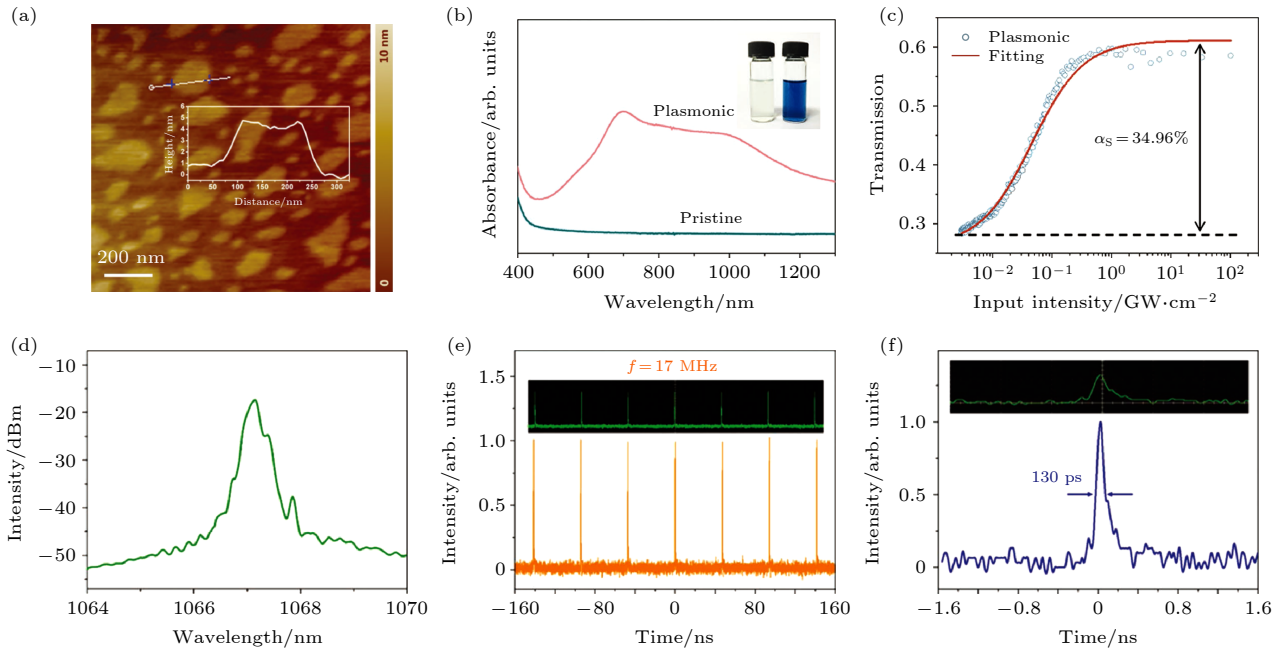


图 12 二维 MoO₃ 纳米片的性质 (a) 原子力显微镜图; (b) 原始的 MoO₃ 纳米片和经过紫外光活化的等离激元 MoO₃ 纳米片分散液的紫外可见吸收光谱; (c) MoO₃ 的透过率随光强的变化曲线; (d) 1 μm 附近锁模光谱图; (e) 锁模脉冲序列; (f) 脉宽^[72]

Fig. 12. Characterizations of 2D MoO₃ nanosheets: (a) Atomic force microscope image; (b) VIS-NIR absorption spectra for the colloidal dispersions of pristine MoO₃ nanosheets and plasmonic (photoactivated) MoO₃ nanosheets; the inset is the corresponding photographs; (c) dependence of transmission as a function of input power for plasmonic 2D MoO₃; (d) optical spectrum; (e) pulse train; (f) pulse duration^[72].

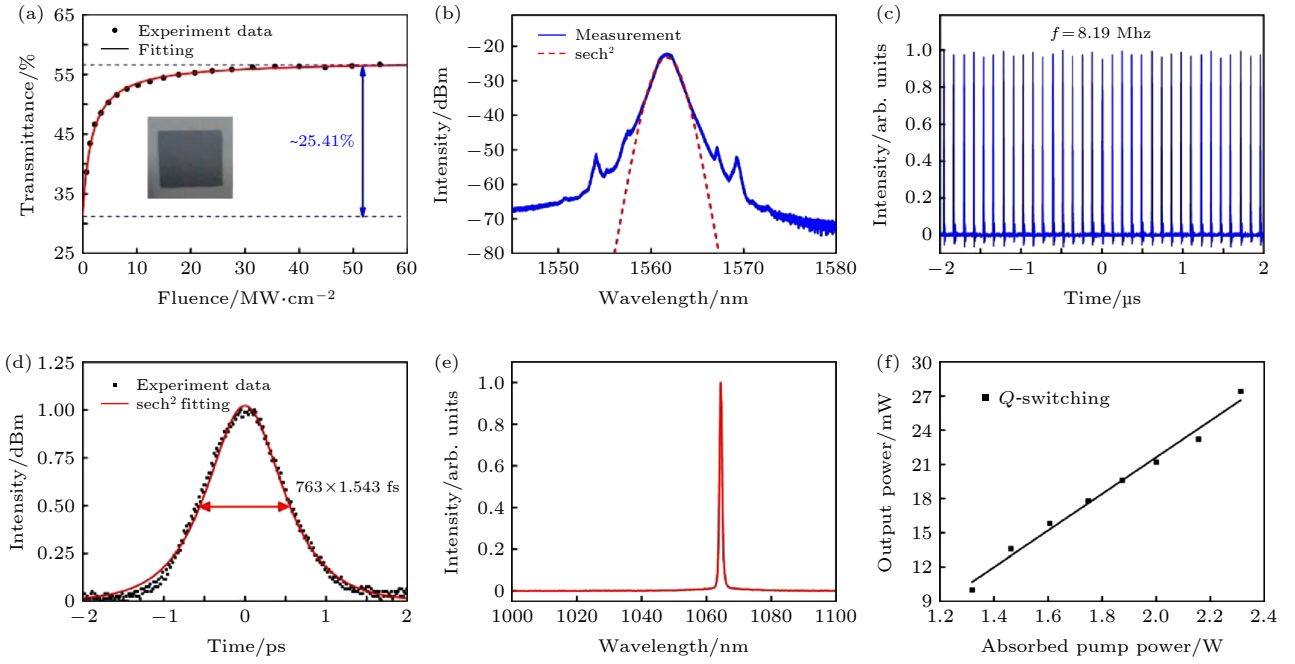


图 13 基于 TiN 纳米颗粒的锁模脉冲输出及调 Q 脉冲 (a) TiN/PVA 薄膜在 1550 nm 处的非线性透过率随输入脉冲通量的变化曲线 (调制深度); (b) 1.5 μm 附近的锁模光谱; (c) 锁模脉冲序列; (d) 自相关曲线 (脉宽); (e) 1 μm 附近的调 Q 光谱; (f) 调 Q 脉冲输出功率随抽运功率的变化曲线^[74]

Fig. 13. Ultrafast pulse laser generation and Q-switched laser based on TiN: (a) Nonlinear transmittance curve of the TiN/PVA sample versus the input pulse fluence at 1550 nm; (b) optical spectrum; (c) pulse trains; (d) autocorrelation trace; (e) laser spectrum from the Q-switched laser at the maximum pumping power; (f) average output powers versus pumping power for lasing operation at 1064 nm^[74].

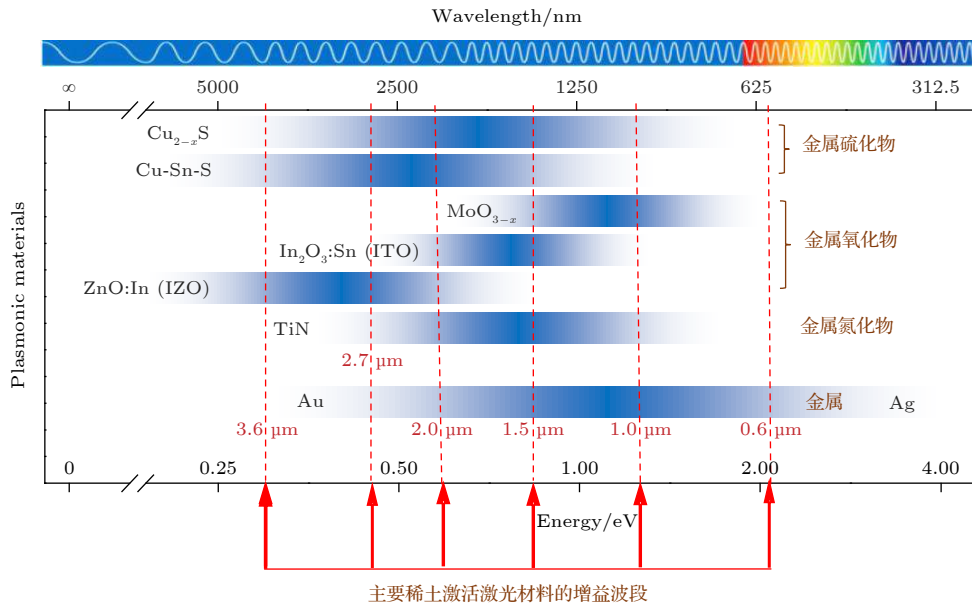


图 14 不同表面等离子体材料对应的 LSPR 波段

Fig. 14. Different plasmonic materials corresponding LSPR wavelength.

3.2.5 非金属等离子体光开关性能比较

通过总结和比较各类基于非贵金属的表面等离子体材料光开关的主要性能发现, 由于载流子浓度的差异, 其非线性响应所覆盖的波段也不相同

(图 14). 此外, 由于存在一定的尺寸分布, 也使这些材料的吸收峰以及非线性响应波段展宽, 从而使一种材料能实现不同波段的脉冲产生. 到目前为止, 基于上述等离子体材料的光开关已在红外波段

不同的光纤和固体激光器中实现了锁模和调 Q 的脉冲输出 (表 1). 其中重掺杂铜硫化合物和 IZO 的 LSPR 波段可以覆盖到中红外波段, 也实现了 IZO 在中红外波段的调 Q 脉冲输出, 表明这类材料在中红外波段的超快光子学器件应用具有很大的潜力. 但是铜硫化合物最大的不足就是其稳定性问题, 这是日后有待解决的一个问题, 相比之下, 透明导电氧化物及氮化物等由于具有超宽带可调以及损伤阈值高等优点, 有望实现大规模的生产应用.

表 1 不同表面等离子体材料体系的光开关和超快脉冲应用 (ML, 锁模; OS, 调 Q)

Table 1. Different plasmonic materials for optical switch and pulse lasers (ML, mode-locking; QS: Q switch).

激光波段	光开关材料体系	激光器运行模式	最短脉宽	重频
1.0 μm	MoO_{3-x}	光纤(ML)	130 ps	17 MHz ^[72]
	Cu_{2-x}S	固体(ML)	7.8 ps	84.17 MHz ^[67]
	TiN	固体(QS)	0.25 μs	590 kHz ^[74]
	Ag	固体(ML)	27 ps	6.5 GHz ^[64]
1.5 μm	Cu_{2-x}S	光纤(ML)	295 fs	7.28 MHz ^[67]
	TiN	光纤(ML)	763 fs	8.19 MHz ^[74]
	ITO	光纤(ML)	593 fs	16.62 MHz ^[70]
	Au	光纤(ML)	12 ps	34.7 MHz ^[75]
2.0 μm	Cu-Sn-S	光纤(ML)	923 fs	4.99 MHz ^[76]
	IZO	固体(QS)	3.61 μs	17.32 kHz ^[71]
	Au	光纤(QS)	2.4 μs	100.5 kHz ^[63]
2.8 μm	Cu_{2-x}S	光纤(QS)	0.75 μs	90.7 kHz ^[67]
	IZO	固体(QS)	0.56 μs	157.63 kHz ^[71]
3.6 μm	Au	固体(QS)	533 ns	53.1 kHz ^[62]
3.6 μm	IZO	固体(QS)	1.78 μs	56.2 kHz ^[71]

4 结 论

本文主要讲述了基于可饱和吸收效应的光开关的研究现状, 并着重介绍了局域表面等离子体纳米结构的超快光学响应特性及其在超快脉冲激光器中的应用. 局域表面等离子体超大的非线性光学性能以及超快的非线性响应为非线性光学研究和应用提供了非常好的材料载体. 与基于半导体薄膜的商业产品相比, 所述材料和器件的优点也比较明显: 制造成本低、工作带宽宽、切换速度快. 然而要实现这些材料的商业化生产仍然面临着巨大的挑

战, 包括大规模的工业化制造以及解决材料的稳定性问题等.

参考文献

- [1] Maiman T H 1960 *Nature* **187** 493
- [2] DeMaria A J, Stetser D A, Heynau H 1966 *Appl. Phys. Lett.* **8** 174
- [3] Keller U 2003 *Nature* **424** 831
- [4] Okhotnikov O, Grudinin A, Pessa M 2004 *New J. Phys.* **6** 177
- [5] Davis K M, Miura K, Sugimoto N, Hirao K 1996 *Opt. Lett.* **21** 1729
- [6] Ams M, Marshall G D, Dekker P, Piper J A, Withford M J 2009 *Laser Photonics Rev.* **3** 535
- [7] Zewail A H 1988 *Science* **242** 1645
- [8] Liu X F, Guo Q B, Qiu J R 2017 *Adv. Mater.* **29** 1605886
- [9] Wang G Z, Baker-Murray A A, Blau W J 2019 *Laser Photonics Rev.* **13** 1800282
- [10] Zhang Y X, Lu D Z, Yu H H, Zhang H J 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1800886
- [11] Gladush Y, Mkrtchyan A A, Kopylova D S, Ivanenko A, Nyushkov B, Kobtsev S, Kokhanovskiy A, Khegai A, Melkumov M, Burdanova M, Staniforth M, Lloyd-Hughes J, Nasibulin A G 2019 *Nano Lett.* **19** 5836
- [12] Martinez A, Sun Z 2013 *Nat. Photonics* **7** 842
- [13] Hasan T, Sun Z P, Tan P H, Popa D, Flahaut E, Kelleher E J R, Bonaccorso F, Wang F Q, Jiang Z, Torrisi F, Privitera G, Nicolosi V, Ferrari A C 2014 *ACS Nano* **8** 4836
- [14] Sun Z P, Hasan T, Torrisi F, Popa D, Privitera G, Wang F Q, Bonaccorso F, Basko D M, Ferrari A C 2010 *ACS Nano* **4** 803
- [15] Bao Q L, Loh K P 2012 *ACS Nano* **6** 3677
- [16] Lu L, Liang Z M, Wu L M, Chen Y X, Song Y F, Dhanabalan S C, Ponraj J S, Dong B Q, Xiang Y J, Xing F, Fan D Y, Zhang H 2018 *Laser Photonics Rev.* **12** 1700221
- [17] Jin X X, Hu G H, Zhang M, Albrow O T, Zheng Z, Hasan T 2020 *Nanophotonics* **5** 2192
- [18] Chen Y, Jiang G B, Chen S Q, Guo Z N, Yu X F, Zhao C J, Zhang H, Bao Q L, Wen S C, Tang D Y, Fan D Y 2015 *Opt. Express* **23** 12823
- [19] Sun X L, Shi B N, Wang H Y, Lin N, Liu S D, Yang K J, Zhang B T, He J L 2019 *Adv. Opt. Mater.* **8** 1901181
- [20] Ge Y Q, Zhu Z F, Xu Y H, Chen Y X, Chen S, Liang Z M, Song Y F, Zou Y S, Zeng H B, Xu S X, Zhang H, Fan D Y 2018 *Adv. Opt. Mater.* **6** 1701166
- [21] Feng J J, Li X H, Shi Z J, Zheng C, Li X W, Leng D Y, Wang Y M, Liu J, Zhu L J 2020 *Adv. Opt. Mater.* **8** 1901762
- [22] Nie Z H, Trovatiello C, Pogna E A A, Dal Conte S, Miranda P B, Kelleher E, Zhu C H, Turcu I C E, Xu Y B, Liu K H, Cerullo G, Wang F Q 2018 *Appl. Phys. Lett.* **112** 031108
- [23] Gutierrez H R, Perea-Lopez N, Elias A L, Berkdemir A, Wang B, Lv R, Lopez-Urias F, Crespi V H, Terrones H, Terrones M 2013 *Nano Lett.* **13** 3447
- [24] Liu J T, Khayrudinov V, Yang H, Sun Y, Matveev B, Remennyi M, Yang K J, Haggren T, Lipsanen H, Wang F Q, Zhang B T, He J L 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 4429
- [25] Keller U, Weingarten K J, Kartner F X, Kopf D, Braun B, Jung I D, Fluck R, Honninger C, Matuschek N, derAu J A 1996 *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2** 435
- [26] Zhu C H, Wang F Q, Meng Y F, Yuan X, Xiu F X, Luo H Y, Wang Y Z, Li J F, Lv X J, He L, Xu Y B, Liu J F, Zhang C,

- Shi Y, Zhang R, Zhu S N 2017 *Nat. Commun.* **8** 14111
- [27] Wang F Q, Rozhin A G, Scardaci V, Sun Z, Henrich F, White I H, Milne W I, Ferrari A C 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 738
- [28] Bao Q L, Zhang H, Wang Y, Ni Z H, Yan Y L, Shen Z X, Loh K P, Tang D Y 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 3077
- [29] Wang K P, Wang J, Fan J T, Lotya M, O'Neill A, Fox D, Feng Y Y, Zhang X Y, Jiang B X, Zhao Q Z, Zhang H Z, Coleman J N, Zhang L, Blau W J 2013 *ACS Nano* **7** 9260
- [30] Zhang S F, Dong N N, McEvoy N, O'Brien M, Winters S, Berner N C, Yin C, Li Y X, Zhang X Y, Chen Z H, Zhang L, Duesberg G S, Wang J 2015 *ACS Nano* **9** 7142
- [31] Zhao C J, Zhang H, Qi X, Chen Y, Wang Z T, Wen S C, Tang D Y 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 211106
- [32] Yu H H, Zhang H, Wang Y C, Zhao C J, Wang B L, Wen S C, Zhang H J, Wang J Y 2013 *Laser Photonics Rev.* **7** L77
- [33] Zhang M, Wu Q, Zhang F, Chen L L, Jin X X, Hu Y W, Zheng Z, Zhang H 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1800224
- [34] Jiang X F, Zeng Z, Li S, Guo Z, Zhang H, Huang F, Xu Q H 2017 *Materials (Basel)* **10** 210
- [35] Hantanasirisakul K, Zhao M-Q, Urbankowski P, Halim J, Anasori B, Kota S, Ren C E, Barsoum M W, Gogotsi Y 2016 *Adv. Electron. Mater.* **2** 1600050
- [36] Jhon Y I, Koo J, Anasori B, Seo M, Lee J H, Gogotsi Y, Jhon Y M 2017 *Adv. Mater.* **29** 1702496
- [37] Jiang X T, Liu S X, Liang W Y, Luo S J, He Z L, Ge Y Q, Wang H D, Cao R, Zhang F, Wen Q, Li J Q, Bao Q L, Fan D Y, Zhang H 2018 *Laser Photonics Rev.* **12** 1700229
- [38] Chen H B, Wang F, Liu M Y, Qian M D, Men X J, Yao C F, Xi L, Qin W P, Qin G S, Wu C F 2019 *Laser Photonics Rev.* **13** 1800326
- [39] Link S, El-Sayed M A 2003 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **54** 331
- [40] Li Y, Xu H X, Zheng D, Shi J J, Kang M, Fu T, Zhang S P 2019 *Laser & Optoelectronics Progress* **56** 2401 (in Chinese) [李杨, 徐红星, 郑迪, 石俊俊, 康猛, 付统, 张顺平 2019 激光与光电子学进展 **56** 2401]
- [41] Prakash J, Harris R A, Swart H C 2016 *Int. Rev. Phys. Chem.* **35** 353
- [42] Brongersma M L, Halas N J, Nordlander P 2015 *Nat. Nanotechnology* **10** 25
- [43] Kauranen M, Zayats A V 2012 *Nat. Photonics* **6** 737
- [44] Stefan A M, Mark L B, Pieter G K, Sheffer M, Ari A G R, Harry A A 2001 *Adv. Mater.* **13** 1501
- [45] Xu Y, Bian J, Zhang W H 2019 *Laser & Optoelectronics Progress* **56** 202407 (in Chinese) [徐娅, 边捷, 张伟华 2019 激光与光电子学进展 **56** 202407]
- [46] Yang T, Cheng C, Wang X D, Zhou X, Lei Z Y 2019 *Laser & Optoelectronics Progress* **56** 202404 (in Chinese) [杨天, 陈成, 王晓丹, 周鑫, 雷泽雨 2019 激光与光电子学进展 **56** 202404]
- [47] Wang H L, Xu J, An Z H 2019 *Scientia Sinica Physica, Mechanica & Astronomica* **49** 124202 (in Chinese) [王恒亮, 徐洁, 安正华 2019 中国科学: 物理学 力学 天文学 **49** 124202]
- [48] Xu N, Liu H Z, Zhu J, Yu X Q, Zhou L, Li J L 2019 *Scientia Sinica Physica, Mechanica & Astronomica* **49** 124203 (in Chinese) [徐凝, 刘海舟, 朱嘉, 喻小强, 周林, 李金磊 2019 中国科学: 物理学 力学 天文学 **49** 124203]
- [49] Luther J M, Jain P K, Ewers T, Alivisatos A P 2011 *Nat. Mater.* **10** 361
- [50] Naik G V, Shalaev V M, Boltasseva A 2013 *Adv. Mater.* **25** 3264
- [51] Coughlan C, Ibanez M, Dobrozhan O, Singh A, Cabot A, Ryan K M 2017 *Chem. Rev.* **117** 5865
- [52] Agrawal A, Cho S H, Zandi O 2018 *Chem. Rev.* **118** 3121
- [53] Zheng D, Xu H X, Li Y, Fu T, Chen W, Sun J W, Zhang S P 2019 *Scientia Sinica Physica, Mechanica & Astronomica* **49** 124205 (in Chinese) [郑迪, 徐红星, 李杨, 付统, 陈文, 孙嘉伟, 张顺平 2019 中国科学: 物理学 力学 天文学 **49** 124205]
- [54] Sheng C, Liu H, Zhu S N 2019 *Laser & Optoelectronics Progress* **56** 202402 (in Chinese) [盛冲, 刘辉, 祝世宁 2019 激光与光电子学进展 **56** 202402]
- [55] Dykman L, Khlebtsov N 2012 *Chem. Soc. Rev.* **41** 2256
- [56] Huang J A, Luo L B 2018 *Adv. Opt. Mater.* **6** 1701282
- [57] Nie W J, Zhang Y X, Yu H H, Li R, He R Y, Dong N N, Wang J, Hubner R, Bottger R, Zhou S Q, Amekura H, Chen F 2018 *Nanoscale* **10** 4228
- [58] Comin A, Manna L 2014 *Chem. Soc. Rev.* **43** 3957
- [59] Rycenga M, Hou K K, Cobley C M, Schwartz A G, Camargo P H C, Xia Y N 2009 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** 5866
- [60] Eustis S, El-Sayed M A 2006 *Chem. Soc. Rev.* **35** 209
- [61] Zhou F, Li Z Y, Liu Y, Xia Y N 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 20233
- [62] Huang B, Kang Z, Li J, Liu M Y, Tang P H, Miao L L, Zhao C J, Qin G S, Qin W P, Wen S C, Prasad P N 2019 *Photonics Res.* **7** 699
- [63] Li S Q, Kang Z, Li N, Jia H, Liu M Y, Liu J X, Zhou N N, Qin W P, Qin G S 2019 *Opt. Mater. Express* **9** 2406
- [64] Li R, Pang C, Li Z Q, Yang M, Amekura H, Dong N N, Wang J, Ren F, Wu Q, Chen F 2020 *Laser Photonics Rev.* **14** 1900302
- [65] Chen J J, Shi Z, Zhou S F, Fang Z J, Lv S C, Yu H H, Hao J H, Zhang H J, Wang J Y, Qiu J R 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1801413
- [66] Lounis S D, Runnerstrom E L, Llordes A, Milliron D J 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1564
- [67] Guo Q B, Yao Y H, Luo Z C, Qin Z P, Xie G Q, Liu M, Kang J, Zhang S A, Bi G, Liu X F, Qiu J R 2016 *ACS Nano* **10** 9463
- [68] Alam M Z, De Leon I, Boyd R W 2016 *Science* **352** 795
- [69] Caspani L, Kaipurath R P, Clerici M, Ferrera M, Roger T, Kim J, Kinsey N, Pietrzyk M, Di Falco A, Shalaev V M, Boltasseva A, Faccio D 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 233901
- [70] Guo Q B, Cui Y D, Yao Y H, Ye Y T, Yang Y, Liu X M, Zhang S A, Liu X F, Qiu J R, Hosono H 2017 *Adv. Mater.* **29** 1700754
- [71] Guo Q B, Qin Z P, Wang Z, Weng Y X, Liu X F, Xie G Q, Qiu J R 2018 *ACS Nano* **12** 12770
- [72] Wang W Q, Yue W J, Liu Z Z, Shi T C, Du J, Leng Y X, Wei R F, Ye Y T, Liu C, Liu X F, Qiu J R 2018 *Adv. Opt. Mater.* **6** 1700948
- [73] Litchinitser N M 2018 *Adv. Phys. X* **3** 1367628
- [74] Xian Y H, Cai Y, Sun X Y, Liu X F, Guo Q B, Zhang Z X, Tong L M, Qiu J R 2019 *Laser Photonics Rev.* **13** 1900029
- [75] Kang Z, Xu Y, Zhang L, Jia Z Y, Liu L, Zhao D, Feng Y, Qin G S, Qin W P 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 0401105
- [76] Guo Q B, Ji M X, Yao Y Y, Liu M, Luo Z C, Zhang S A, Liu X F, Qiu J R 2016 *Nanoscale* **8** 18277

SPECIAL TOPIC—Nonlinear optics and devices of low-dimensional materials

Ultrafast optical switches and pulse lasers based on strong nonlinear optical response of plasmon nanostructures*

Zhang Duo-Duo¹⁾ Liu Xiao-Feng^{1)†} Qiu Jian-Rong^{2)‡}1) (*Institute of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)2) (*State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, College of Optical Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)

(Received 27 March 2020; revised manuscript received 13 May 2020)

Abstract

Nonlinear optical (NLO) effects are ubiquitous in the interaction of light with different materials. However, the NLO responses of most materials are inherently weak due to the small NLO susceptibility and the limited interaction length with the incident light. In plasmonic nanostructures the optical field is confined near the surface of the structures, so that the electromagnetic field is greatly enhanced in a localized fashion by spectral resonance. This effect results in the enhancement of light-matter interaction and NLO response of the material. Ultrafast pulse lasers have been widely used in optical communication, precise measurement, biomedicine, military laser weapons and other important fields due to their excellent performances. Although commercial lasers become very matured, they can achieve ultra-high peak power and ultra-short pulse width and ultra-high repetition rate, but the ultra-fast pulses in the mid-to-far infrared band are seldom studied, so finding a saturable absorber material with excellent performance is of great significance for developing the pulsed lasers. In this paper, we review the recent research progress of the applications of exciton nanostructure in ultrafast optical switches and pulse lasers based on noble metal and non-noble metals. The metallic system mainly refers to gold and silver nanoparticles. For non-noble metals, we mainly introduce our researches of chalcogenide semiconductor, heavily doped oxide and titanium nitride. A variety of wide bandgap semiconductors can exhibit metal-like properties through doping. Since doping can form free carriers, when their size is reduced to a nanometer scale, they will show the characteristics of local surface plasmon resonance, thus realizing ultra-fast nonlinear optical response, and the concentration of doped carriers cannot reach the level of metal carriers, thus being able to effectively reduce the inter-band loss caused by excessively high carriers. Through pump probe detection and Z-scan testing, we found that these plasmonic nanostructures exhibit ultrafast NLO response in tunable resonance bandwidth, which has been utilized as a working material for developing the optical switch to generate the pulsed laser with duration down to a femtosecond range. These results take on their potential applications in ultrafast photonics. Finally, we make a comparison of the pros and cons among different plasmonic materials and present a perspective of the future development.

Keywords: nonlinear optics, saturable absorber, surface plasmon, pulse laser

PACS: 91.30.Fn, 42.65.-k, 42.60.Fc

DOI: 10.7498/aps.69.20200456

* Project supported by the International Key R&D Project (Grant No. 2018YFB1107200) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61775192, 51772270).

† Corresponding author. E-mail: xfliu@zju.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: qjr@zju.edu.cn