



纳米颗粒的短脉冲激光烧蚀制备及其非线性光学应用

周 锐^{1*}, 李峰平^{2†}

¹厦门大学航空航天学院, 福建 厦门 361005;

²温州大学机电工程学院, 浙江 温州 325035

摘要: 本文主要介绍了纳米颗粒的短脉冲激光制备及其在非线性光学领域的应用。短脉冲激光制备纳米颗粒具有纯度高、操作简单和适用性广等优点, 所制备的非线性纳米颗粒尺寸分布均匀, 粒度小且可调控, 在非线性光学材料中有着独特的地位。为了更深入地对此进行研究, 本文介绍了纳米颗粒的光学非线性和激光的特点和原理。在此基础上, 通过阐述短脉冲激光与物质相互作用的机理, 说明了激光制备纳米颗粒所具有的优点, 详细分析了制备条件对合成纳米颗粒的影响, 并结合激光制备不同的纳米颗粒, 介绍当前激光制备各类纳米颗粒的研究现状。激光制备纳米颗粒是一种操作简便、适用性广, 且对环境友好的方法。

关键词: 光学; 脉冲激光; 纳米颗粒; 光学非线性

中图分类号: TB383

文献标志码: A

Synthesis of nanoparticles by short pulsed laser ablation and its applications in nonlinear optics

Rui Zhou^{1*} and Fengping Li^{2†}

¹School of Aerospace Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China; ²College of Mechanical and Electrical Engineering, Wenzhou University, Wenzhou 325035, China

Abstract: This paper mainly introduces the fabrication of nanoparticles by short pulsed laser ablation and its applications in the field of non-linear optics. With the characteristics of high purity, simple operation and wide applicability, the non-linear nanoparticles synthesized by short pulsed laser ablation show controllable size and size distribution, which has a unique role in non-linear optical materials. In order to further summarize this research area, this paper first introduces the optical non-linearity of the nanoparticles and the working principles of the pulsed lasers. The mechanism of interaction between pulsed laser and material is described, followed by analyzing the advantages of as-synthesized nanoparticles. The effects of processing parameters are also reviewed in detail. The current research status of various laser ablated nanoparticles is established for preparing different nanoparticles by pulsed laser ablation. Synthesis of nanoparticles by pulsed laser ablation is significantly considered as an environmental-friendly and versatile method.

Keywords: optics; pulsed laser; nanoparticles; nonlinear optics

DOI: 10.3969/j.issn.1003-501X.2017.02.005

Citation: *Opto-Elec Eng*, 2017, 44(2): 172-184

收稿日期: 2016-11-04; 收到修改稿日期: 2017-01-14

† 同等贡献作者

*E-mail: rzhou2@xmu.edu.cn

1 引言

激光是 21 世纪对社会进步和人类文明影响最为深远的重大成果之一,已经在国防、能源、医疗器械、航空航天等领域获得了广泛的应用,是一个前沿综合交叉的学科领域,涉及到了光学、物理、化学和材料等学科。与其他加工方式相比,激光加工具有非接触、加工质量好、材料利用率高、灵活方便和热影响区小等优势。因此,激光极具应用前景,特别是在微纳米尺度的新材料制备方面,越来越多地受到了科研人员的重视,在国内外引起了广泛的关注。

纳米颗粒具有非线性光学性能,被广泛地应用于高速数据处理系统、高功率激光器、光限幅设备等诸多方面^[1-3]。如何制备出符合要求的纳米颗粒,增强其非线性光学性能是一个重要的研究方向。在实际研究中,传统的制备技术具有一定的局限性,例如溶胶-凝胶胶体化学法^[4]、气相分解法^[5]和化学还原法^[6],这些方法往往操作复杂、适用性差,且颗粒纯度有待提升^[7]。相比之下,利用脉冲激光制备纳米颗粒不仅步骤简单,适用于几乎所有的材料,而且所制备出的颗粒纯度也优于传统方法^[8]。本文在简单地描述纳米颗粒的非线性光学与激光原理的基础上,综述了短脉冲激光制备纳米颗粒在理论和实验方面的研究现状,以及利用激光制备的不同种类的纳米颗粒的性能和非线性光学的应用,并介绍了该领域所面临的挑战与前景。

2 纳米颗粒的非线性光学与激光原理

2.1 非线性光学的物理机制和效应

非线性光学也称强光光学,研究的是强激光辐射与物质相互作用的过程中所产生的各种新的光学现象。人们研究这些现象产生的原因和规律,并将其应用于各种科学技术中。

众所周知,在激光出现之前,一些描述光学现象的公式常表现出数学上的线性特点。例如,为了解释一些光学色散或散射等现象时,会引进一个重要的物理量——介质的电极化强度 P ,假定 P 与入射光电场的强度 E 是简单的线性关系:

$$P = \epsilon_0 \chi E, \quad (1)$$

其中: ϵ_0 是真空中介电常数, χ 为电极化率。然而,在 1960 年第一台激光器出现后不到一年的时间里,这些公式已经无法解释一系列新的光学现象,例如二阶

谐波、三阶谐波等。为此,人们将以前有关电极化效应的理论从根本上加以改造,假设介质在激光作用下的电极化强度不再与入射光电场的场强成线性关系,而是幂级数关系,即:

$$P = \epsilon_0 [\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E E + \chi^{(3)} E E E + \dots], \quad (2)$$

其中: $\chi^{(1)}$ 、 $\chi^{(2)}$ 和 $\chi^{(3)}$ 分别为介质的一阶(线性)、二阶(非线性)和三阶(非线性)电极化率。这样,从有关非线性极化效应的观点出发,即可解释自聚焦、自相位调制和非线性干涉等效应。

非线性光学效应来自分子和材料的非线性极化,因此,了解物质产生非线性极化的物理机制显得尤为重要,非线性极化产生机理主要有以下几种:

- 1) 电子云畸变: 指在光场之中,原子外层的电子云偏离非微扰状态的微小畸变,响应时间为 0.1 ~ 1 fs;
- 2) 感应声学运动: 指在光场中,物质内部会通过电致伸缩机制产生宏观声学振动,从而对非线性极化产生一定的影响;
- 3) 核运动: 指在光场中,原子核会发生振动、扭曲或者键角变化等相对运动,这种运动会对电偶极矩产生一定的影响;
- 4) 再取向: 主要指液体介质中的各向异性分子在光场中,重新进行规则再取向运动,也就是光克尔效应,这种效应会改变非线性电极化。

此外,光限幅方面有关的光学非线性效应及其原理包括:

- 1) 反饱和吸收效应: 指随着光强的增加,吸收系数增大或透射率减小的效应。反饱和吸收主要由激发态能级间的跃迁伴随的非线性吸收引起,在非共振条件下,基态吸收比较弱,才能显示出激发态的非线性吸收;
- 2) 自聚(散)焦: 是入射光束在介质中的截面积会逐渐缩小(扩大)的效应。当入射光束的光强横向分布不均匀时,如中间强而边缘弱,会导致光束中间和边缘所引起的折射率变化的不同,使得介质产生正(负)透镜的作用,令光束自聚(散)焦;
- 3) 双光子吸收: 在频率为 ω_1 和 ω_2 的两束光通过介质时,如果 $\omega_1 + \omega_2$ 与介质的某个跃迁频率接近,由于介质会同时吸收两个光子,就会导致两束光同时减弱,这种现象即为双光子现象。对于双光子吸收,可以理解为两个实能级间存在一个虚能级,电子先跃迁到虚能级,并在极短的时间能再次吸收光子跃迁到高能级。

相比于宏观体相材料,纳米颗粒具有许多不同的非线性光学特性。纳米颗粒由于自身的特点,其非线性变化可以分为两个部分:一是由光激发所产生的电子空穴对导致的快速非线性部分;二是受陷阱作用的载流子产生的慢速非线性部分。由于能带结构的变化,纳米颗粒中载流子的跃迁、迁移以及复合的过程都会显示出与体相材料所不同的特点,因此具有不同的非线性光学效应。

2.2 短脉冲激光原理与特点

激光被称为“最快的刀”、“最准的尺”和“最亮的光”,是20世纪以来,继原子能、计算机、半导体之后,人类的又一重大发明。

1917年爱因斯坦在普朗克用辐射量子化假设成功地解释了黑体辐射分布规律,以及波尔提出原子中的电子运动状态量子化假设的基础上,从光量子的概念出发,重新推导了黑体辐射的普朗克公式,并提出了一套全新的理论。这一理论指出除自发辐射外,处于高能级上的粒子还可以通过受激辐射的方式跃迁到较低能级。当高能级上的电子受到一定数量光子的激发,会从高能级跃迁到低能级上,并辐射出与外来光子性质相同、数量更多的光子。利用这种现象,初始光信号可以被不断放大,这个被放大的光就是激光。当通过调Q、锁模和压缩等技术将激光脉冲时间缩减到一定程度时,就可以产生超快激光。

连续激光和长脉冲激光具有高单色性、高方向性、高强度和高相干性等优异的特性。超快激光不仅具有连续激光和长脉冲激光的大部分优异特性,还有峰值功率极高、脉宽超窄和重复频率超高等特性,使其在超快化学动力学、微结构材料学、信息光子学和生命科学等领域均有重要的应用。

3 激光制造纳米颗粒研究现状

由于量子尺寸效应和介电限域效应等因素,纳米颗粒展现出体相材料所没有的新奇的物理和化学特性,特别是非线性光学特性,具有重大的应用价值和深远的科学意义。因此,如何制备符合要求的纳米颗粒对于研究颗粒的非线性光学特性及其应用具有深远的意义。研究重点主要集中在激光与物质相互作用的过程;短脉冲激光制备纳米颗粒的优点以及制备参数和方式对纳米颗粒的影响,这对于研究纳米颗粒的制备和改性纳米颗粒的非线性光学特性具有重要意义。

3.1 短脉冲激光与物质相互作用的物理机理

物质对激光的吸收是激光与物质相互作用的物理基础。由于物质的折射率一般大于空气的折射率,所以当激光聚焦在物质表面时,一部分光会反射,剩下的则进入材料,转换成能量并以指数的方式递减。

短脉冲激光与物质作用会引起两种复杂的过程,分别是光化学和光热过程。光化学过程是通过光化学反应打断材料中的化学键,从而达到改性物质的目的,主要应用于光刻等技术中。光热过程更为广泛,也更为复杂,其过程大致是先由物质中的电子吸收光子,延迟一段时间后,电子再把能量传递给晶格。通过电子和晶格的热传递,晶格获得能量,如果能量较高,可使物质升温熔化甚至气化,从而产生微纳材料和具有微纳结构的物质表面,达到微纳加工的目的。具体划分,大致分为以下几个过程^[9]:

第一个过程:电子吸收光子后,在极短的时间内达到准热平衡状态。物质吸收的激光能量全部被束缚于电子系统中,电子的温度要比周围的晶格高得多。

第二个过程:电子能量的弛豫过程。处于准热平衡态的自由电子主要通过辐射受限纵向光学波声子(LO声子)向晶格传递能量。

第三个过程:声子动力学过程。主要有声子-声子弛豫,LO声子耦合声学声子辐射,最终声子按照玻色-爱因斯坦分布规律在布里渊区重新分布。此时,被吸收能量分布接近热平衡状态。

第四个过程:能量通过电子漂移和晶格-晶格耦合向周围扩散,扩散的时间取决于物质的热扩散特征长度和热扩散系数,大致为 10^{-11} s量级。

3.2 激光制备纳米颗粒的优点

纳米颗粒的形状和大小取决于纳米颗粒的制备方法,制备工艺和控制方法直接影响了纳米颗粒的微观结构和性能。所以,研究人员一直致力于开发可控化的纳米颗粒制备方法,这是一个重要的研究方向。

自从1984年德国萨尔兰大学的Gleiter教授^[10]首次采用金属蒸发凝聚原位冷压成型法制备纳米晶体以来,越来越多的研究人员提出新的方法合成纳米颗粒,主要有以下几种:

1) 化学法和物理法:化学法是采用化学合成的方法制备纳米颗粒,例如沉淀法^[11]、水热法^[12]和溶胶-凝胶法^[4]。这类方法基本在溶液环境中进行,所以也叫化学液相法。此外,还有化学气相法,如化学气相沉积法^[13]等。化学法虽然合成的颗粒可以大量生产,

但是操作繁杂,容易混进杂质,导致产物不纯^[14-15]。物理法是最早采用的纳米材料制备方法,有球磨法^[16]、电弧法^[17]和惰性气体蒸发法^[18]等。用物理法制备纳米颗粒的缺点是产量低,且成本较高^[19];

2) 激光法^[20]:激光法是利用激光与物质的相互作用来制备纳米颗粒。自激光器问世以来,由于激光本身优越的特性,吸引了许多研究人员的注意。激光法的优点在于^[8]:设置简单,操作步骤少,而且反应器壁是冷的;与环境的温度梯度大,可以实现材料的骤冷骤热;激光器与反应室分离,因而产物对激光无污染;几乎适用于所有的材料。因而,用激光法所制备的纳米颗粒相比于其他方法所制备的颗粒也会有明显的优势,例如:步骤简单,不添加化学物质,所制备的颗粒具有很高的纯度;颗粒尺寸小,尺寸分布较为均匀,符合高斯分布,这是因为激光的能量分布往往符合高斯分布;可以容易地通过改变激光加工参数控制颗粒尺寸;

3) 超快激光法^[8]:激光法的一种,其设置和操作流程基本相同。但是,由于超快激光超快、超强等特性,与一般的短脉冲激光相比,超快激光与物质的相互作用发生了本质的变化。因此,使用超快激光制备纳米颗粒不仅具有短脉冲激光所具有的优点,还有其他的优点,例如,由于脉冲超短,在材料溅射之前激光就已停止,避免超快激光和喷射出的材料发生反应。另外,超快脉冲会加热材料却不改变材料的密度,相对于其他激光,在材料发生显著的热效应前,激光能量吸收就已经结束,因此对设定的激光能量密度,材料可以被加热到更高的温度和压强。

3.3 激光制备纳米颗粒参数的研究

一般情况下,用激光制备纳米颗粒主要受以下三个因素的影响^[21]:激光脉冲参数(强度、脉冲长度、入射角和扫描速度等)、烧蚀材料的性能(吸收系数、化学性质、熔化、蒸发和结晶温度)和介质环境(真空、空气和水等)。

通过调节这些参数可以达到控制纳米颗粒性能的作用。例如,如果要降低颗粒的大小,有以下几种方式:1) 改变溶液成分。Prochazka^[22]等人在溶液中加入氯化物,使得激光制备的纳米银颗粒平均直径减小(小于 11 nm)。Chang^[23]等用激光烧蚀法在 NaCl 溶液中制造银纳米颗粒,发现 NaCl 不仅促进了银纳米颗粒的合成,还减小了颗粒的尺寸,防止大颗粒的形成。此外,Chen 等在制备碳纳米颗粒时,通过在溶液中加入

四氢呋喃,成功地使碳纳米颗粒的平均直径从 15 nm 降低到 6 nm 左右^[24];2) 辐照尺寸较大的颗粒。如果制备的颗粒较大,用激光继续辐照在已经烧蚀出来的较大的颗粒上,会将这些颗粒打碎,制备出更小的颗粒。Henglein^[25-26]等人用激光辐照微米颗粒的悬浮液,在溶液中制备出了的纳米颗粒,颗粒的尺寸分布约为 5~15 nm,尺寸大大低于原来的纳米颗粒;3) 改变波长,通过降低波长可以减小颗粒的平均直径。Tsuji^[27-29]等人分别用 355 nm、532 nm 和 1064 nm 波长的激光在水中制备铜和银纳米颗粒,在透射电镜下观察发现,这些颗粒的大小随着波长的降低从 29 nm 减小到 12 nm;4) 改变脉冲重叠率和能量密度也可以控制颗粒大小^[21],颗粒大小随能量密度的降低而减小;增加脉冲重叠率,会使后续的激光照射在前面的激光所制造出的颗粒和气泡上,从而发生散射,降低能量密度,也可达到减小颗粒直径的目的。Barcikowski^[30]等人就研究了加工速度和能量密度等对烧蚀材料和所生成的纳米颗粒的大小的影响,他们用飞秒激光制备了不同的纳米颗粒(Ti、Ag、Au、Co 等),发现降低速度和能量密度可以减小颗粒的尺寸。但需要注意的是,如果激光能量密度太低,无法制备出纳米颗粒;5) 降低水层厚度。Du 等在激光制备金和银纳米颗粒的过程中发现利用相同参数的激光烧蚀金和银靶材,所制备的颗粒大小相差甚远^[2]。金纳米颗粒尺寸范围是 5~30 nm,而银纳米颗粒尺寸范围是 20~200 nm,一方面是由于不同材料的性质不同,另一方面则是因为靶材厚度不同,造成水层厚度不同。金的水层为 1 mm,而银为 5 mm。薄的水层不仅会使等离子体的压力和温度上升,且水的流动性变差,导致颗粒会更容易留在光路中,吸收更多的能量,从而降低颗粒尺寸。

制备颗粒有时候对颗粒产量也会有所要求,可以通过以下几种方式提高产量:

1) 降低烧蚀溶液中水层的厚度。Sajti^[31]等人研究了水层厚度对颗粒产量的影响,他们用 18.5 W 的 Nd:YLF 纳秒激光制备 Al₂O₃ 纳米颗粒,发现水层的厚度从 8 mm 减小到 2.5 mm 时,所制备的 Al₂O₃ 纳米颗粒的产量明显提高了 350%,可见水层的厚度对颗粒产量有显著的影响;

2) 提高脉冲能量。Sajti^[31]等人的研究表明颗粒产量几乎与脉冲能量成线性关系,在一定的脉冲能量下,脉冲能量越大,产量越高;

3) 降低脉冲重叠率^[21]。降低脉冲重叠率可以避免

后续的脉冲激光照射在已经被烧蚀出的颗粒、气泡和蒸汽羽上,发生散射,从而提高效率;

4) 使用连续激光。曼切斯特大学的 Khan^[32-33]等人和 Abdolvand^[34]等人使用连续激光制备 TiO₂、NiO 和 γ -Al₂O₃, 结果显示这种方法有较高的颗粒产量;

5) 在真空或气体环境中制备颗粒。总体上,在真空或气体中制备颗粒的产量要远高于在液体环境中制备^[35]。Barcikowski^[30]等人研究发现,用飞秒激光制备颗粒,在气体环境下制备颗粒的产量 10 倍于液体介质中制备的颗粒产量。

另外,纳米颗粒的成分和形状也可以得到控制。例如,为制备 Ag/TiO₂ 混合纳米颗粒^[36],在去离子水中,先后用激光烧蚀 Ti 和 Ag 片,可制备出所需要的颗粒。Link^[37]等人在研究飞秒激光与物质的相互作用时发现,颗粒的形状相当依赖于激光脉冲的能量和宽度,所制备的纳米颗粒形状很不规则,这与纳秒激光制备的颗粒基本都是球形有所不同。

3.4 激光制备纳米颗粒方式的研究

激光制备纳米颗粒的方式多种多样,主要有以下几种:

1) 激光气相烧蚀法^[38]: 激光气相烧蚀法是一种简单、安全且快速的方法。将靶材放在真空或其他的气体环境中,靶材可以是半导体、金属或者聚合物等材料,正对面放置一块基板用于收集颗粒。当激光照射在靶材表面后,会相互作用并产生大量的颗粒。这些颗粒依靠和靶材的相互作用产生的反冲力,溅射在基板上,从而被收集到。值得一提的是,颗粒在飞行的过程中,由于受到重力的作用,不同质量的颗粒飞行距离必然有所不同。利用这个特点,厦门大学航空航天学院激光应用研究团队研究改进了原来的制备装置,研究了一种新的方法来收集不同尺寸的纳米颗粒。如图 1(a)所示,将基板水平放置,基板上有离靶材距离不同的孔,这些孔下面放置充满液体的纳米颗粒收集器。这样,不同大小的纳米颗粒就可以被轻易地分离并收集到,而不需要进行后期的筛选。

目前,激光气相烧蚀法已经被很多研究人员所应用。Sylvie^[39-40]等人用 100 fs 的蓝宝石激光,在真空环境中制备了金和铜纳米颗粒。Amoruso^[41]等人用飞秒激光在真空中制备了硅纳米颗粒。利用这种方法,Lam 等在高纯氮气中制备了 Ga₂O₃ 纳米颗粒^[42],并研究了不同的腔体的压力对颗粒大小、形状和表面形貌的影响。

2) 激光液相烧蚀法^[43]: 激光液相烧蚀法也是一种高效、清洁、方便、灵活的方法^[44]。如图 1(b)所示,只需将靶材放在液体中,然后用激光照射靶材,必要时可以利用旋转器使靶材不停旋转,保证激光一直照射在新的区域。这样,可轻易获得相应的纳米颗粒溶液。颗粒的成分、大小、形状和溶液浓度可以通过改变激光参数、液体种类和水层厚度等控制。这是一种非常具有前景的制备方法,受到很多研究人员的青睐。

Zhao 等人利用蓝宝石飞秒激光照射氯金酸溶液,制备了金纳米颗粒^[45-46]。在水和乙醇的混合溶液中获得尺寸在 20 nm 以下的金纳米颗粒。Kabashin^[47]等人在含有 α -环糊精、 β -环糊精和 γ -环糊精的水溶液中,通过改变环糊精的浓度和激光参数得到了不同大小和粒径分布的金纳米颗粒。新加坡国立大学洪明辉教授课题组也多次使用这种方法^[1-2, 24, 48-49],制备了硅、碳、金、银、二氧化钛等多种纳米颗粒,并研究其光学非线性、光催化、表面等离子体共振等性质。图 2 所示为该课题组用激光液相烧蚀法制备的金和银纳米颗粒及其颗粒分布图。

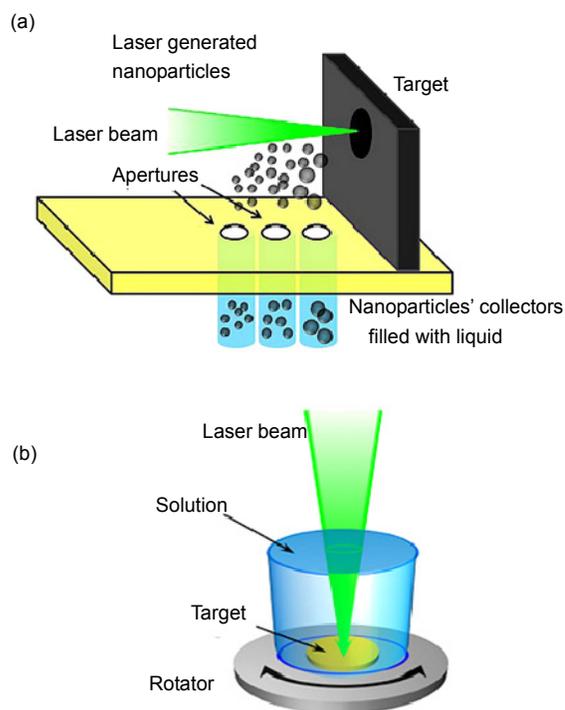


图 1 (a) 激光气相烧蚀法的装置. (b) 典型的激光液相烧蚀法的装置.

Fig. 1 (a) Experimental setup for laser generation of nanoparticles in air. (b) Typical experimental setup for laser ablation of solid targets in liquid environments.

3) 其他方法: 除此之外, 还有其他形形色色的方法制备纳米颗粒。如图 3 所示, 新加坡国立大学光科学与工程中心和厦门大学航空航天学院激光应用中心利用激光斜照射硅片可制备出硅纳米颗粒^[50], 并在硅表面形成四个不同的区域, 用于表面增强拉曼散射。从图 4 中可以看出, 伴随入射激光角度的改变, 不同区域的硅颗粒的尺寸和分布等就会出现明显的变化。因此, 这种方法不仅不需要外加颗粒收集器, 简化了

制备系统, 而且只需改变单一参数就可以控制颗粒的尺寸和分布, 是一种灵活有效的制备纳米颗粒的方式。

此外, 还有一些其他不同的制备方法。例如, Zeng^[51]等人用飞秒激光烧蚀含有 TiO_2 的 AgNO_3 溶液, 获得了银纳米颗粒; Fan^[52]等人用激光照射溶有氯化钡的乙醇溶液, 制备了钡纳米颗粒; Wang^[53]等人用 248 nm 的准分子激光烧蚀银纳米薄膜, 在硅片上制备出了银纳米颗粒, 薄膜越薄, 制备的颗粒尺寸越小。

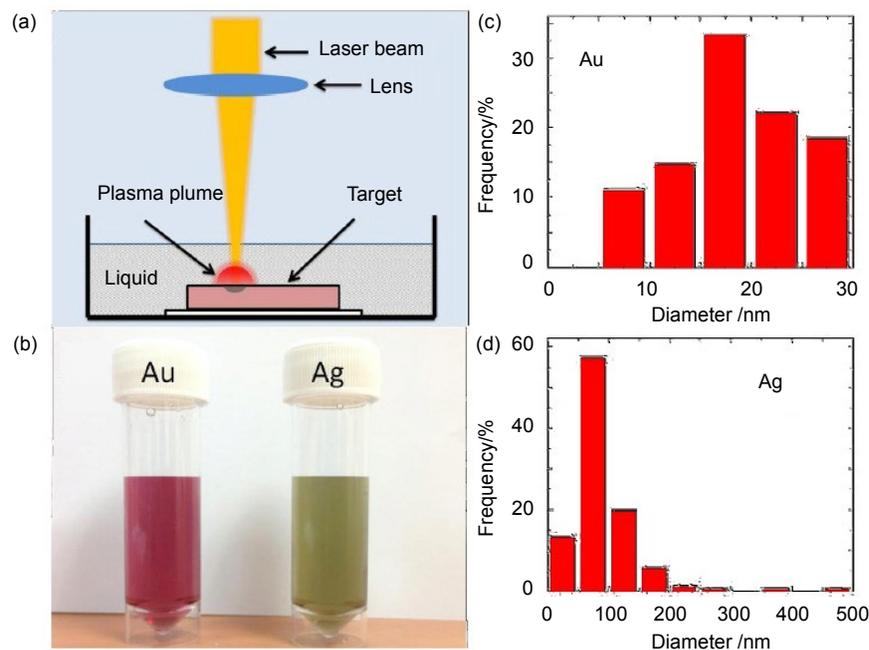


图 2 (a) 激光液相烧蚀法示意图. (b) 激光制备的金和银纳米颗粒. (c), (d) 从 SEM 图像中估计的金(c)和银(d)纳米颗粒的粒径分布^[2].

Fig. 2 (a) Schematic of the LAL experimental setup. (b) Photograph of laser-generated gold and silver nanoparticle dispersions. (c), (d) size distributions of (c) gold and (d) silver nanoparticles estimated from SEM images^[2].

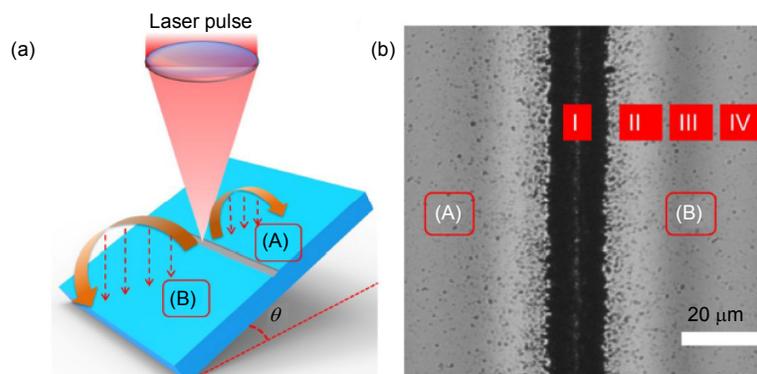


图 3 (a) 激光制备纳米颗粒示意图. (b) 单线烧蚀硅表面的显微图像^[50].

Fig. 3 (a) Schematic diagram of angular pulsed laser fabricating nanoparticles. (b) Microscope image of a single line ablated on Si surface^[50].

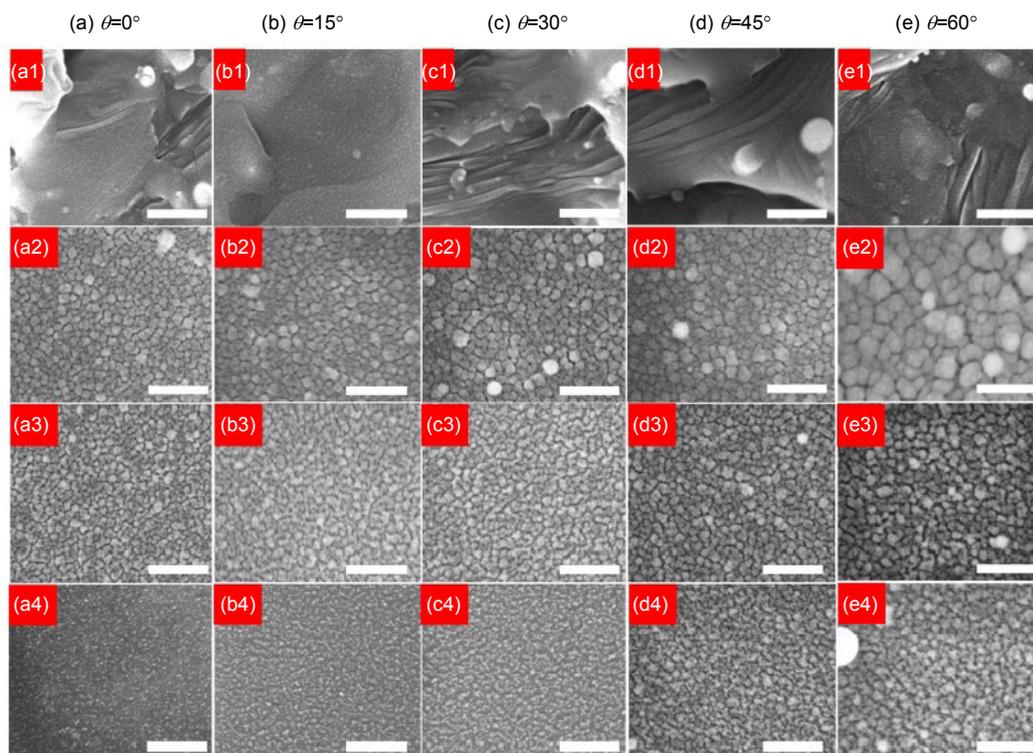


图4 不同区域的激光制备的硅纳米颗粒扫描电镜图, 激光入射角分别为 0° , 15° , 30° , 45° 和 60° , 所有的标尺均为 500 nm ^[50].

Fig. 4 SEM images of laser created Si nanoparticles in different regions at incident laser angles of 0° , 15° , 30° , 45° and 60° , respectively. All the scale bar dimensions are 500 nm ^[50].

4 不同种类的纳米颗粒的非线性光学性能研究

4.1 金属纳米颗粒

金属纳米颗粒, 尤其是金和银, 具有显著的非线性光学性质和超短的响应时间。它们的光学性质已经受到了广泛的研究。

Muller^[3]等人用激光烧蚀溶液中的银薄膜, 制备了银纳米颗粒, 研究在 532 nm 和 1064 nm 的纳秒激光作用下, 不同大小和形状的银颗粒的非线性透射和米氏散射性能。他们发现在 532 nm 的激光下, 颗粒的大小和形状强烈影响着光致散射。通过非线性透射测量, 证明了最小的银颗粒(半径 60 nm)有着最高的消光性能。而对于 1064 nm 的激光, 非线性透射率的数据是非常接近的, 没有太大的变化。通过基于米氏散射函数计算的理论模型表明, 实验结果非常符合计算结果。Ganeev^[54]等人同样对银纳米颗粒的非线性光学进行了研究。他们用激光液相烧蚀法, 在不同的溶液(乙二醇、水和乙醇)中制备出银纳米颗粒, 然后用 Z 扫描技术研究颗粒在不同波长、脉冲持续时间和频率的激光作用

下的非线性光学。研究表明, 在高脉冲重复频率和纳秒脉冲下, 会出现缓慢的热诱导自聚焦现象; 在短脉冲情况下, 银颗粒溶液会出现自聚焦、双光子吸收和饱和吸收等现象。

除了银之外, 金纳米颗粒也是一大研究热点。Gao^[55]等人通过使用 532 nm 的纳秒激光, 研究不同半径(15 nm 、 25 nm 、 50 nm 和 70 nm)的金纳米颗粒的光限幅性能。非线性透射率测量表明, 金颗粒光限幅的性能和大小相关, 但是不随颗粒大小的减小而增强, 光限幅性能最佳的尺寸是 25 nm 而不是 15 nm 。这与 Muller 等人的研究有所差异, 原因可能在于两者研究的颗粒的尺寸范围和种类不同。Gao 等人假设只有颗粒的表层会对激光产生反应。如图 5 所示, d 为表面层厚度, R 为颗粒半径。当颗粒半径小于或等于表面层厚度时, 整个颗粒都是表面层, 都在吸收光的能量, 然后将能量转移到周围的溶剂中, 并导致气泡产生。这时, 尺寸越大, 颗粒的非线性散射越强, 光限幅性能越好。当颗粒半径大于表面层厚度时, 只有外层的颗粒才吸收光的能量, 然后将能量转移到颗粒内部, 因此转移到周围介质的能量减少了, 产生的气泡也少

了, 最终使得颗粒光限幅能力下降。因此, 只有当颗粒的半径等于表面层厚度时, 其非线性光学性能才最好, 对于金纳米颗粒而言, 表面层厚度为 15 nm。

洪明辉教授课题组^[2]和一些其他研究小组^[56-57]也分别用超瑞利散射光谱、Z 扫描等技术对金纳米颗粒进行了测量, 证明金颗粒具有较好的非线性行为。此外, 洪明辉教授课题组还将金和银纳米颗粒与其他材料进行了复合杂化, 例如二氧化硅微粒, 并研究了混合系统的光学非线性^[2]。如图 6 所示, 金和银纳米颗粒的光限幅阈值分别为 6.2 J/cm^2 和 5.4 J/cm^2 , 加入硅微粒后各下降了 4.6 J/cm^2 和 2 J/cm^2 。同时, 透光率也明显降低了。这说明通过掺杂后, 混合系统的光学非线性在原有的基础上有了显著的提升。

4.2 金属氧化物纳米颗粒

金属氧化物纳米颗粒也是一种相当热门的非线性光学材料。

作为金属氧化物的一种, TiO_2 不仅具有良好的光催化性能, 其非线性光学性能也受到不少研究者的关注。Zhou^[58]等人将 TiO_2 纳米颗粒分散在 SiO_2 中, 并测量了样品的吸收光谱和三阶非线性极化率。简并四波混频法测量显示, 三阶非线性极化率为 $4.1 \times 10^{-11} \text{ esu}$ 。Wang^[59]等人把 TiO_2 纳米颗粒分散在聚苯乙烯-马来酸酐(PSMA)中, 并用 Z 扫描技术研究了样品在非共振区的非线性吸收现象。结果显示, 未掺有 TiO_2 的溶液只有线性吸收, 而掺有 TiO_2 纳米颗粒的溶液则出现了双光子吸收等非线性光学效应, 且非线性程度

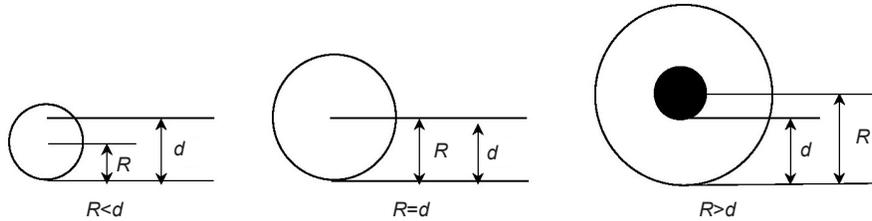


图 5 不同尺寸的金纳米颗粒的吸收区域^[55]。

Fig. 5 Absorption regions in Au nanoparticles with different sizes^[55].

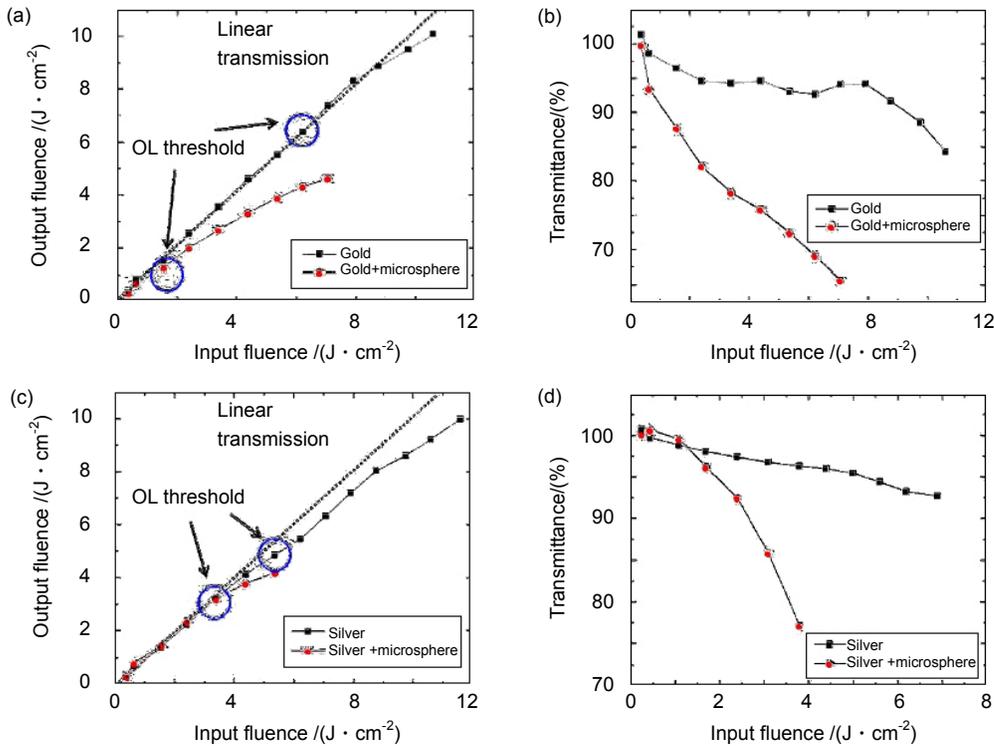


图 6 金和金/硅纳米颗粒(a),(b)以及银和银/二氧化硅纳米颗粒(c),(d)的光限幅响应与归一化透射曲线^[2]。

Fig. 6 Optical limiting (OL) response and normalized transmittance curves of (a),(b) gold nanoparticles and gold/silica nanocomposites and (c),(d) silver nanoparticles and silver/silica nanocomposites^[2].

随颗粒浓度的增加而增强。Elim^[60]等人同样也对 TiO₂ 进行研究。他们将 TiO₂ 复合在 PMMA 薄膜中,在 250 fs, 780 nm 的激光下观察到了非线性光学现象和 1.5 ps 的非线性响应时间。他们认为,非线性的光学效应是由纳米颗粒的双光子激发引起的。

Litty^[61]等人则研究了 6~18 nm 的 ZnO 纳米颗粒的三阶非线性。实验结果表明,三阶非线性极化率和颗粒尺寸的平方成线性关系,尺寸越大,三阶极化率越高,其光限幅能力也越强。另外,他们观察到颗粒的非线性光学性能远高于本体的性能。Zhang^[62]等人则利用单光束 Z 扫描技术研究了 ZnO 的束缚电子和自由载流子光学非线性以及双光子激发的载流子弛豫。在 25 ps 的激光下, ZnO 的双光子吸收系数、束缚电子的非线性折射率和折射率的变化分别为 4.2 ± 0.9 cm/GW, $-(0.9 \pm 0.3) \times 10^{-14}$ cm²/W 和 $-(1.1 \pm 0.3) \times 10^{-21}$ cm³, 这些现象是由双光子吸收产生的电子空穴对引起的。

4.3 碳基纳米颗粒

碳基材料的非线性光学效应主要来自于离域大 π 键,由于其电子在分子内容易迁移而不受晶格振动影响,因此非线性光学效应不仅比无机物强,而且响应速度也快很多。

洪明辉教授课题组^[63]对碳纳米颗粒进行了研究。在四氢呋喃中烧蚀碳靶材制备碳纳米颗粒,并用 7 ns 的激光研究其光学非线性性能。通过激光的时间分辨分析发现,随着激光的变化,出现了三个阶段的光限幅效应:没有明显的脉冲峰值偏移,轻微的脉冲峰值偏移和大脉冲峰值偏移。脉冲变化是由纳米气泡的产生所导致的。简单的计算表明,当激光的功率密度达到限幅阈值时,样品可以达到很高的温度。此外,仿真结果显示,光限幅效应会由近场光增强效应初始化。这两个结果都有力地支持了提出的纳米气泡模型。还制备了 20~30 nm 的碳颗粒与 C₆₀ 进行比较光限幅的性能^[64]。C₆₀ 由于其良好的光限幅性能,一般被作为光限幅研究的基准。研究中发现,对于线性透明度为 80% 的溶液,用 532 nm 的激光照射时,碳纳米颗粒溶液的透明度下降得更快,即其光限幅性能此时要优于 C₆₀。另外,碳纳米颗粒还有宽带的透射率。

碳纳米颗粒之所以有良好的光限幅性能主要由两种机制造成的^[65]:一是碳纳米颗粒从固体到气体相变时,微等离子体爆发性地增长;二是热量会从颗粒传导到周围介质,产生气泡。当激光照射时,由于为等离子体和气泡,使得溶液对光的吸收和散射增强,从

而表现出光限幅性能。

除此之外,石墨烯及其衍生物也表现出较好的非线性光学性能。例如, Qian 等^[66]用 Hummers 法合成了平均直径为 40 nm 的氧化石墨烯颗粒,并观察到了较好的双光子吸收和多光子吸收效应。同样的, Li^[67]等人也对此进行了研究。他们在 30 nm 的氧化石墨烯纳米颗粒中观察到双光子荧光现象,认为这是一种很好的探针器件材料。

4.4 硅基纳米颗粒

硅是一种典型的半导体光限幅材料,其限制机制主要是来自与自由载流子产生有关的非线性折射,会受到自由载流子吸收的影响。作为间接带隙半导体材料,其产生自由载流子将取决于线性间接吸收,光限幅效应是依赖于能流,而与脉冲宽度无关,因此它对皮秒到几百纳秒的脉冲的限制都是有效的。

Prusty^[68]等人用激光诱导刻蚀法制备了硅纳米颗粒。他们详细地研究硅颗粒的非线性光学效应和入射光强度及纳米颗粒大小的关系,发现对于特定大小的硅颗粒,非线性折射率的大小随激光功率的增加而线性增加。

Zhou^[1]等也对硅纳米颗粒进行了深入的探索。利用激光烧蚀法制备硅纳米颗粒^[1],并不同浓度地分散在凝胶基质中。Z 扫描结果显示了系统的光学非线性从光限幅到光饱和吸收的转变,即颗粒浓度对非线性光学有一定的影响。还利用激光照射 P 型硅,制备出 P 型硅纳米颗粒,并通过 Z 扫描研究了掺杂浓度、激光功率密度和波长对光学非线性的影响^[48]。图 7 为归一化的 Z 扫描曲线图,结果显示随着掺杂浓度和激光功率密度的增加以及激光波长的减小,其饱和吸收性能有所提升。例如,掺杂浓度为 8.1×10^{18} cm⁻³ 的溶液的透射峰比掺杂浓度为 8.3×10^{14} cm⁻³ 的溶液的透射峰高出 10% 左右。这主要是由于自由载流子机制造成的。这种方法为调节硅纳米颗粒的光学非线性提供了一种新的思路。

值得提出的是,二氧化硅可以被广泛地用来增强其他材料的非线性光学性能。基于二氧化硅颗粒的自聚焦特性,将其加入等离子体纳米系统,从而在实际应用中,提升材料的光限幅性能,包括降低光限幅阈值、有效衰减高能束入射光的能力。Chen 等对其进行了深入的研究。利用有限差分域仿真模拟研究了二氧化硅微粒在冷冻基质中的光子效应^[69]。

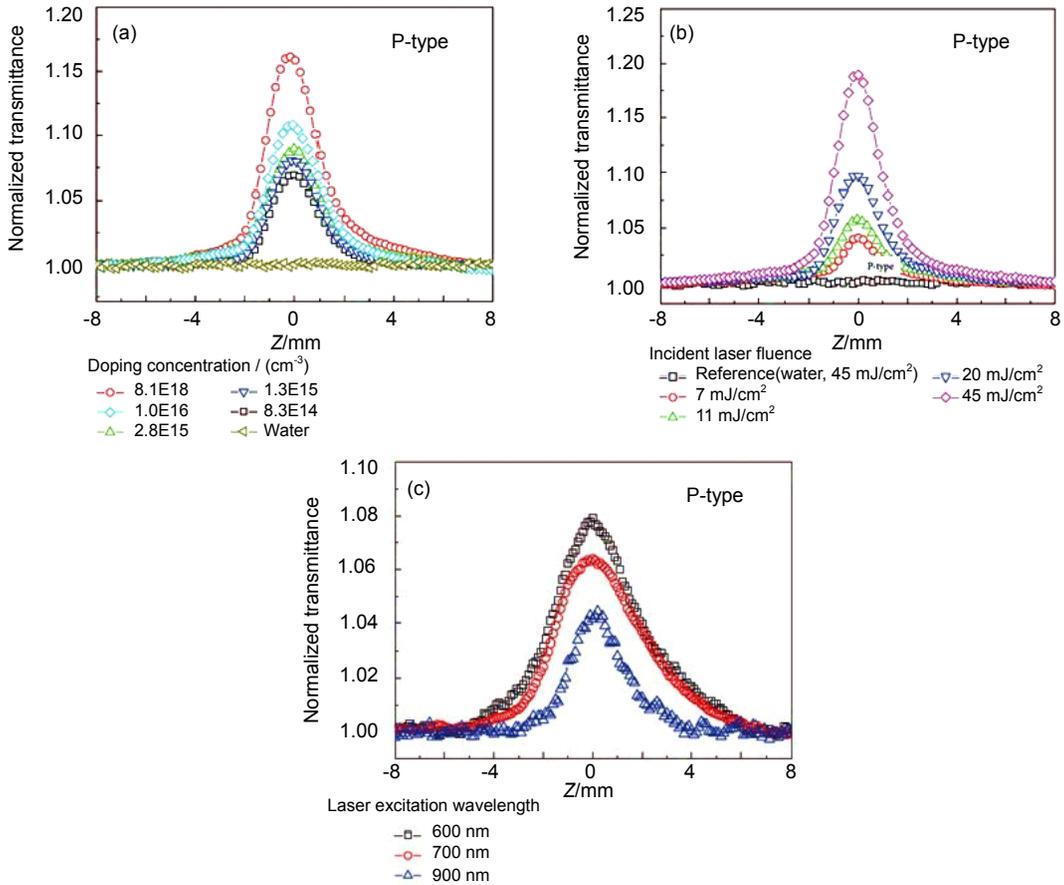


图 7 在不同掺杂浓度下(a), 在不同激光功率密度下(b)和在不同激光波长下(c)的 P 型硅纳米颗粒的开孔 Z 扫描曲线^[48].
 Fig. 7 Open aperture Z-scan curves for P-type silicon nanoparticle dispersions (a) at different doping concentrations; (b) at different incident laser fluences and (c) at different laser excitation wavelengths^[48].

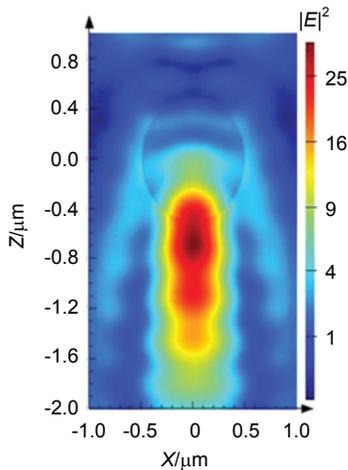


图 8 在波长 800 nm 下, 冷冻基质中的二氧化硅微粒的有限差分域仿真结果^[69].
 Fig. 8 FDTD simulation results of the SiO₂ particles in ice at 800 nm^[69].

图 8 为分析结果, 由于二氧化硅和冰界面处的光折射, 入射光被二氧化硅微粒聚焦。二氧化硅微粒作

为凸透镜使得冷冻基质里的入射光聚集在二氧化硅微粒之下的区域内。因此, 该区域的光强度得以增强。基于模拟的结果, 可以推断出这种由二氧化硅微粒造成的局部聚焦效应在聚焦区域中心的光强度是入射光的 2.3 倍之多。入射光光强与氧化石墨烯的非线性性能有很大的关系, 这种局部场增强效应能增加氧化石墨烯等材料的非线性光学性能。

利用二氧化硅颗粒的这种特性, 研究人员将其应用于增强其他材料的非线性光学, 例如增强氧化石墨烯(GO)的饱和吸收能力^[70]。先将含有不同浓度的硅颗粒溶液滴在 GO 薄膜上, 蒸干后使得二氧化硅颗粒附着在上面。之后, 利用开孔 Z 扫描技术测量了 GO 薄膜的饱和吸收系数。测量结果显示, 相比于单一的 GO 薄膜, 含有二氧化硅颗粒的薄膜的归一化峰值透射率增强了 38%。这是因为 GO 中的电子容易激发, 使导带和价带饱和。因此, 当二氧化硅颗粒使光束聚焦, 形成局部聚焦效应后, GO 薄膜的透射率得以增强。但需要注意的是, 并非二氧化硅颗粒越多, GO 薄膜

的透射率增强越明显。对于单层的二氧化硅颗粒,透射率会随颗粒增多而增强;对于多层的二氧化硅颗粒,颗粒增多反而会使透射率降低,这是由于多层二氧化硅颗粒会造成散射。

5 纳米颗粒非线性光学的意义与应用

非线性光学材料,尤其是非线性光学纳米颗粒,是光电信息产业的支柱性功能材料,各国政府都将其放在优先发展的战略领域。随着纳米光学技术的高速发展,对高功率先进装备的需求也在持续增长,大量研究工作向这种在普通光效应下无法获取的新光学现象开展,例如非线性光学现象里单色光通过透明晶体而产生新的颜色、在均匀的液相介质环境下光束的自聚焦等。因其与激光技术的发展密切相关,既可以用来调制激光光强和相位,还可以用来进行激光频率转换,扩展激光的波长,实现激光信号的全息存储等应用功能,是高新光电技术和现代国防科技中不可或缺的关键材料。

在刚过去的“十二五”期间,我国为培育和发展战略性新兴产业,发挥科技引领支撑作用,以国家高新区战略升级为重点,整合国家和地方资源,在全国打造了20个千亿级创新型产业集群示范工程。在蓬勃发展的激光与光电产业链条中,随着智能装备技术中全光、电光、声光以及光学机械件等核心功能部件的迅速发展,在即将迈入“十三五”的时代背景下,应用场景对于光束的方向、强度、相位和偏振方向的控制提出了更高的要求。其中因光通讯和光计算等领域具有最广泛的应用需求,对光的强度的控制成为最基本和最重要的技术需求。

同时,随着高功率、短脉冲的激光装备的开发兴起,其辐射能量对光学仪器的光敏元件和高灵敏度传感器(例如对人眼和集成电路中的光能量转换器件)的威胁已经不容忽视。因此,利用非线性光学纳米颗粒来保护光敏器件和人眼越来越受到人们的重视,如利用纳米颗粒制造的直接观察仪器(望远镜、枪炮瞄准器等)、聚焦平面阵列、夜视系统等等。所有的光敏元件(包括人眼)都存在一个能量损伤阈值的参数,通过调节制备参数来改性纳米颗粒,从而达到一个合适的光限幅性能,使光敏元件工作的动态范围扩大,同时又能达到保护光敏元件的目的。在理想的纳米颗粒中,对于激光较低的人射光能量,纳米颗粒表现出线性的

透射率。当达到了临界的人射光强或者能量阈值时,透射率突然变化,表现出对输入能量强度不同的关系,从而使透射的输出能量被限制在一定的极限值范围而不会损伤器件。

6 结束语

21世纪,随着光电子技术的飞速发展,人类社会逐渐步入光的时代,非线性光学材料,尤其是非线性光学纳米颗粒是未来光电子技术的重要材料。基于对不同类型纳米颗粒物化性质的分析和非线性光学机理的研究,制备符合实际需求的纳米颗粒成为突破非线性光学材料应用的技术瓶颈的关键。然而,目前是非线性光学纳米颗粒的传统制备方法对环境不友好,制备过程中会不可避免地产生杂质和副产物。用激光法可以解决这些问题,根据需要制备出符合需求的纳米颗粒。因此,必须对激光和物质的相互作用、激光制备纳米颗粒的特点、激光制备的方法和如何通过控制制备参数调节颗粒的性能有一个深入的了解。这样才能制备出理想的材料,应用于广泛的领域中。

当然,用激光制备纳米颗粒也存在着一些挑战。例如,激光法制备颗粒的产量始终难以满足工业需求,这限制了进一步的应用;纳米颗粒的非线性光学性能较之于体相材料更为复杂,相应的非线性理论还有进一步深入研究的空间。但是,随着这些年人们对非线性光学纳米颗粒越来越多的重视,这些问题都将会得到解决。

基金项目

国家自然科学基金(61605162),国家重点基础研究发展计划(2013CBA01703),国家自然科学基金(U1609209),中国科学院光电技术研究所微细加工光学技术国家重点实验室开放课题(KFS4),福建省高端装备制造协同创新中心。

参考文献

- 1 Zhou Y, Chen L W, Du Z R, et al. Tunable optical nonlinearity of silicon nanoparticles in solid state organic matrix[J]. *Optical Materials Express*, 2015, 5(7): 1606–1612.
- 2 Du Zheren, Chen Lianwei, Kao TsungSheng, et al. Improved optical limiting performance of laser-ablation-generated metal nanoparticles due to silica-microsphere-induced local field enhancement[J]. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2015, 6: 1199–1204.
- 3 Muller O, Dengler S, Ritt G, et al. Size and shape effects on the nonlinear optical behavior of silver nanoparticles for power limiters[J]. *Applied Optics*, 2013, 52(2): 139–149.

- 4 Ahmed M A, El-Katori E E, Gharni Z H. Photocatalytic degradation of methylene blue dye using Fe₂O₃/TiO₂ nanoparticles prepared by sol-gel method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, **553**: 19–29.
- 5 Eremin A V. Formation of carbon nanoparticles from the gas phase in shock wave pyrolysis processes[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2012, **38**(1): 1–40.
- 6 Guzman M, Dille J, Godet S. Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles against gram-positive and gram-negative bacteria[J]. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2012, **8**(1): 37–45.
- 7 Wu Sihan, Mou Chungyuan, Lin Hongping. Synthesis of mesoporous silica nanoparticles[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, **42**(9): 3862–3875.
- 8 Rhim J W, Wang Longfeng, Lee Y, et al. Preparation and characterization of bio-nanocomposite films of agar and silver nanoparticles: laser ablation method[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, **103**: 456–465.
- 9 Link S, Burda C, Mohamed M B, et al. Laser photothermal melting and fragmentation of gold nanorods: energy and laser pulse-width dependence[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1999, **103**(9): 1165–1170.
- 10 Gleiter H, Marquardt P. Nanocrystalline structures—an approach to new materials?[J]. *Zeitschrift Fuer Metallkunde*, 1984, **75**(4): 263–267.
- 11 Suresh R, Ponnuswamy V, Mariappan R. Effect of annealing temperature on the microstructural, optical and electrical properties of CeO₂ nanoparticles by chemical precipitation method[J]. *Applied Surface Science*, 2013, **273**: 457–464.
- 12 Long L Q, Hue T T B, Hoan N X, et al. Growth Mechanism and Stability of Magnetite Nanoparticles Synthesized by the Hydrothermal Method[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2016, **16**(7): 7373–7379.
- 13 Wu Junchi, Shi Wenwu, Chopra Nitin. Plasma oxidation kinetics of gold nanoparticles and their encapsulation in graphene shells by chemical vapor deposition growth[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**(23): 12861–12874.
- 14 Araújo V D, Avansi W, De Carvalho H B, et al. CeO₂ nanoparticles synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method: evolution from nanospheres to nanorods[J]. *CrystEngComm*, 2012, **14**(3): 1150–1154.
- 15 Zamiri R, Zakaria A, Ahangar H A, et al. Aqueous starch as a stabilizer in zinc oxide nanoparticle synthesis via laser ablation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, **516**: 41–48.
- 16 Carneiro J O, Azevedo S, Fernandes F, et al. Synthesis of iron-doped TiO₂ nanoparticles by ball-milling process: the influence of process parameters on the structural, optical, magnetic, and photocatalytic properties[J]. *Journal of Materials Science*, 2014, **49**(21): 7476–7488.
- 17 Uda M, Okuyama H, Suzuki T S, et al. Hydrogen generation from water using Mg nanopowder produced by arc plasma method[J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2016, **13**(2): 025009.
- 18 Fujimoto T, Ogawa S, Kanai T, et al. Hydrogen storage property of materials composed of Mg nanoparticles and Ni nanoparticles fabricated by gas evaporation method[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, **40**(35): 11890–11894.
- 19 Akbari M K, Derakhshan R, Mirzaee O. A case study in vapor phase synthesis of Mg-Al alloy nanoparticles by plasma arc evaporation technique[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **259**: 918–926.
- 20 Wagener P, Ibrahimkuty S, Menzel A, et al. Dynamics of silver nanoparticle formation and agglomeration inside the cavitation bubble after pulsed laser ablation in liquid[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, **15**(9): 3068–3074.
- 21 Li Lin, Hong Minghui, Schmidt M, et al. Laser nano-manufacturing-state of the art and challenges[J]. *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, 2011, **60**(2): 735–755.
- 22 Procházka M, Mojzeš P, Štěpánek J, et al. Probing applications of laser-ablated Ag colloids in SERS spectroscopy: improvement of ablation procedure and SERS spectral testing[J]. *Analytical Chemistry*, 1997, **69**(24): 5103–5108.
- 23 Bae C H, Nam S H, Park S M. Formation of silver nanoparticles by laser ablation of a silver target in NaCl solution[J]. *Applied Surface Science*, 2002, **197-198**: 628–634.
- 24 Chen G X, Hong M H, Tan L S, et al. Optical limiting phenomena of carbon nanoparticles prepared by laser ablation in liquids[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2007, **59**(1): 289–292.
- 25 Henglein A. Physicochemical properties of small metal particles in solution: "microelectrode" reactions, chemisorption, composite metal particles, and the atom-to-metal transition[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1993, **97**(21): 5457–5471.
- 26 Fojtik A, Henglein A. Laser ablation of films and suspended particles in a solvent: formation of cluster and colloid solutions[J]. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft, Physical Chemistry, Chemical Physics*, 1993, **97**(2): 252–254.
- 27 Tsuji T, Iryo K, Watanabe N, et al. Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: influence of laser wavelength on particle size[J]. *Applied Surface Science*, 2002, **202**(1-2): 80–85.
- 28 Tsuji T, Iryo K, Ohta H, et al. Preparation of metal colloids by a laser ablation technique in solution: Influence of laser wavelength on the efficiencies of colloid formation[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2000, **39**(10A): L981–L983.
- 29 Tsuji T, Iryo K, Nishimura Y, et al. Preparation of metal colloids by a laser ablation technique in solution: influence of laser wavelength on the ablation efficiency(II)[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2001, **145**(3): 201–207.
- 30 Barcikowski S, Hahn A, Kabashin A V, et al. Properties of nanoparticles generated during femtosecond laser machining in air and water[J]. *Applied Physics A*, 2007, **87**(1): 47–55.
- 31 Sajti C L, Sattari R, Chichkov B N, et al. Gram scale synthesis of pure ceramic nanoparticles by laser ablation in liquid[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**(6): 2421–2427.
- 32 Khan S Z, Yuan Yudie, Abdolvand A, et al. Generation and characterization of NiO nanoparticles by continuous wave fiber laser ablation in liquid[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2009, **11**(6): 1421–1427.
- 33 Khan S Z, Liu Z, Li L. Characteristics of γ-Al₂O₃ nanoparticles generated by continuous-wave laser ablation in liquid[J]. *Applied Physics A*, 2010, **101**(4): 781–787.
- 34 Abdolvand A, Khan S Z, Yuan Y, et al. Generation of titanium-oxide nanoparticles in liquid using a high-power, high-brightness continuous-wave fiber laser[J]. *Applied Physics A*, 2008, **91**(3): 365–368.
- 35 Hahn A, Barcikowski S, Chichkov B N. Influences on nanoparticle production during pulsed laser ablation[J]. *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, 2008, **3**(2): 73–77.
- 36 Liu C H, Hong M H, Zhou Y, et al. Synthesis and characterization of Ag deposited TiO₂ particles by laser ablation in water[J].

- Physica Scripta, 2007, **129**: 326–328.
- 37 Link S, Burda C, Nikoobakht B, *et al.* Laser-induced shape changes of colloidal gold nanorods using femtosecond and nanosecond laser pulses[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, **104**(26): 6152–6163.
- 38 Zhang Hongwei, Peng Xing, Sun Lin, *et al.* CdSe nanoparticles with clean surfaces: gas phase synthesis and optical properties[C]. 2015 3rd Asia Conference on Mechanical and Materials Engineering, 2015, **26**: 01006.
- 39 Noël S, Hermann J, Itina T. Investigation of nanoparticle generation during femtosecond laser ablation of metals[J]. *Applied Surface Science*, 2007, **253**(15): 6310–6315.
- 40 Noël S, Hermann J. Influence of irradiation conditions on plume expansion induced by femtosecond laser ablation of gold and copper[J]. *Proceedings of SPIE*, 2007, **6785**: 67850F.
- 41 Amoruso S, Bruzzese R, Spinelli N, *et al.* Generation of silicon nanoparticles via femtosecond laser ablation in vacuum[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, **84**(22): 4502–4504.
- 42 Lam H M, Hong M H, Yuan S, *et al.* Growth of β -Ga₂O₃ nanoparticles by pulsed laser ablation technique[J]. *Applied Physics A*, 2004, **79**(8): 2099–2102.
- 43 Scaramuzza S, Agnoli S, Amendola V. Metastable alloy nanoparticles, metal-oxide nanocrescents and nanoshells generated by laser ablation in liquid solution: influence of the chemical environment on structure and composition[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, **17**(42): 28076–28087.
- 44 Semaltianos N G. Nanoparticles by Laser Ablation of Bulk Target Materials in Liquids[M]//Allofkhazraei M, ed. Handbook of Nanoparticles. Switzerland: Springer International Publishing, 2016: 67–92.
- 45 Zhao Chongjun, Qu Shiliang, Qiu Jianrong, *et al.* Photoinduced formation of colloidal Au by a near-infrared femtosecond laser [J]. *Journal of Materials Research*, 2003, **18**(7): 1710–1714.
- 46 Zhao Chongjun, Qu Shiliang, Qiu Jianrong, *et al.* Preparation of colloidal Au by a femtosecond laser[J]. *Chemistry Letters*, 2003, **32**(7): 602–603.
- 47 Kabashin A V, Meunier M, Kingston C, *et al.* Fabrication and characterization of gold nanoparticles by femtosecond laser ablation in an aqueous solution of cyclodextrins[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107**(19): 4527–4531.
- 48 Chen Lianwei, Jiang Xiaofang, Guo Ziming, *et al.* Tuning optical nonlinearity of laser-ablation-synthesized silicon nanoparticles via doping concentration[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2014, **2014**: 652829.
- 49 Chen G X, Hong M H, Ong T S, *et al.* Carbon nanoparticles based nonlinear optical liquid[J]. *Carbon*, 2004, **42**(12-13): 2735–2737.
- 50 Xu Kaichen, Zhang Chentao, Zhou Rui, *et al.* Hybrid micro/nano-structure formation by angular laser texturing of Si surface for surface enhanced Raman scattering[J]. *Optics Express*, 2016, **24**(10): 10352–10358.
- 51 Zeng Huidan, Zhao Chongjun, Qiu Jianrong, *et al.* Preparation and optical properties of silver nanoparticles induced by a femtosecond laser irradiation[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2007, **300**(2): 519–522.
- 52 Fan Guanghua, Qu Shiliang, Wang Qiang, *et al.* Pd nanoparticles formation by femtosecond laser irradiation and the nonlinear optical properties at 532 nm using nanosecond laser pulses[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, **109**(2): 023102.
- 53 Wang Fei, Yu Hong, Wang Xincan, *et al.* Maskless fabrication of large scale Si nanohole array via laser annealed metal nanoparticles catalytic etching for photovoltaic application[J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, **108**(2): 024301.
- 54 Ganeev R A, Baba M, Rysanyansky A I, *et al.* Characterization of optical and nonlinear optical properties of silver nanoparticles prepared by laser ablation in various liquids[J]. *Optics Communications*, 2004, **240**(4-6): 437–448.
- 55 Gao Yachen, Chang Qing, Ye Hongan, *et al.* Size effect of optical limiting in gold nanoparticles[J]. *Chemical Physics*, 2007, **336**(2-3): 99–102.
- 56 Novak J P, Brousseau L C, Vance F W, *et al.* Nonlinear optical properties of molecularly bridged gold nanoparticle arrays[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, **122**(48): 12029–12030.
- 57 Danckwerts M, Novotny L. Optical frequency mixing at coupled gold nanoparticles[J]. *Physical Review Letters*, 2007, **98**(2): 026104.
- 58 Zhou Q F, Zhang Q Q, Zhang J X, *et al.* Preparation and optical properties of TiO₂ nanocrystalline particles dispersed in SiO₂ nano-composites[J]. *Materials Letters*, 1997, **31**(1-2): 39–42.
- 59 Wang Shixing, Wang Mingtai, Lei Yong, *et al.* “Anchor effect” in poly(styrene maleic anhydride)/TiO₂ nanocomposites[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1999, **18**(24): 2009–2012.
- 60 Elim H I, Ji W, Yuwono A H, *et al.* Ultrafast optical nonlinearity in PMMA-TiO₂ nanocomposites[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, **82**(16): 2691–2693.
- 61 Litty I, Nampoore V P N, Radhakrishnan P, *et al.* Size-dependent enhancement of nonlinear optical properties in nanocolloids of ZnO[J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, **103**(3): 033105.
- 62 Zhang X J, Ji W, Tang S H. Determination of optical nonlinearities and carrier lifetime in ZnO[J]. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, 1997, **14**(8): 1951–1955.
- 63 Chen G X, Hong M H. Time-resolved analysis of nonlinear optical limiting for laser synthesized carbon nanoparticles[J]. *Applied Physics A*, 2010, **101**(3): 467–470.
- 64 Chen G X, Hong M H, Chong T C, *et al.* Preparation of carbon nanoparticles with strong optical limiting properties by laser ablation in water[J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, **95**(3): 1455–1459.
- 65 Hollins R C. Materials for optical limiters[J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1999, **4**(2): 189–196.
- 66 Qian Jun, Wang Dan, Cai Fuhong, *et al.* Observation of multiphoton-induced fluorescence from graphene oxide nanoparticles and applications in in vivo functional bioimaging[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, **51**(42): 10570–10575.
- 67 Li Jingliang, Bao Hongchun, Hou Xueliang, *et al.* Graphene oxide nanoparticles as a nonbleaching optical probe for two-photon luminescence imaging and cell therapy[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, **51**(8): 1830–1834.
- 68 Prusty Sudakshina, Mavi H S, Shukla A K. Optical nonlinearity in silicon nanoparticles: Effect of size and probing intensity[J]. *Physical Review B*, 2005, **71**(11): 113313.
- 69 Chen Lianwei, Zheng Xiaorui, Du Zheren, *et al.* A frozen matrix hybrid optical nonlinear system enhanced by a particle lens[J]. *Nanoscale*, 2015, **7**(36), 14982–14988.
- 70 Jin Y J, Chen L W, Wu M X, *et al.* Enhanced saturable absorption of graphene oxide film via photonic nanojets[J]. *Optical Materials Express*, 2016, **6**(4): 1114–1121.