

等离激元纳米晶玻璃的研究进展以及非线性光学应用

万子轩¹, 徐 建², 肖卫强², 刘小峰¹

(1. 浙江大学材料科学与工程学院, 杭州 310027; 2. 浙江中烟工业有限责任公司, 杭州 310024)

摘 要: 玻璃作为应用最广的光学材料, 其性质不仅取决于其本身的化学组成, 还可以通过向其中引入不同性质的纳米晶进行调控。当玻璃中引入贵金属等离激元纳米晶后, 由于局域表面等离激元共振(LSPR)效应, 会使得玻璃出现鲜艳的颜色。本文综述了各种含有贵金属、非贵金属等离激元纳米晶玻璃的光学性质及其制备方法, 还讨论了近年来等离激元纳米晶玻璃在非线性光学以及超快光子学领域的应用。最后简要总结了等离激元纳米晶复合玻璃的研究现状以及潜在的发展方向。

关键词: 微晶玻璃; 等离激元; 非线性光学

中图分类号: TQ171.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)08-2517-10

网络出版时间: 2024-04-26



玻璃由于具有宽波段透明、较好的化学稳定性和热稳定性、低色散性、较高的光损伤阈值以及易于加工等特点, 是非常优质的光学材料。早在 1959 年, 美国康宁公司的 Stooky 无意中在硅酸锂光敏玻璃中析出了二硅酸锂微晶^[1]并将其推广应用。向玻璃中掺入纳米晶是比较常用的增强玻璃光、电学性能的手段。通过掺入不同种类和浓度的微晶能调控微晶玻璃的熔制性能、微观结构以及介电性能; 向玻璃中掺入稀土离子能使玻璃的发光性能有极大提升。微晶玻璃由于兼具晶体和非晶体的性质, 在此后的 50 多年内受到众多研究者的青睐, 人们在玻璃的成核控制、性能优化等方面都有诸多研究^[2-7]。金属、氧化物、非氧化物以及半导体等均可分散在微晶玻璃中, 这些玻璃中析出的微晶不仅能够增强玻璃的机械性能, 还能为玻璃基体提供其不具有的性质^[8-17]。

在不同组成的纳米晶中, 贵金属纳米晶可能是人类社会最早使用的一种。早在公元 400 年的古罗马时代, 工匠们就发现贵金属可用于给玻璃着色, 欧洲哥特式教堂的装饰上的酒红色就是金纳米颗粒在玻璃中呈现的颜色(见图 1a~图 1b)。这种基于金

属颗粒尺寸的光学效应可以解释为: 限域于亚波长纳米颗粒中金属的自由电子在一定频率光激发下会发生局域表面等离激元共振(LSPR, 见图 1c), 这一效应会导致纳米颗粒表面附近的电场增大 3~6 个数量级(见图 1d), 从而极大促进光与物质的相互作用, 在共振波段会出现很强的线性吸收, 其比吸收截面较量子点、有机染料以及各类光学活性离子大至少 2 个数量级^[18-21]。

本文主要介绍各类含有各种等离激元纳米晶的玻璃体系的制备、光学性质和光子学应用。在简要回顾等离激元材料光物理的基础上, 介绍了目前制备了各类不同的等离激元玻璃体系, 重点阐述了基于热处理、离子注入以及激光辐照等制备方案。考虑到等离激元材料的强共振吸收和超快非线性光学响应, 简述这类玻璃非线性光学性质、及其在非线性光子学领域的研究进展。最后, 归纳了等离激元玻璃的主要特点, 并对其研究前景作了展望。

1 等离激元纳米颗粒的光物理

贵金属纳米颗粒鲜艳的颜色源于局域表面等离激元共振效应, 即对于尺寸小于光波长的纳米颗粒,

收稿日期: 2023-11-30。 修订日期: 2023-12-26。

基金项目: 国家自然科学基金(62175210)。

第一作者: 万子轩(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 刘小峰(1983—), 男, 博士, 副教授;

肖卫强(1984—), 男, 硕士, 高级工程师。

Received date: 2023-11-30. Revised date: 2023-12-26.

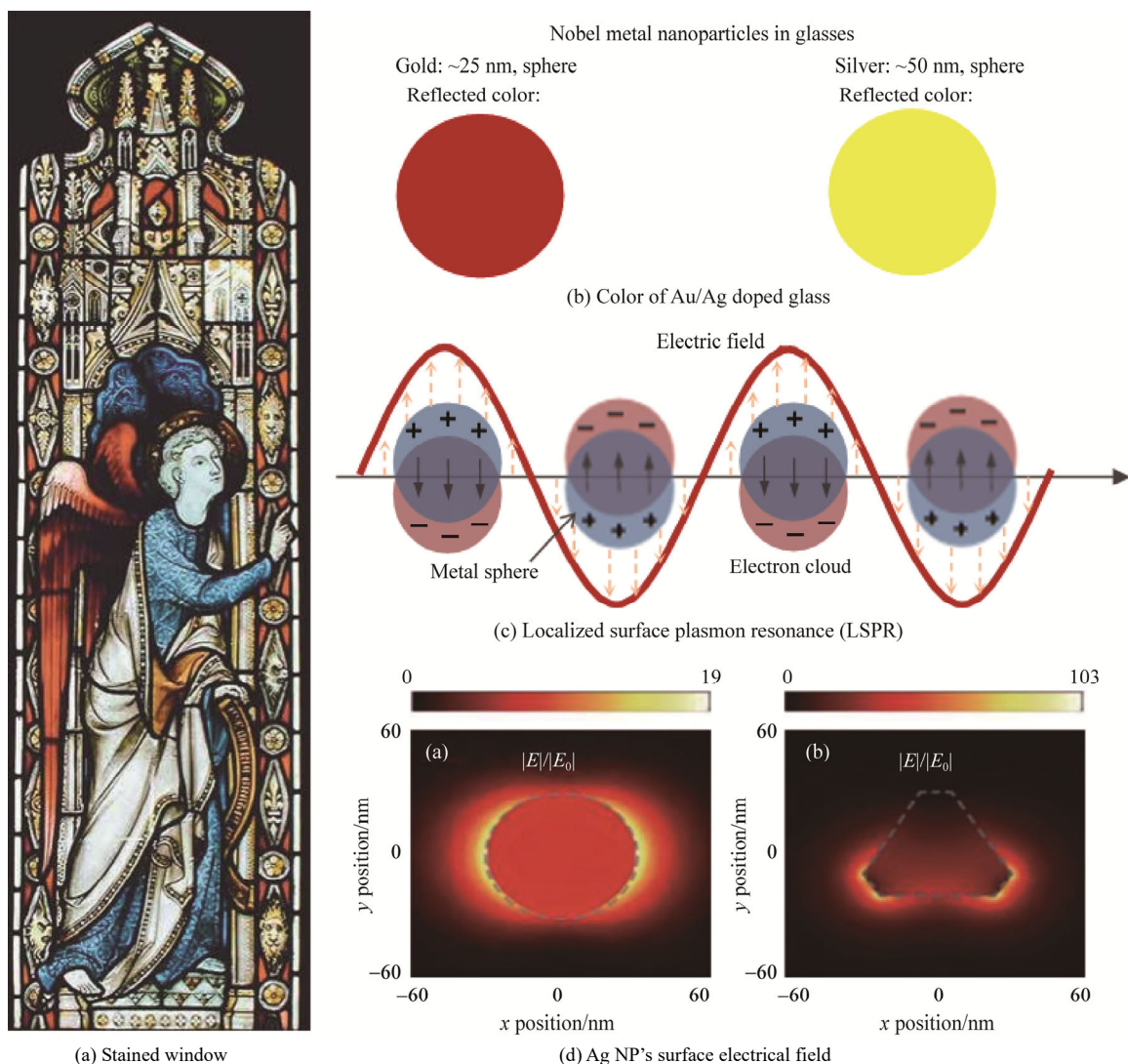
First author: WAN Zixuan (1999—), male, Master candidate.

E-mail: 22126040@zju.edu.cn

Correspondent author: LIU Xiaofeng (1983—), male, Ph.D., Associate Professor.

XIAO Weiqiang (1984—), male, M.S., Senior Engineer.

E-mail: xfliu@zju.edu.cn; xiaowq@zjtobacco.com

图1 金、银纳米颗粒的 LSPR 现象^[21]Fig. 1 Gold and silver nanoparticle's LSPR^[21]

在外磁场的作用下，其中的自由载流子(电子或空穴)可以发生和外电场频率一致的共振行为。在偶极近似下，LSPR 效应的条件可以由特鲁德模型来描述^[22]：

$$\omega_{sp} = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{1 + 2\varepsilon_m} - \gamma^2} \quad (1)$$

式中： ω_{sp} 为 LSPR 频率； ε_m 为周围介质(玻璃基质)的介电常数； γ 为共振吸收峰的半高宽； ω_p 为等离子体频率，并且 $\omega_p \propto \sqrt{n}$ ， n 为金属中自由电子的浓度。对于金属材料，其自由电子的浓度在 10^{23} cm^{-3} ，其 ω_p 大都在紫外到可见光波段。根据式(1)所计算的金、银纳米颗粒的 LSPR 共振吸收峰在可见光波段，因此呈现鲜艳的颜色。如图 1b 所示，25 nm 左右的金纳米颗粒会呈现酒红色，而 50 nm 左右的银纳米颗粒会呈现亮黄色。

除金属材料外，其他含有一定浓度自由载流子的材料也可以表现出 LSPR 效应。尤其是一些重掺杂的简并硫化物和氧化物半导体，以及一些金属间化合物和类金属化合物材料^[22–25]。在这些材料中，载流子浓度可低至 10^{21} cm^{-3} 量级，因此，这些材料的 LSPR 吸收峰在近红外到中红外波段，它们在红外光子学领域有重要的应用前景。

等离激元材料和光的作用是近年纳米光子学以及超快光学研究热点。等离激元材料和电磁场的相互作用的超快过程可由图 2a~图 2b 来描述：处于热平衡态的电子在脉冲光激发后会被迅速加热，最高可达到数千摄氏度，热电子随后会通过电子-电子、电子-声子以及声子-声子散射实现快速冷却。如图 2d 所示，等离激元材料的这一过程具有超快的弛豫速率($<1 \text{ ps}$)，远快于半导体量子点中基于激子复合的非线性响应($10 \text{ ns} \sim 100 \text{ ps}$)^[26–28]。通过飞秒时

间分辨的超快光谱可观察到瞬时的光漂白现象(即可饱和吸收)(见图 2c), 在机理上可通过图 2b 所示的电子态密度在被激发后随时间的演化来解释^[29]。在 LSPR 频率附近, 由于共振吸收增强效应, 其非

线性光学响应也出现极值, 并且这种非线性具有亚皮秒级的响应速率。等离激元材料这种超快的响应过程使其在超快光子学(如超快光开关)等领域有巨大的应用前景。

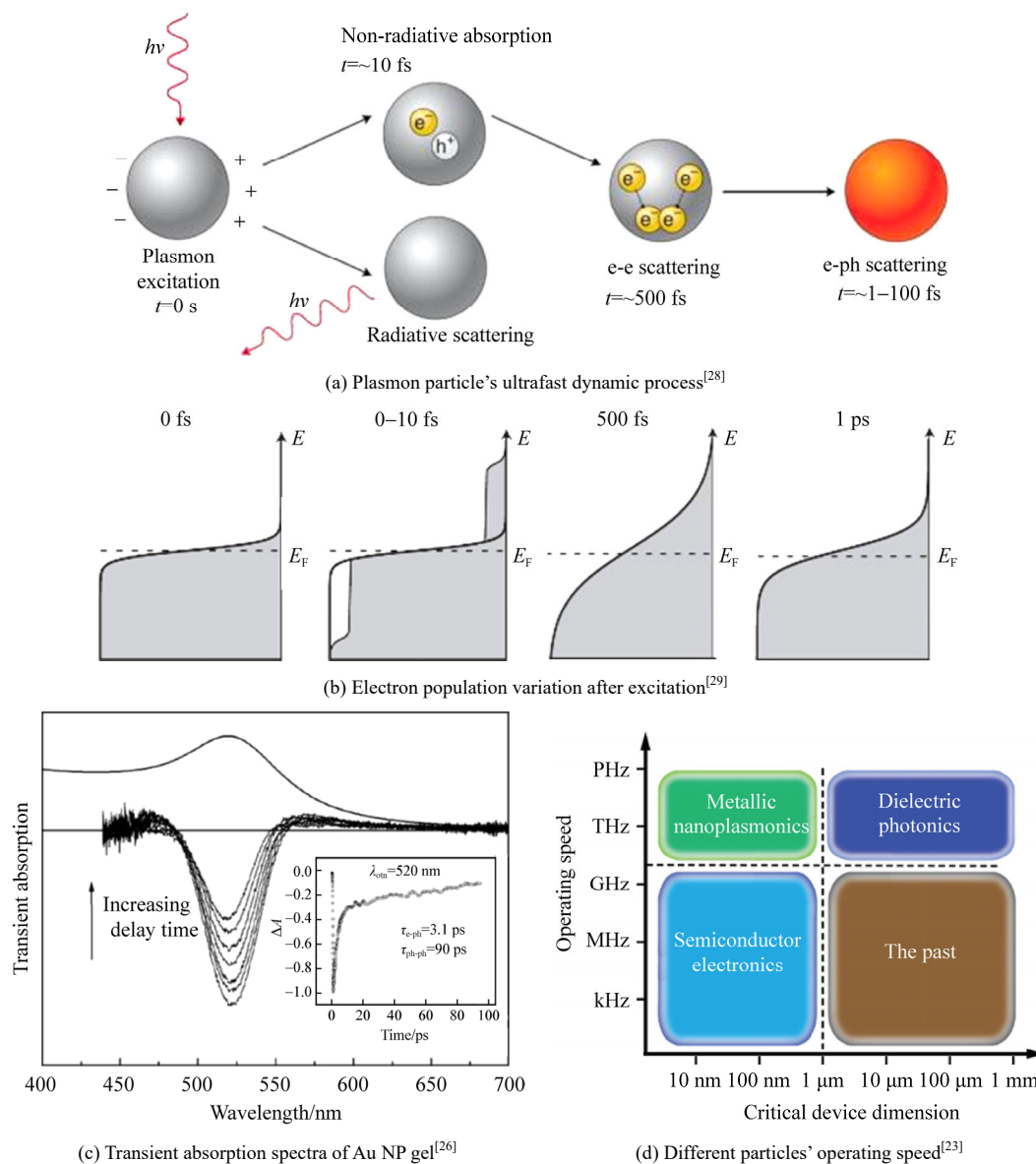


图 2 等离激元纳米颗粒与电磁场的相互作用以及超快响应
Fig. 2 Plasmon particle's interaction with electromagnetic field and ultrafast operating speed

2 等离激元纳米晶玻璃体系

在大部分氧化物玻璃体系(例如硅酸盐体系)中, 贵金属如 Au、Ag、Pt 难以和玻璃网络形成稳定的化学键, 因此, 这些金属元素的离子在玻璃中的溶解度及其有限。经过热处理后, 这些金属元素也极易以团簇或者以纳米晶的形式析出。目前, 各种贵金属纳米晶掺杂的玻璃体系已被广为研究, 这些含有贵金属的玻璃还可用作光敏玻璃、变色玻璃。

此外, 其他一些非贵金属等离激元材料也可以从一些特定组成的玻璃中析出。表 1 中给出一些例子, 目前, 可以从玻璃中析出的纳米晶包括 ZnO:Sb、Cu_{2-x}Se、RuO₂ 等氧化物和非氧化物体系^[30-36]。

2.1 含有贵金属等离激元纳米晶的玻璃体系

贵金属纳米晶掺杂玻璃的研究由来已久, 贵金属(Au、Ag 等)等离激元纳米晶掺杂玻璃在 LSPR 波段附近具有的强非线性效应以及超快非线性响应等特性, 同时金属纳米颗粒具有极快的响应速度(见

图 2d), 所以其在超快光学器件和全光调制器等器件等应用方向有很大的潜力, 在光电领域有非常大的应用前景。对于大多数氧化物玻璃溶体, 贵金属离子在高温下具有一定的溶解度; 溶体冷却到室温后, 这些贵金属离子仍主要以离子的形式存在于玻璃中。当在热场的作用下(例如热处理), 这些游离于玻璃网络之外的贵金属离子会发生迁移, 形成团簇或纳米晶。

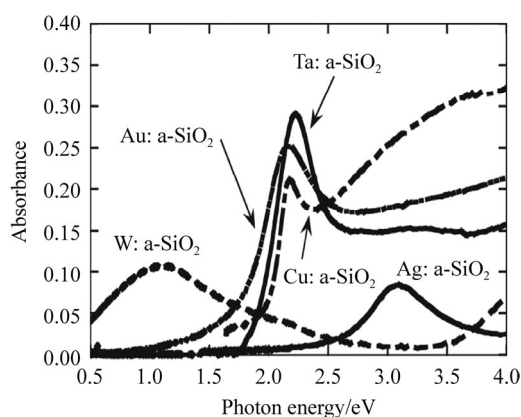
能析出金属纳米颗粒的玻璃体系非常多, 除了常见的硅酸盐体系外, 硼酸盐体系、硼硅酸盐体系、钠钙玻璃体系、铋酸盐体系等也有许多研究。例如

Teng 等利用飞秒激光在硼酸盐和硼硅酸盐玻璃中析出了红色的 Cu 纳米颗粒; Andrei 等^[37]利用离子交换法在钠钙玻璃中生成了约 30 nm 大小的银纳米颗粒。如图 3a 所示, 在石英玻璃中, 不同种类的金属纳米晶在非晶硅中的 LSPR 波段能够大致覆盖紫外到近红外波段^[38]。不同的玻璃体系由于折射率的不同, 根据式(1)会对纳米颗粒的 LSPR 峰产生一定的影响。例如普通硅酸盐玻璃($n=1.45\sim1.50$)中银纳米颗粒的 LSPR 峰位置在 410 nm 左右^[39]; 而在高折射率($n=2.0$)的铋酸盐玻璃中, 其 LSPR 峰会红移到 580 nm 左右^[40]。

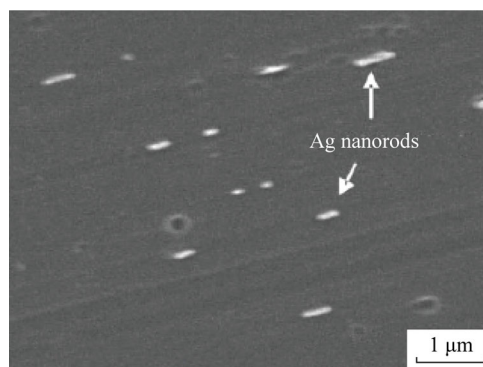
表 1 含有不同等离激元纳米晶的玻璃体系

Table 1 Glasses containing different types of plasmonic nanocrystals

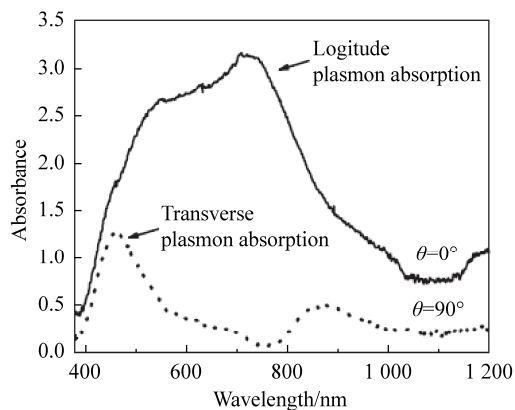
Types of plasmonic NCs		Glass Matrix	LSPR band/nm	Reference
Metal-based plasmonic NC	Au	Silicate	510	[30]
	Ag	Borosilicate	460	[31]
	Cu	Borate	560	[32–33]
Non-metal plasmonic NC	ZnO:Sb	Aluminosilicate	1 190	[34]
	Cu _{2-x} Se	Borosilicate	1 140–1 400	[35]
	RuO ₂	Borosilicate	740	[36]



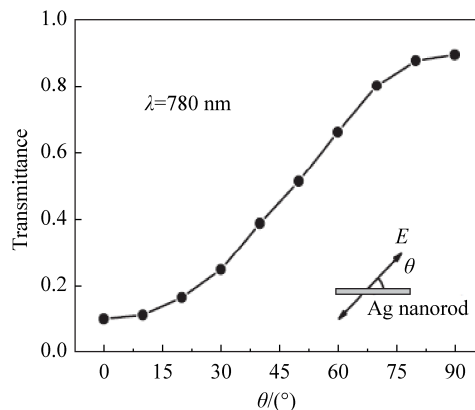
(a) Steady-state absorption spectra^[38]



(b) SEM image of Ag nanorods^[31]



(c) Polarized absorption spectra^[31]



(d) Transmittance-polarization angle graph^[31]

图 3 纳米颗粒的形状对 LSPR 峰的影响^[31, 38]

Fig. 3 Effect of the shape of nanoparticles on the LSPR peak^[31, 38]

通过调整纳米晶的形状也会改变贵金属纳米颗粒的 LSPR 波段。一般来说, 球形金属纳米颗粒具有唯一的 LSPR 峰, 纳米棒则有平行与轴向和垂直于轴向的 2 个不同的 LSPR 峰。1912 年, Richard Gans 将 Gustav Mie 的等离激元散射理论从球形颗粒扩展到符合小颗粒近似的任意纵横比的球状颗粒上。吸收截面可以表示为:

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{\omega}{3c} \varepsilon_m^{3/2} V \sum_j \frac{(1/P_j^2) \varepsilon_2}{\left\{ \varepsilon_1 + \left[(1-P_j)/P_j \right] \varepsilon_m \right\}^2 + \varepsilon_2^2} \quad (2)$$

其中: σ_{abs} 为吸收截面; ω 为吸收频率; V 为粒子体积; j 包含了粒子的 3 个方向 A、B 和 C, P_A 、 P_B 和 P_C 为去极化因子, 分别代表了粒子的各个轴向, 它们各向异性地影响 ε_1 和 ε_2 , 从而改变了粒子的 LSPR 频率。由式(1)可知, 对于球形粒子, ε_m 前的系数为 2; 对于非球形粒子, 此系数则为 $(1-P_j)/P_j$, 其会随着纵横比的增加而增大, 从而造成 LSPR 峰的红移。例如, 武汉大学的 Wang 等^[31]使用热伸长-还原法在 50%SiO₂-25%B₂O₃-10%R₂O (R=Li, Na, K) 玻璃中制备了宽度大概为 20 nm、长宽比在 2:1~4:1 之间的 Ag 纳米棒, 其具有 460 nm 和 720 nm 2 个显著的 LSPR 吸收峰(见图 3c)。

2.2 含有非贵金属等离激元纳米晶的玻璃体系

由于红外波段(包括近/中红外波段)覆盖了光通信波段以及重要的大气窗口波段, 覆盖这些波段的等离激元纳米晶玻璃的开发将为红外纳米光子器件提供全新的材料平台。通过改变贵金属纳米颗粒的形状以及玻璃基体的介电常数等对 LSPR 波段的红移是十分有限的。根据式(1), 如果选择具有较低等离激元频率的材料就可以使纳米颗粒的 LSPR 波段移动至红外, 这类材料有一些重掺的简并硫化物和氧化物半导体, 以及一些金属间化合物和类金属化合物材料等。目前, 关于非贵金属等离激元纳米晶在玻璃中的析晶过程以及光学性质的研究还较少。Boucetta 等^[36]成功在硼硅酸钠玻璃中析出了针状和多面体形的 RuO₂ 纳米晶, 并通过原位环境扫描电子显微镜分析了 RuO₂ 纳米晶的析晶原理。不同于大多数氧化物, RuO₂ 不能参与玻璃网络的形成, 因此极易从玻璃网络中析出。此外, RuO₂ 其实是具有金属性的导电氧化物, 其纳米晶在可见-近红外波段有显著的 LSPR 吸收, 然而这一析出 RuO₂ 纳米晶的玻璃的光学性质至今未引起关注。除 RuO₂ 外, Pinckney^[34]成功制备了析出了尺寸在 5~20 nm 的 ZnO 纳米晶的透明的碱金属铝硅酸盐纳米晶玻

璃, 并发现当掺入锑或锡后, 玻璃在近红外产生了很强的吸收, 现在分析这一宽波段的红外吸收可能是源于玻璃中析出的 n 型 ZnO:Sb 纳米的 LSPR 效应。

不同于氧化物纳米晶, 硫化物纳米晶更容易从氧化物玻璃基质中析出。Ali 等^[35]通过硼硅酸盐玻璃中引入 CuO 和 Se, 通过热处理成功在本来无色透明的硼硅酸盐玻璃体系中析出了大小约 2 nm 的 Cu_{2-x}Se 纳米晶, 通过调整 Se/Cu 大小可以使 LSPR 峰在 1140~1400 nm 间调节(见图 4b)。

3 等离激元纳米晶的析出方法

目前, 从玻璃中析出等离激元纳米晶的手段有热处理法、离子注入法、溶胶-凝胶法、磁控溅射法以及飞秒激光诱导析出法等, 目前使用最广的有热处理法、离子注入法以及飞秒激光诱导析出法。

3.1 热处理法

很多玻璃对贵金属离子的溶解度有限, 因此当其中贵金属添加过量时, 贵金属纳米晶可以直接从玻璃溶体中析出。当这些贵金属离子的浓度在溶解度以下时, 通过急冷变可以得到室温下未析出纳米晶的母体玻璃, 热处理后才能使这些贵金属纳米晶在玻璃中析出。热处理法是常用的制备微晶玻璃的方法。首先将掺杂物的前驱体与玻璃基体的原料一起混合, 然后再经过熔融-淬冷过程制备前驱体玻璃, 最后通过一定温度和时间的热处理使得前驱体成核生长成目标纳米颗粒。热处理法的优势是简单易操作, 其劣势在于即使经过同样的热处理流程也不能保证析出纳米晶的状态完全一致, 很难对纳米晶的尺寸、分布和形状进行精细调控。例如, Jiménez 等^[41]在磷酸铝玻璃基体中通过掺杂 SnO 辅助在 450~600 °C 热处理析出 Ag 纳米颗粒, TEM 结果显示纳米颗粒粒径分布为 4~50 nm, 分布范围很广。

3.2 离子注入法

离子注入法是指通过强电场将目标掺杂离子加速成高速离子束, 打入到玻璃基体中。入射离子束与玻璃基体发生各种化学和物理反应, 最终能量耗尽停留在玻璃基体中, 然后再通过热处理使注入的离子析出结晶。离子注入的优势在于理论上可以将任何一种离子注入到玻璃中, 通过控制离子注入过程中的注入能量、束流和注入角度可以对贵金属纳米颗粒的形状、尺寸和结构进行调控, 在玻璃中生成球形、棒状以及核壳复杂结构的纳米颗粒, 并且

对其线性和非线性光学性质进行调控^[42]。离子注入的缺点是设备昂贵,而且只能在玻璃表面析出纳米晶。同时由于不同玻璃基体与离子束的作用不同,离子注入浓度低时会有纳米晶的尺寸分布较广的问题,而注入浓度高时纳米晶的深度分布控制不佳。

3.3 飞秒激光诱导析出法

飞秒激光诱导法是指利用飞秒激光短作用时间和高空间自由度的特性精细控制玻璃中纳米晶的尺寸以及空间分布。邱建荣等^[30]提出利用飞秒激光在硅酸盐玻璃中析出各种贵金属纳米晶。激光与玻璃基体作用时,由于多光子吸收过程诱导该区域 Au^{3+}

还原成 Au 原子,然后再对玻璃进行热处理,使 Au 原子聚集生长成较大 Au 纳米颗粒。同时,飞秒激光也能使已经析晶的纳米颗粒重新“溶解”。通过控制飞秒激光的作业参数就能够很好地控制玻璃基体内纳米颗粒的尺寸以及空间分布。除贵金属外,Teng 等^[32–33]还利用飞秒激光在硼酸盐和硼硅酸盐玻璃中析出了红色的 Cu 纳米颗粒,并且利用飞秒激光还能消除已经析出的纳米颗粒,该发现有望用于 3D 彩色艺术图案、具有超高存储密度和超高记录速度的光学存储器以及具有超快非线性响应的集成波导全光开关。

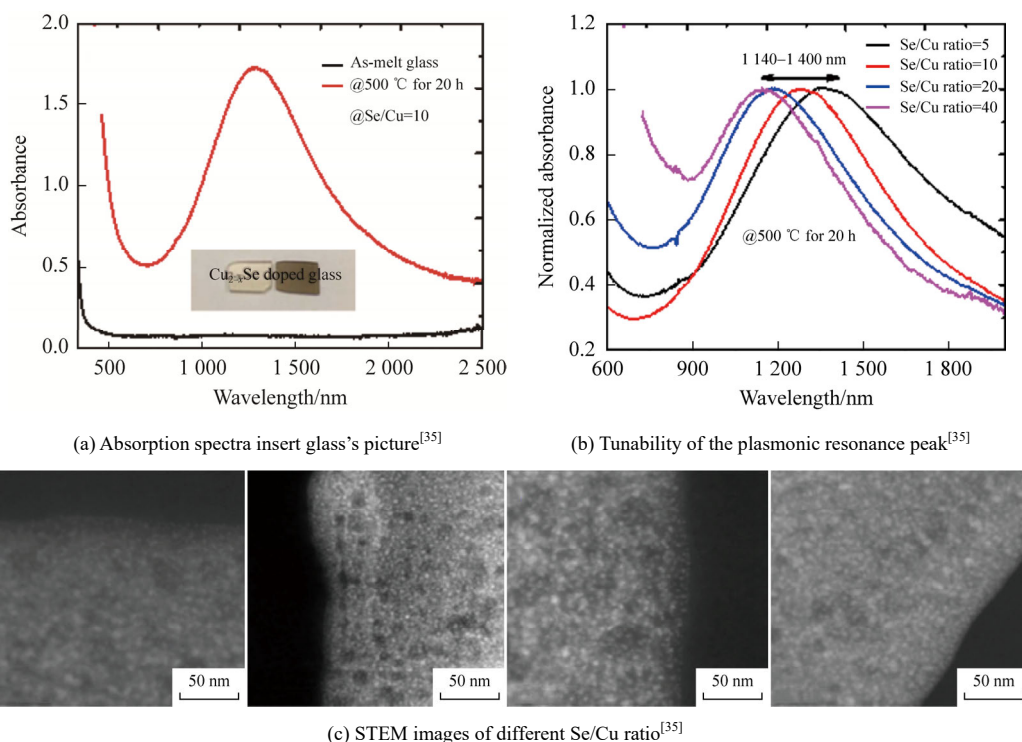


图 4 析出 Cu_{2-x}Se 纳米颗粒的玻璃体系

Fig. 4 Glasses containing plasmonic Cu_{2-x}Se nanoparticles

4 等离激元纳米晶玻璃的非线性光学应用以及其他前沿应用

等离激元纳米颗粒在 LSPR 波段有强共振吸收,同时材料在此处的非线性响应也出现极值,因此不仅在光栅、光存储、传感探测等前沿领域,还在超快光开关、光调制以及脉冲激光器等非线性领域都有很广泛的应用前景。

4.1 非线性光学应用

玻璃在光学上具有各向同性,一般认为其是不具有二阶非线性极化效应的,同时玻璃的三阶非线

性响应也比较弱。为了增强玻璃的非线性极化性能,可以向其中掺入具有局域表面等离激元共振效应(LSPR)的纳米晶,如金、银等贵金属的纳米晶^[43–50]。一些非贵金属的物质如 CuSe 的纳米晶也拥有 LSPR 效应,而且由于其较低的载流子浓度, LSPR 频率能够覆盖重要的近红外以及中红外波段。Ali 等^[35]在硼硅酸盐玻璃中析出的 Cu_{2-x}Se 纳米晶在功率增大时其非线性性质具有从可饱和吸收转变为反饱和吸收的特性,允许 Cu_{2-x}Se 纳米晶掺杂玻璃用于光调制器和光限幅器。

得益于等离激元纳米晶的在 THz 级别的极快响应速度,其有希望在超快光开关、光调制以及脉冲

激光器上有所应用。Li 等^[51]利用离子注入技术在熔融二氧化硅中以 160 keV 的能量注入 6×10^{16} ions/cm² 的 Cu 离子, 热处理后在玻璃中析出了铜纳米晶, 通过计算发现铜纳米晶尺寸越小, 其 3 阶非线性系数 c_3 越大, 当纳米晶尺寸在 6.7 nm 时, 其 c_3 为 8.4×10^{-10} esu。然后他们利用简并四波混频技术测得该纳米晶掺杂玻璃具有远小于 35 ps 的快速响应。Wang 等^[31]利用热伸长-还原法在玻璃中析出 Ag 纳米棒, 其在激光偏振方向平行于纳米棒长轴时的三阶非线性吸收系数 $b=0.82$ cm/GW, 3 阶非线性折射率 $n_2=-1.52 \times 10^{-4}$ cm²/GW; 当激光偏振方向垂直于纳米棒长轴时, 其 3 阶非线性吸收系数 b 降至 0.12 cm/GW, 3 阶非线性折射率 n_2 降至 -7.2×10^{-5} cm²/GW。并且在当脉冲激光的偏振垂直于 LSPR 波长为 780 nm 的 Ag 纳米棒的长轴时, 测得最佳单光子品质因数 $W(=1.6) > 1$, 最佳双光子品质因数 $T(=1.6) < 1$, 满足了全光开关应用要求。

利用玻璃中析出的等离激元纳米晶的超快非线性响应, Sun 等^[52]制造了一种新的用于脉冲产生的可饱和吸收镜, 该反射镜具有 Ag 纳米颗粒的掩埋薄层。由于 Ag 纳米颗粒的局域表面等离子体共振效应, 嵌入的 Ag 纳米颗粒 SAM (Ag NPs-SAM) 具有优异的可饱和吸收特性, 其非线性吸收系数 $b_{\text{eff}}=1.21$ cm/GW, 3 阶非线性系数的虚部 $\text{Im}(c_3)=1.18 \times 10^{-12}$ esu。并且由于绝缘电介质的保护, 其具有优异的环境稳定性。此外, 得益于 Ag 纳米颗粒的超快恢复时间, 他们在 Yb:KGW 固态激光系统中嵌入 Ag NPs-SAM, 实现了在 1037 nm 处的连续波锁模脉冲输出, 获得了短至 324 fs 的脉冲, 为开发先进超快激光器提供了一种宽带响应和高稳定性可饱和吸收体的新策略。

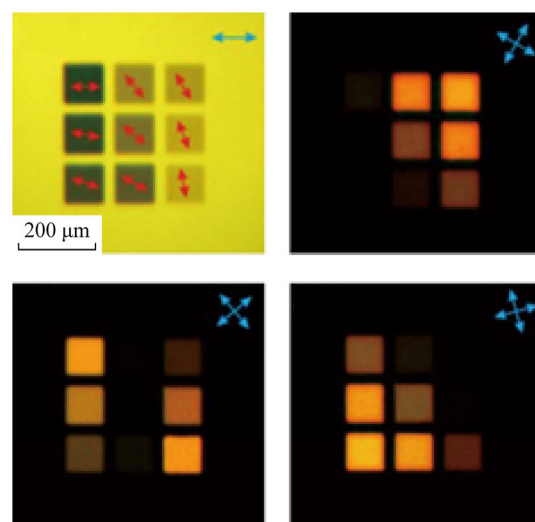
4.2 其他前沿应用

纳米颗粒表面的电场由于 LSPR 效应会增强 3~6 个数量级, 所以除了非线性光学应用以外, 等离激元纳米晶玻璃还能应用于表面增强 Raman (SERS) 以及光存储等领域。

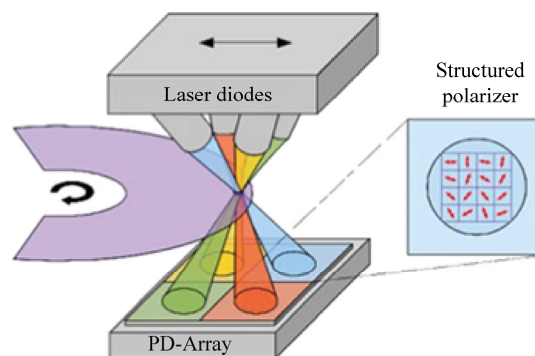
4.2.1 表面增强 Raman 散射

表面增强 Raman 散射技术是一种快速、无损和高灵敏的表面分析技术, 由于探测分子的拉曼散射信号被极大地增强, SERS 具有高灵敏度、对样品的量要求低的特点, 可以做到单分子、痕量检测和非标定检测。SERS 的增强机理有电磁增强和化学增强, 其中起主导作用的是电磁增强。由于纳米颗粒的 LSPR 效应, 其表面电场有极大的增强; 同时, 在颗粒的尖端、间隙等区

域形成了许多电场放大的“热点”^[53], 此处的增强效果最佳。Faraj 等^[54]通过连续波紫外激光在钠钙玻璃中析出了 Au 纳米晶, 扫描电镜结果显示在位于玻璃非常近的表面区域析出了直径约为 40 nm 的 Au 纳米颗粒。他们又通过离子交换的方法在事先掺银的玻璃中制备了双金属 Ag-Au 纳米颗粒, 对该玻璃进行 Raman 测试发现, 在涂上 10^{-8} mol/L 的 R6G 的玻璃上仍能在 2 s 的曝光时间内探测到 R6G 的 Raman 峰, 证明此玻璃具有很高的 SERS 效率。此 SERS 基底与银掺杂玻璃的 SERS 基底相比优势还在于其对氧化的不敏感。



(a) Glass irradiated by laser with different linear laser polarization^[37]



(b) Proposed readout approach^[37]

图 5 用于光存储的掺 Ag 纳米颗粒的钠钙玻璃^[37]

Fig. 5 Soda-lime glass with silver nanoparticles for optical storage of information^[37]

4.2.2 三维光存储

自 21 世纪以来, 全世界每年都有大量的数据产生。根据国际数据公司的预测, 人类将会在 2025 年产生 175 ZB 的数据。储存这些数据所消耗的空间和能源都十分惊人, 2020 年美国商用电的 10% 被用于数据中心。因此, 人们迫切需要开发拥有更大储存容量、更快读写速度以及

更长储存年限的全新的数据储存以及读写技术。3D 光存储技术是目前很有发展潜力的储存技术。Andrei 等^[37]利用离子交换法在钠钙玻璃中生成了约 30 nm 大小的银纳米颗粒, 然后利用飞秒激光诱导球形的纳米颗粒变为长条状。通过控制线性偏振激光脉冲的偏振方向可以调控纳米棒长轴的取向。信息的读取方式如图 5 所示, 考虑到每个点有 4 个不同波长以及 8 个偏振状态的变化, 每个点上可以储存 32 个值、5 byte 的信息, 其写入速度能达到 5 Mbit/s、储存容量有越大 30 GB, 都达到了 DVD 以及蓝光的标准。由于读取速度只与光电探测器的响应速度有关, 其读取速度能达到 100 Mbit/s, 优于 DVD 的标准。

5 结论

本文介绍了各种含有贵金属、非贵金属等离激元纳米晶玻璃的光学性质、及其制备方法。由于等离激元材料的 LSPR 效应, 含有等离激元纳米晶的玻璃表现为巨大的共振吸收, 以及在共振波段强的非线性响应, 使其在超快光子学以及非线性光学等领域有广泛的应用。然而, 等离激元强的共振吸收也意味着巨大的线性吸收损耗, 一定程度上限制了其在非线性光开关等方面的应用。此外, 在玻璃基质中, 等离激元纳米晶的生长受限, 调控其几何结构和组成非常困难, 从而使得其光学性质难以控制, 而超快激光加工技术的出现为等离激元纳米晶的空间选择性析出提供了全新的手段, 也为基于这类玻璃的光子器件的开发提供了有力的加工工具。

参考文献:

- [1] STOOKEY S D. Catalyzed crystallization of glass in theory and practice[J]. Ind Eng Chem, 1959, 51(7): 805–808.
- [2] ANDERSON V J, LEKKERKERKER H N W. Insights into phase transition kinetics from colloid science[J]. Nature, 2002, 416(6883): 811–815.
- [3] RUSSO J, TANAKA H. Nonclassical pathways of crystallization in colloidal systems[J]. MRS Bull, 2016, 41(5): 369–374.
- [4] WATANABE K, KAWASAKI T, TANAKA H. Structural origin of enhanced slow dynamics near a wall in glass-forming systems[J]. Nat Mater, 2011, 10(7): 512–520.
- [5] WEEKS E R, CROCKER J C, LEVITT A C, et al. Three-dimensional direct imaging of structural relaxation near the colloidal glass transition[J]. Science, 2000, 287(5453): 627–631.
- [6] GASSER U, WEEKS E R, SCHOFIELD A, et al. Real-space imaging of nucleation and growth in colloidal crystallization[J]. Science, 2001, 292(5515): 258–262.
- [7] SCIORTINO F, TARTAGLIA P. Glassy colloidal systems[J]. Adv Phys, 2005, 54(6/7): 471–524.
- [8] LIU X F, ZHOU J J, ZHOU S F, et al. Transparent glass-ceramics functionalized by dispersed crystals[J]. Prog Mater Sci, 2018, 97: 38–96.
- [9] FANG Z J, LI Y, ZHANG F T, et al. Enhanced sunlight excited 1- μm emission in Cr^{3+} - Yb^{3+} codoped transparent glass-ceramics containing $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ nanocrystals[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(4): 1105–1110.
- [10] REDA S M. Synthesis and optical properties of CdS quantum dots embedded in silica matrix thin films and their applications as luminescent solar concentrators[J]. Acta Mater, 2008, 56(2): 259–264.
- [11] ZHANG Q Y, HUANG X Y. Recent progress in quantum cutting phosphors[J]. Prog Mater Sci, 2010, 55(5): 353–427.
- [12] YE S, ZHU B, CHEN J X, et al. Infrared quantum cutting in Tb^{3+} , Yb^{3+} codoped transparent glass ceramics containing CaF_2 nanocrystals[J]. Appl Phys Lett, 2008, 92(14): 2429.
- [13] YE S, ZHU B, LUO J, et al. Enhanced cooperative quantum cutting in Tm^{3+} - Yb^{3+} codoped glass ceramics containing LaF_3 nanocrystals[J]. Opt Express, 2008, 16(12): 8989–8994.
- [14] CHEN D Q, WANG Y S, YU Y L, et al. Near-infrared quantum cutting in transparent nanostructured glass ceramics[J]. Opt Lett, 2008, 33(16): 1884–1886.
- [15] CHEN D Q, YU Y L, WANG Y S, et al. Cooperative energy transfer up-conversion and quantum cutting down-conversion in Yb^{3+} : TbF_3 nanocrystals embedded glass ceramics[J]. J Phys Chem C, 2009, 113(16): 6406–6410.
- [16] LIN H, CHEN D Q, YU Y L, et al. Near-infrared quantum cutting in $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped nanostructured glass ceramic[J]. Opt Lett, 2011, 36(6): 876–878.
- [17] FEDOROV P P, LUGININA A A, POPOV A I. Transparent oxyfluoride glass ceramics[J]. J Fluor Chem, 2015, 172: 22–50.
- [18] 李杨, 石俊俊, 郑迪, 等. 非线性表面等离激元: 进展与机遇[J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(20): 11–27.
- [18] LI Yang, SHI Junjun, ZHENG Di, et al. Laser Optoelectron Prog, 2019, 56(20): 11–27.
- [19] MING T, CHEN H J, JIANG R B, et al. Plasmon-controlled fluorescence: Beyond the intensity enhancement[J]. J Phys Chem Lett, 2012, 3(2): 191–202.
- [20] 徐娅, 边捷, 张伟华. 局域表面等离激元纳米光学传感器的原理与进展[J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(20): 202407.
- [20] XU Ya, BIAN Jie, ZHANG Weihua. Laser Optoelectron Prog, 2019, 56(20): 202407.
- [21] 郑迪, 李杨, 陈文, 等. 新型等离激元光学和过渡金属二硫化物复合体系[J]. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2019, 49(12): 44–67.
- [21] ZHENG Di, LI Yang, CHEN Wen, et al. Sci Sin Phys Mech Astron, 2019, 49(12): 44–67.
- [22] LUTHER J M, JAIN P K, EWERS T, et al. Localized surface plasmon resonances arising from free carriers in doped quantum dots[J]. Nat Mater, 2011, 10(5): 361–366.
- [23] NAIK G V, SHALAEV V M, BOLTASSEVA A. Alternative plasmonic materials: Beyond gold and silver[J]. Adv Mater, 2013, 25(24): 3264–3294.
- [24] COUGHLAN C, IBÁÑEZ M, DOBROZHAN O, et al. Compound copper chalcogenide nanocrystals[J]. Chem Rev, 2017, 117(9): 5865–6109.
- [25] AGRAWAL A, CHO S H, ZANDI O, et al. Localized surface plasmon resonance in semiconductor nanocrystals[J]. Chem Rev, 2018, 118: 3121–3207.

- [26] LINK S, EL-SAYED M A. Optical properties and ultrafast dynamics of metallic nanocrystals[J]. *Annu Rev Phys Chem*, 2003, 54: 331–366.
- [27] OBERMEIER J, SCHUMACHER T, LIPPITZ M. Nonlinear spectroscopy of plasmonic nanoparticles[J]. *Adv Phys X*, 2018, 3(1): 1454341.
- [28] LINIC S, CHAVEZ S, ELIAS R. Flow and extraction of energy and charge carriers in hybrid plasmonic nanostructures[J]. *Nat Mater*, 2021, 20(7): 916–924.
- [29] LINIC S, ASLAM U, BOERIGTER C, et al. Photochemical transformations on plasmonic metal nanoparticles[J]. *Nat Mater*, 2015, 14(6): 567–576.
- [30] QIU J R, JIANG X W, ZHU C S, et al. Manipulation of gold nanoparticles inside transparent materials[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(17): 2230–2234.
- [31] WANG Q Q, HAN J B, GONG H M, et al. Linear and nonlinear optical properties of Ag nanowire polarizing glass[J]. *Adv Funct Mater*, 2006, 16(18): 2405–2408.
- [32] TENG Y, QIAN B, JIANG N, et al. Light and heat driven precipitation of copper nanoparticles inside Cu^{2+} -doped borate glasses[J]. *Chem Phys Lett*, 2010, 485(1–3): 91–94.
- [33] TENG Y, ZHOU J J, LUO F F, et al. Controllable space selective precipitation of copper nanoparticles in borosilicate glasses using ultrafast laser irradiation[J]. *J Non Cryst Solids*, 2011, 357(11–13): 2380–2383.
- [34] PINCKNEY L. Transparent glass-ceramics based on ZnO crystals [J]. *Phys Chem Glass: Euro J Glass Sci Tech Part B*, 2006, 47(2): 127–130.
- [35] ALI M A, XIAN Y H, LIU X F, et al. Self-confined precipitation of ultrasmall plasmonic Cu_{2-x}Se particles in transparent solid medium[J]. *J Phys Chem C*, 2019, 123(14): 9394–9399.
- [36] BOUCETTA H, PODOR R, STIEVANO L, et al. Mechanism of RuO_2 crystallization in borosilicate glass: An original *in situ* ESEM approach[J]. *Inorg Chem*, 2012, 51(6): 3478–3489.
- [37] STALMASHONAK A, ABDOLVAND A, SEIFERT G. Metal-glass nanocomposite for optical storage of information[J]. *Appl Phys Lett*, 2011, 99(20): 201904.
- [38] TAKEDA Y, LU J, OKUBO N, et al. Optical properties of metal nanoparticles synthesized in insulators by negative ion implantation[J]. *Vacuum*, 2004, 74(3/4): 717–721.
- [39] NOGUEZ C. Optical properties of isolated and supported metal nanoparticles[J]. *Opt Mater*, 2005, 27(7): 1204–1211.
- [40] 成俊雯. 金属纳米颗粒在钽酸盐玻璃中的制备与三阶非线性光学特性研究[D]. 宁波: 宁波大学, 2014.
- CHENG J. Research on the fabrication of nanoparticles embedded bismuthate glass and third-order optical nonlinear characteristics[D]. Ningbo: Ningbo University, 2014.
- [41] JIMÉNEZ J A, SENDOVA M, LIU H M, et al. Supersaturation-driven optical tuning of Ag nanocomposite glasses for photonics: An *in situ* optical microspectroscopy study[J]. *Plasmonics*, 2011, 6(2): 399–405.
- [42] LI R, PANG C, LI Z Q, et al. Plasmonic nanoparticles in dielectrics synthesized by ion beams: Optical properties and photonic applications[J]. *Adv Opt Mater*, 2020, 8(9): 1902087.
- [43] WU Y, SHEN X, DAI S X, et al. Silver nanoparticles enhanced upconversion luminescence in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped bismuth-germanate glasses[J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115(50): 25040–25045.
- [44] QI J N, XU T F, WU Y, et al. Ag nanoparticles enhanced near-IR emission from Er^{3+} ions doped glasses[J]. *Opt Mater*, 2013, 35(12): 2502–2506.
- [45] KASSAB L R P, KUMADA D K, DA SILVA D M, et al. Enhanced infrared-to-visible frequency upconversion in $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ codoped $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ glasses with embedded silver nanoparticles[J]. *J Non Cryst Solids*, 2018, 498: 395–400.
- [46] SHAN Y, HU G H, GRILLI M L, et al. Measuring ultrathin metal coatings using SPR spectroscopic ellipsometry with a prism-dielectric-metal-liquid configuration[J]. *Opt Express*, 2019, 27(6): 7912–7921.
- [47] GUO T, CHEN Z, LI M H, et al. Film thickness measurement based on nonlinear phase analysis using a Linnik microscopic white-light spectral interferometer[J]. *Appl Opt*, 2018, 57(12): 2955–2961.
- [48] XIE Z Y, TANG Y, ZHOU Y, et al. Surface and thickness measurement of transparent thin-film layers utilizing modulation-based structured-illumination microscopy[J]. *Opt Express*, 2018, 26(3): 2944–2953.
- [49] SHAN Y, HU G H, GU L Y, et al. Measuring optical constants of ultrathin layers using surface-plasmon-resonance-based imaging ellipsometry[J]. *Appl Opt*, 2017, 56(28): 7898–7904.
- [50] LIU X F, QIU J R. Recent advances in energy transfer in bulk and nanoscale luminescent materials: From spectroscopy to applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2015, 44(23): 8714–8746.
- [51] YANG L, BECKER K, SMITH F M, et al. Size dependence of the third-order susceptibility of copper nanoclusters investigated by four-wave mixing[J]. *J Opt Soc Am B*, 1994, 11(3): 457–461.
- [52] SUN X L, JIA Y C, NIE H K, et al. Near-surface buried plasmonic nanoparticles in glass as novel nonlinear saturable absorbers for ultrafast lasers[J]. *Adv Opt Mater*, 2022, 10(1): 2101664.
- [53] ZONG C, XU M X, XU L J, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy for bioanalysis: Reliability and challenges[J]. *Chem Rev*, 2018, 118(10): 4946–4980.
- [54] FARAJ R, GOUTALAND F, OLLIER N, et al. Growth of gold nanoparticles in a glass matrix by continuous laser irradiation for efficient surface enhanced Raman scattering[J]. *Phys Status Solidi A*, 2019, 216(3): 1800548.

Research Progress and Applications of Glass Functionalized with Plasmonic Nanocrystals

WAN Zixuan¹, XU Jian², XIAO Weiqiang², LIU Xiaofeng¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. China Tobacco Zhejiang Industrial company of limited liability, Hangzhou 310024, China)

Extended Abstract

Because of properties such as wide band transparency, good chemical and thermal stability, low dispersion, high laser damage

threshold and easy processing, glass is the most widely used optical material. Introducing nanocrystals into glass is commonly used to enhance the optical and electrical properties of glass. Metals, oxides, non-oxides, and semiconductors can be dispersed in glass-ceramics, and these nanocrystals precipitated in glass can not only enhance the mechanical properties of the glass, but also provide properties that the glass substrate does not have.

When these nanocrystals are introduced into glass, the bright color of the glass will appear due to the localized surface plasmon resonance (LSPR) effect. This optical effect based on the particle size can be interpreted as: the free electrons of metals limited to subwavelength nanoparticles will have LSPR under certain frequency excitation. This effect will cause the electric field near the surface of the nanoparticles to increase by 3 to 6 orders of magnitude, thus greatly promoting the interaction between light and matter, and it shows the strong linear absorption in the resonance band. Its absorption cross-section is at least 2 orders of magnitude larger than that of quantum dots, organic dyes and various optically active ions.

Among the different compositions of nanocrystals, precious metal nanocrystals may be one of the earliest used by humankind. In most oxide glass systems (such as silicate glass systems), noble metals such as Au, Ag, and Pt are difficult to form stable chemical bonds with the glass network. After heat treatment, these metal elements are easy to precipitate in clusters or nanocrystals. At present, a variety of noble metal nanocrystalline doped glass systems have been widely studied. In addition, some other plasmon materials such as non-precious metals can also be precipitated from some specific compositions of glass. Except for noble metal, nanocrystals that can be precipitated from glass include oxide and non-oxide systems such as ZnO:Sb, Cu_{2-x}Se, RuO₂, etc.

At present, the most widely used methods to precipitate plasmon nanocrystals from glass are heat treatment, ion implantation and femtosecond laser induced precipitation. Heat treatment is a common method for precipitating nanocrystals into the glass. The advantage of the heat treatment method is that it's easy to operate. The disadvantage is that even after the same heat treatment process, the precipitation state of the nanocrystals cannot be guaranteed to be completely consistent, and it is difficult to fine-tune the size, distribution and shape of the nanocrystals. The ion implantation method is to accelerate the target doped ions into a high speed ion beam by a strong electric field and drive it into the glass matrix. Then the injected ion is crystallized by heat treatment. The advantage of ion implantation is that any kind of ion can be injected into the glass theoretically. The shape, size and structure of the nanoparticles can be controlled by adjusting the implantation parameters. The disadvantage of ion implantation is that the equipment is expensive and nanocrystals can only be precipitated on the glass surface, and the size and depth distribution of nanocrystals is not well controlled. The femtosecond laser irradiation method uses femtosecond laser with short action time and high spatial freedom to control the size and spatial distribution of nanocrystals in glass. The nanoparticles can dissolve again through femtosecond laser.

It is generally believed that glass does not have the second-order nonlinear polarization effect and the third-order nonlinear response of glass is relatively weak since it's isotropic. We can involve nanocrystals with LSPR effect into glass to enhance its nonlinear polarization performance. Due to its strong resonance absorption in the LSPR band and the nonlinear response here also appears the extreme value, the plasmon nanoparticles participated glass has a wide application prospect not only in the frontier fields such as optical grating, optical storage, sensing and detection, but also in the nonlinear fields such as ultrafast optical switching, optical modulation and pulse laser.

Summary and prospects The optical properties and preparation methods of various kinds of plasmon nanocrystalline glasses containing precious metals and non-precious metals are briefly introduced in this paper. Due to the LSPR effect of plasmon materials, glass containing plasmon nanocrystals exhibit huge resonance absorption and strong nonlinear response in the resonance band, which makes them widely used in ultrafast photonics and nonlinear optics fields. However, the strong resonance absorption of plasmon also means huge linear absorption loss, which limits its application in, for example, the nonlinear optical switching. In addition, in the glass matrix, the growth of plasmon nanocrystals is limited. It's very difficult to control their geometric structure and composition, which makes their optical properties difficult to control. The emergence of ultrafast laser processing technology provides a new means for the spatially selective precipitation of plasmon nanocrystals, which also serves as a powerful processing tool for developing photonic devices based on this kind of glass.

Keywords glass-ceramics; plasmon; nonlinear optics