

局域表面等离子体纳米结构的超快非线性光学及其应用研究进展

郭强兵¹, 刘小峰¹, 邱建荣²

¹浙江大学材料科学与工程学院, 浙江 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, 浙江 杭州 310027

摘要 纳米结构的局域表面等离子体共振效应能够突破衍射极限实现对光信号的局域调控,自发现以来就引起了光学领域的广泛关注,并成为一大研究热点。从对局域光场增强效应到超材料的实现,表面等离子体都扮演着重要的角色。综述了基于纳米结构的局域表面等离子体的超快非线性光学现象及其应用研究,重点介绍了非传统表面等离子体纳米材料(重掺杂半导体)的饱和吸收效应,以及其在超快脉冲激光器中的应用,并对其发展前景进行了展望。

关键词 材料;非线性光学;局域表面等离子体共振;纳米结构;重掺杂半导体;超快光学;可饱和吸收体

中图分类号 O436 **文献标识码** A

doi: 10.3788/CJL201744.0703005

Research Progress of Ultrafast Nonlinear Optics and Applications of Nanostructures with Localized Plasmon Resonance

Guo Qiangbing¹, Liu Xiaofeng¹, Qiu Jianrong²

¹School of Materials Science & Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China;

²State Key Laboratory of Modern Optical Instruments, School of Optical Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China

Abstract Due to the ability of local control of light by breaking through the limit of light diffraction, nanostructures with localized surface plasmon resonance (LSPR) have gained plenty of attention from the photonic community since its origin. LSPR has played important roles ranging from localized field enhancement effects to the realization of metamaterials. This paper briefly summarizes ultrafast nonlinear optics of nanostructures with LSPR and its applications, with an emphasis on saturable absorption effect of unconventional surface plasmon nanomaterials and their applications in ultrafast lasers. Finally, a prospect for its potential developments is given.

Key words nonlinear optics; localized surface plasmon resonance; nanostructure; heavily doped semiconductor; ultrafast optics; saturable absorber

OCIS codes 160.4670; 190.4400; 190.7110; 140.7090

1 引言

非线性光学效应在现代光子学功能器件和系统中扮演着非常重要的角色,例如激光频谱变换、超快脉冲产生、超快光开关、全光调制等都是基于材料的非线性光学效应^[1-5]。非线性光学的研究始于1906年泡克斯效应和1929年克尔效应的发现。材料的光学非线性与电子之间的相互作用有关,因此材料的非线性光学响应与光场强度呈指数关系。这一关系可由材料极化率(P)与光场强度(E)的关系描述^[1,4],即

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

式中 ϵ_0 为真空介电常数, $\chi^{(n)}$ 为材料的 n 阶非线性光学系数。可见,当对于光场强度较小时,(1)式中只有

收稿日期: 2017-02-06; 收到修改稿日期: 2017-03-28

作者简介: 郭强兵(1990—),男,博士研究生,主要从事非线性光学材料的研究。E-mail: qbguo@zju.edu.cn

导师简介: 刘小峰(1983—),男,博士,副教授,主要从事低维光电子材料的研究。E-mail: xfliu@zju.edu.cn

第一项最重要,其他项的贡献可以忽略不计,因此材料的非线性光学响应与光场强度呈线性关系,对应于常见的吸收、折射和散射等线性光学现象。当光场强度较大时,(1)式中高阶项的作用不可忽略,对应于各种非线性光学现象,目前研究最多的是二阶和三阶非线性光学。二阶非线性光学效应包括二次谐波产生(SHG)、光学混频(和频与差频)和电光响应等。三阶非线性光学效应包括三次谐波产生、光克尔效应和饱和吸收等。二阶非线性光学效应不能存在于中心对称结构的材料中,而三阶非线性光学效应则能存在于所有材料中。目前广泛应用于光子学功能器件和系统设计中的光调制器、光开关等都是基于材料的三阶非线性光学效应^[1],因此本文主要讨论与三阶非线性光学效应相关的现象。由材料的极化率与光场强度的关系可知,材料本征的三阶非线性光学效应是非常弱的,正因为如此,非线性光学尤其是高阶非线性光学只有在激光出现后才逐渐发展成为一门重要的学科。激光的出现为非线性光学研究提供了必需的高强度和相干性好的光束。

对于非线性光学研究和应用来说,如何增强材料的非线性光学效应,实现优异的光学功能是一个非常重要的课题。例如,如果在较低的光场强度下就能产生显著的三阶非线性光开关效应,那么这将对于实现低能耗、高集成度的光子学系统具有重要意义^[6]。因此,如何实现强的光学非线性是材料研究者的任务。

表面等离子体效应起源于电子与光场的相干共振,能够将光场极大地局限在材料表面,形成极高的局域电磁场强度,为增强材料的非线性光学提供了绝佳的途径和手段^[7-8]。更为重要的是,表面等离子体激发的响应时间只有几个飞秒^[2,9],为超快光信号调制提供了极大的优势。本文主要综述了基于各种表面等离子体纳米结构的超快非线性光学现象和机理,以及其在超快激光脉冲产生中的应用。

2 局域表面等离子体纳米结构

2.1 金属纳米晶

金属纳米颗粒,尤其是贵金属(如 Au, Ag 等)纳米颗粒,是最常见的局域表面等离子体材料,也是研究得最多的表面等离子体材料。图 1(a)为局域表面等离子体共振(LSPR)示意图,金属纳米颗粒表面电子云

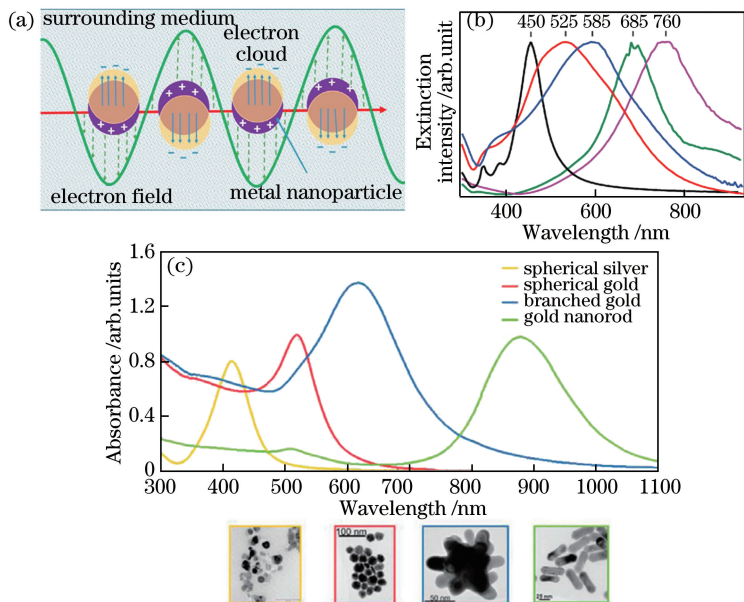


图 1 (a)金属纳米颗粒中导电电子在外部电场作用下的集体振荡示意图^[10]; (b) Ag 纳米方块(LSPR 峰位在 450 nm)以及 Au-Ag 纳米方块(Au 和 Ag 的质量比不同)水溶液的消光光谱^[11]; (c)不同尺寸、形状 Au, Ag 纳米颗粒的吸收光谱和对应的透射电镜照片

Fig. 1 (a) Schematic illustration of collective oscillation of conduction electrons in response to an external electric field for metal nanoparticles^[10]; (b) extinction spectra recorded from aqueous suspensions of Ag nanocubes (LSPR at 450 nm) and Au-Ag nanocubes^[11]; (c) absorption spectra and transmission electron microscope images of Au, Ag nanoparticles with different sizes and shapes

在外来光场作用下发生极化,产生共振增强的吸收现象^[10]。图 1(b)为典型的 Au、Ag 纳米颗粒的消光光谱,通过改变纳米颗粒的组成可以调整共振吸收峰的位置。图 1(c)表明纳米颗粒的形状也是影响吸收峰的一个重要因素^[10]。Au、Ag 等贵金属纳米材料的 LSPR 吸收峰主要在可见波段可调,Cu 纳米颗粒的共振吸收峰也主要在可见波段。在图 1(c)中,球形 Ag 纳米颗粒的 LSPR 峰位在 400 nm 处,Au 的在 520 nm 处;树枝状和棒状纳米 Au 颗粒的 LSPR 峰位在更长的波长处^[10]。

其他金属(如 Al 和 In)纳米颗粒的 LSPR 吸收峰主要在紫外波段,如图 2(a)所示,Al 和 In 纳米颗粒的共振吸收峰均位于 100~200 nm 的深紫外波段^[12]。图 2(b)表示 Al 纳米颗粒的吸收光谱可以通过外面 Al₂O₃ 壳的厚度进行调控^[12]。

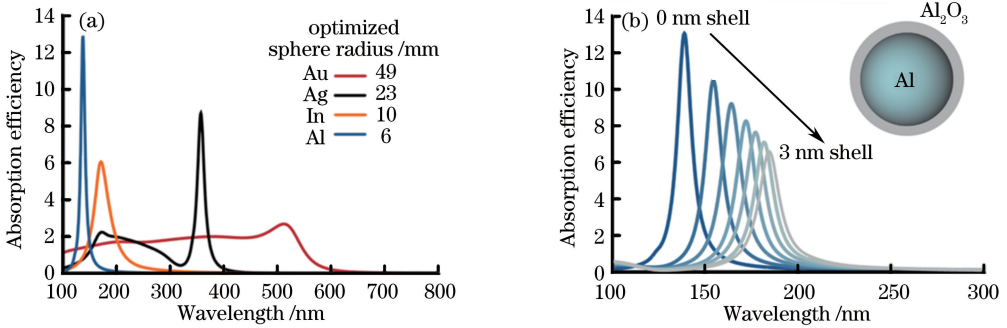


图 2 (a) In, Al, Au 和 Ag 纳米颗粒的典型吸收光谱;(b)不同壳厚度 Al@Al₂O₃ 核壳结构的吸收光谱^[12]
 Fig. 2 (a) Typical absorption spectra of In, Al, Au and Ag nanoparticles; (b) absorption spectra of Al@Al₂O₃ core-shell nanoparticles with shell of different thicknesses^[12]

2.2 重掺杂宽禁带半导体材料

除 Au、Ag 等贵金属以外,重掺杂半导体是另一类重要的表面等离子体材料,近年来受到研究者的重视。相比金属纳米颗粒(载流子浓度为 $10^{22} \sim 10^{23}$),重掺杂半导体的载流子浓度低(为 $10^{19} \sim 10^{22}$),故而 LSPR 峰位主要在红外波段,如图 3 所示^[13]。重掺杂半导体材料的 LSPR 共振峰几乎可以覆盖整个红外波段,包括近红外(NIR)、中红外(MIR)和远红外(FIR)波段。可见,重掺杂半导体为红外表面等离子体效应的光学运用提供了非常重要的材料选择^[14-21]。

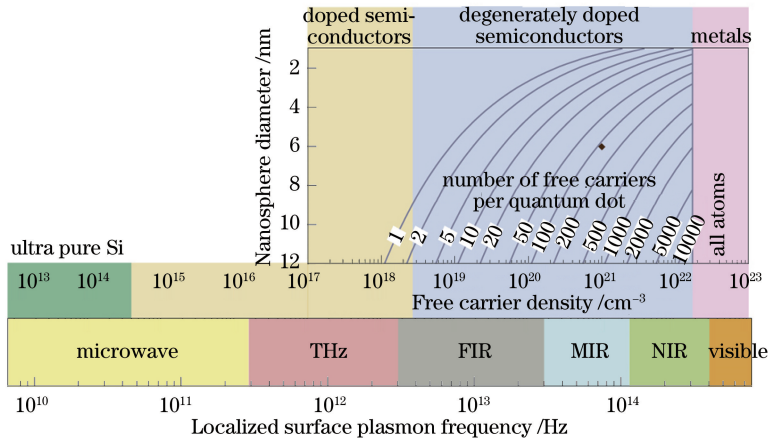


图 3 LSPR 共振峰位随材料载流子浓度的变化^[13]
 Fig. 3 LSPR resonance peak dependence on free carrier density^[13]

重掺杂半导体表面等离子体材料主要包括 Cu 基硫族化合物纳米晶(Cu_{2-x}S, Cu_{2-x}Se, Cu_{2-x}Te)、氧化钨、碲化锗等,以及透明导电氧化物纳米晶(ITO、ZnO 等)。图 4(a)是本课题组在实验室合成的不同离子掺杂 Cu_{2-x}S 纳米晶的吸收光谱,通过不同离子掺杂可以使 LSPR 共振吸收峰在非常宽的光谱范围内(800~1600 nm)可调^[22]。图 4(b)为 LSPR 共振峰位随载流子浓度的变化关系。此外,本课题组还合成了典型的透明导电氧化物 ITO 纳米晶,其 LSPR 共振吸收可通过掺杂水平(载流子浓度)进行调控(1600~2300 nm),

如图 4(c)和(d)所示^[23]。

可见,与金属纳米晶相比,重掺杂半导体纳米晶的 LSPR 共振吸收峰主要在红外波段,并且峰位可以通过简单的掺杂实现在非常宽的光谱范围内调控。

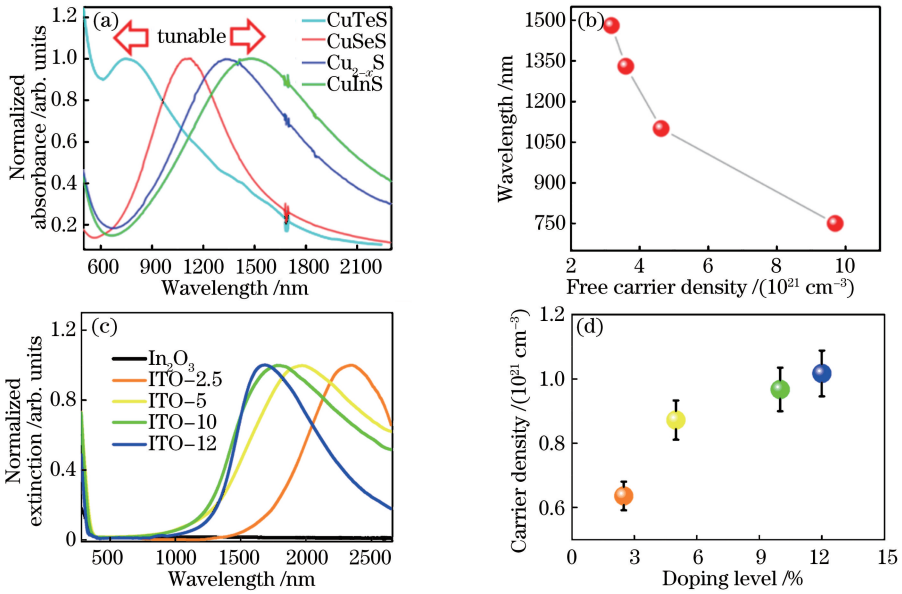


图 4 (a)不同离子掺杂 Cu_{2-x}S 纳米晶的吸收光谱;(b) LSPR 共振峰位随载流子浓度的变化关系^[22];

(c)不同掺杂浓度 ITO 纳米晶的消光光谱;(d)载流子浓度随掺杂浓度的变化^[23]

Fig. 4 (a) Absorption spectra different ions doped Cu_{2-x}S nanocrystalline; (b) change of LSPR resonance peak with of carrier density^[22]; (c) extinction spectra of ITO nanocrystalline with different doping levels; (d) change of carrier density with doping level^[23]

3 超快非线性光学现象及其机理研究

3.1 基于金属纳米结构

金属纳米结构的非线性光学性质及其超快载流子响应特性已经被大量报道过。图 5 是本课题组在实验室所做的关于金纳米棒偏振依赖的非线性光学性质研究结果^[24],实验所用激发光源为商用钛宝石飞秒激光器,波长 800 nm,脉宽 100 fs,重复频率 1 kHz。在实验中,本课题组采用静电纺丝的方式将纳米棒沿纤维的方向取向排列,然后将纤维取向排列成薄膜,得到金纳米棒取向排列的薄膜,该薄膜具有偏振依赖的可饱和吸收和三阶非线性折射特性,如图 5(a)和(b)所示。在偏振方向沿纳米棒纵轴方向的光激发下,该纳米棒具有最高的饱和吸收系数、三阶非线性折射系数以及调制深度,但其饱和吸收强度最小,如图 5(c)和(d)所示。

文献^[24]利用抽运-探测的测试方法研究了金纳米棒中载流子的瞬态超快光学动力学过程,结果如图 6 所示, $\Delta T/T$ 为调制深度。抽运光的极化方向与金纳米棒的纵轴方向(纤维方向)平行, θ 为探测光偏振方向与抽运光偏振方向的夹角^[24]。固定抽运光的偏振方向沿着金纳米棒的纵轴方向,以改变探测光的偏振方向,结果发现金纳米棒的瞬态响应也具有偏振依赖特性^[24]。

3.2 基于重掺杂半导体材料

相比于贵金属纳米颗粒,重掺杂半导体材料具有相对小的载流子浓度,其表面等离子共振峰在红外波段,因此为红外光子学及其功能构筑提供了非常好的研究载体。由图 7(a)和(b)可见, Cu_{2-x}S 表面等离子体共振吸收峰处表现出了非常强的可饱和吸收特性,可饱和系数达 $-161 \text{ cm}^2/\text{GW}$,通过拟合得到调制深度为 63.28%,饱和吸收强度 $I_s = 56.12 \text{ GW}/\text{cm}^2$,非饱和吸收损失 $\alpha_{ns} = 20.72\%$,并且调制深度与共振吸收呈很好的相关性,如图 7(c)所示,图中的虚线为线性吸收。由图 7(d)可见,该重掺杂半导体的载流子恢复时间较金属纳米颗粒缩短一个数量级,其快态和慢态时间常数分别约为 300 fs 和 30 ps,金属纳米颗粒载流子恢复的快态和慢态时间常数分别约为 1 ps 和 100 ps^[22]。

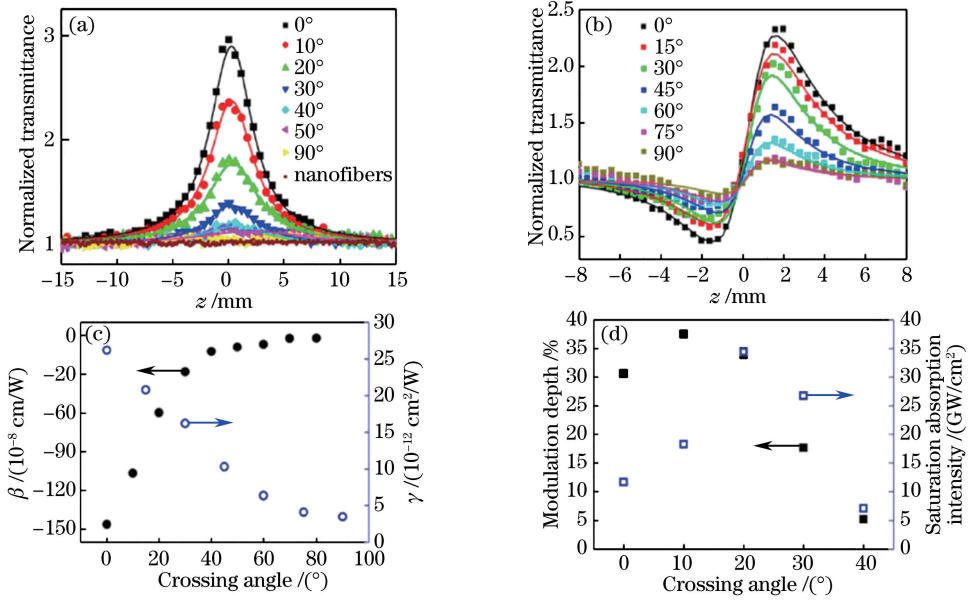


图 5 (a)不同偏振角度下通过 Z 扫描开孔模式测得的非线性吸收;(b)通过 Z 扫描闭孔模式测得的非线性折射;
(c)不同偏振角度下的非线性吸收系数 β 和折射率系数 γ ;(d)不同偏振角度下的调制深度和饱和吸收强度^[24]
Fig. 5 (a) Nonlinear absorption measured by open-aperture Z-scanning method at different crossing angles;
(b) nonlinear refractive measured by close-aperture Z-scanning method; (c) nonlinear absorption coefficient β and refractive index coefficient γ at different crossing angles; (d) modulation depth and saturation absorption intensity at different crossing angles^[24]

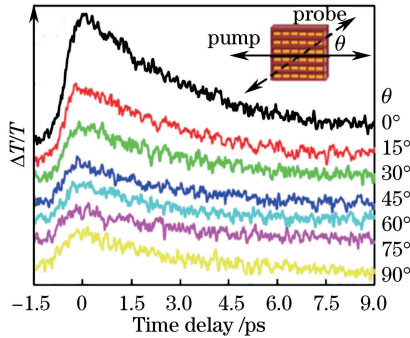


图 6 金纳米棒薄膜中探测光偏振方向依赖的超快光学响应

Fig. 6 Probe beam polarization dependent ultrafast optical response in Au nanorod film

另外,本课题组详细研究了典型的透明导电氧化物 ITO 纳米晶的瞬态光学响应特性,结果如图 8 所示^[23]。通过抽运-探测测试发现,随抽运光强和掺杂浓度增加,调制深度增加,掺杂 12% (质量分数) 的 ITO 纳米晶的抽运光强为 18.16 mJ/cm^2 时,调制深度可达到 160%,如图 8(a), (b), (c) 所示,表明这种重掺杂的半导体材料具有优异的非线性光学特性。此外,本课题组发现这种纳米晶具有更快的载流子响应速度,快态时间常数约为 100 fs,并且几乎在 450 fs 内完全衰减,这为超快光调制提供了极好的材料基础。

LSPR 纳米晶的瞬态光学响应可采用双温模型 (two-temperature model) 解释^[9, 22-28]。由图 8(d) 可见,在抽运光激发下,载流子之间的碰撞散射使得载流子温度升高,形成热电子 (能量高于费米能级),随后在载流子恢复的过程中耗散掉而恢复到平衡态。载流子恢复的过程包含载流子将能量通过载流子-声子散射和晶格热耗散 (传递给周围环境) 两个过程。与金属材料相比,重掺杂半导体具有相对低的载流子浓度,表现为载流子的热容更低,因此相同情况下热载流子恢复得更快。

4 超快光学应用(可饱和吸收体)

具有 LSPR 效应的纳米结构具有非常高的三阶非线性光学性能、宽带的饱和吸收特性以及超快的光学

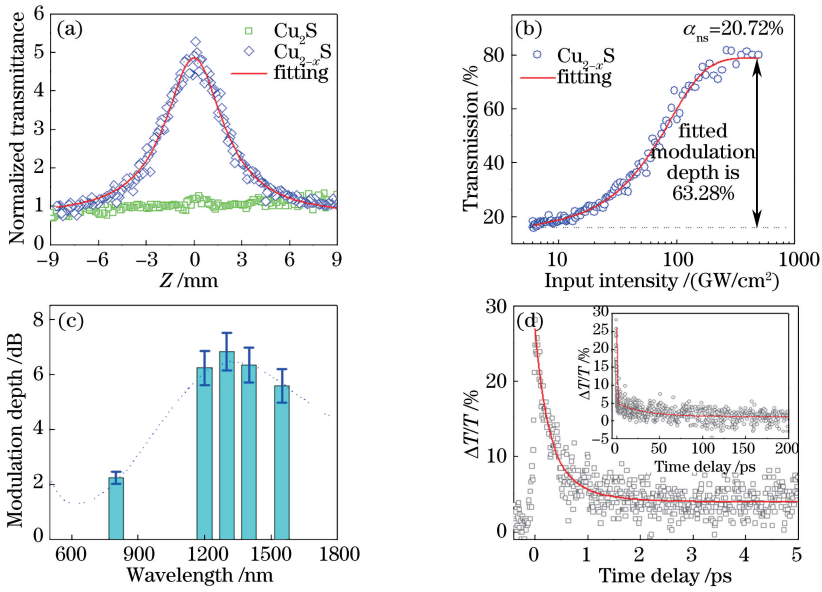


图 7 (a) 1300 nm 激发光下 Cu_{2-x}S 和 Cu_2S 的典型 Z 扫描曲线; (b) 透过率随激发光强度的变化; (c) 调制深度与激发光波长的关系, 功率密度约为 $28 \text{ mJ}/\text{cm}^2$; (d) 1300 nm 处的瞬态吸收光谱, 插图表示更长时间内 (200 ps) 的载流子衰减过程^[22]

Fig. 7 (a) Typical Z-scanning curves of Cu_{2-x}S and Cu_2S nanocrystals recorded at 1300 nm;

(b) corresponding change of transmission with input intensity; (c) modulation depth as a function of pump wavelength with power density of $28 \text{ mJ}/\text{cm}^2$; (d) transient absorption spectra of plasmonic nanocrystals at 1300 nm wavelength, inset is the decay curve recorded up to 200 ps^[22]

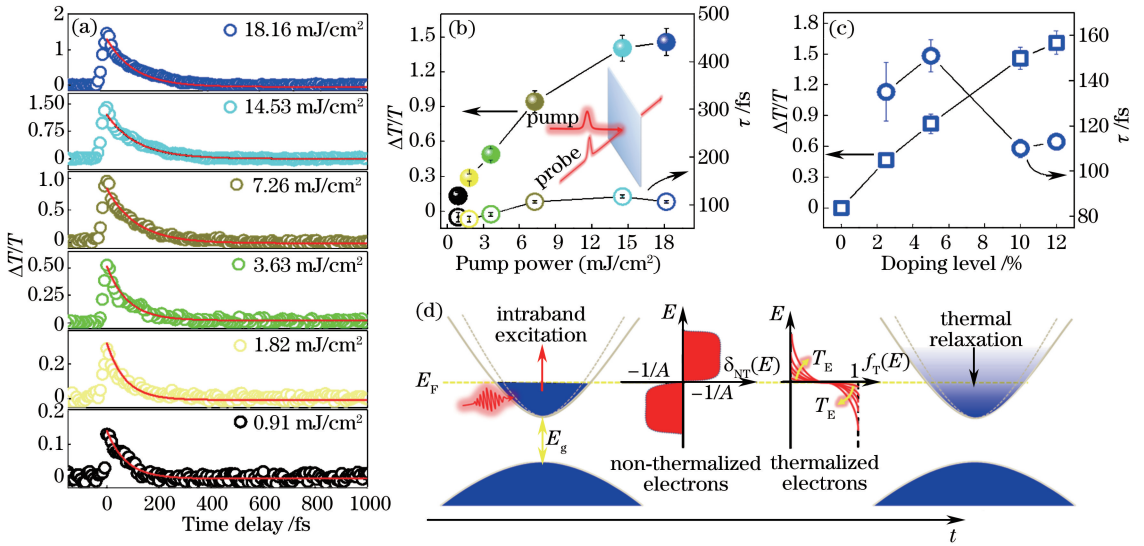


图 8 (a) 不同抽运光功率下的瞬态吸收光谱, 抽运光和探测光都是 1300 nm, 脉宽为 35 fs;

(b) 不同抽运光强下的调制深度 $\Delta T/T$ 和载流子恢复时间常数 τ , 插图为抽运-探测示意图;

(c) 不同掺杂浓度下的调制深度 $\Delta T/T$ 和载流子恢复时间常数 τ ; (d) 光激下载流子的瞬态变化过程机理图, 从左到右

分别为: 带内激发、受激发的电子能量分布概率示意图, 随电子温度升高费米-狄拉克函数的变化, 以及热电子的热弛豫过程^[23]

Fig. 8 (a) Transient absorption spectra at different pumping powers, wavelength of pump light and probe laser are 1300 nm and their pulse widths are 35 fs; (b) modulation depth ($\Delta T/T$) and recover time constant τ at different pump powers, inset shows the schematic of pump-probe; (c) modulation depth ($\Delta T/T$) and recover time constant τ at different doping levels; (d) schematic diagram showing transient process of carrier at optical excitation, from left to right are intraband excitation, energy occupation probability of non-thermalized electrons, change of Fermi-Dirac function due to temperature rise of thermalized electrons, and thermal relaxation of thermalized electrons^[23]

响应速度,可以用来作为可饱和吸收体产生超快激光脉冲^[6,22-24,29-36]。下面主要介绍基于金纳米颗粒的可饱和吸收体以及本课题组所做的基于宽带可调重掺杂半导体的可饱和吸收体。

4.1 基于贵金属纳米颗粒的可饱和吸收体

由图 9 可见,在 980 nm 半导体激光器抽运下,能得到波长为 1561 nm、脉宽为 12 ps 的稳定激光脉冲输出,重复频率为 34.7 MHz,最大输出功率为 2.05 mW^[31]。

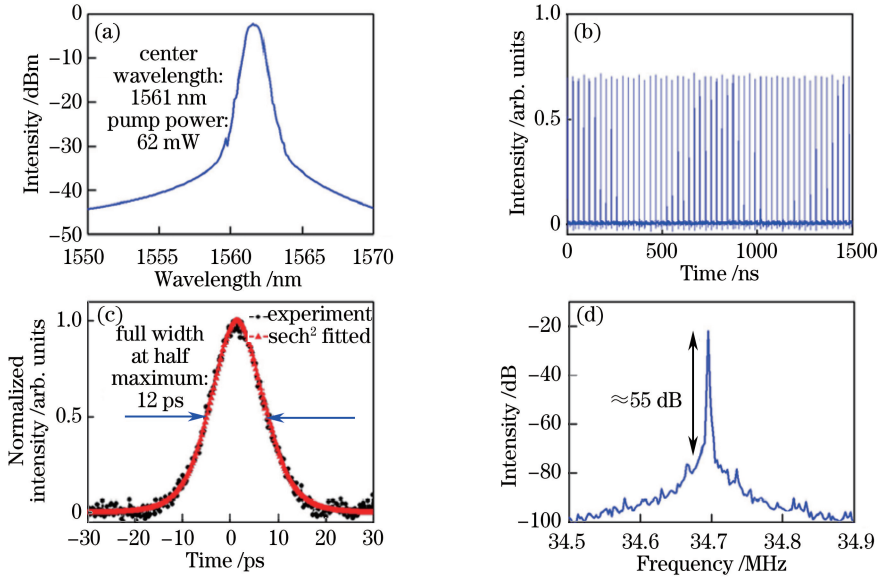


图 9 62 mW 抽运功率下基于 Au 纳米棒锁模 Er 掺杂光纤激光器的(a)光谱;(b)脉冲序列;(c)单脉冲;(d)射频(RF)谱^[31]

Fig. 9 (a) Optical spectrum; (b) out-put pulse train; (c) single pulse profile and (d) radio frequency spectrum of Au nanorod based mode-locking Er-doped fiber laser at a pump power of 62 mW^[31]

4.2 基于重掺杂半导体纳米材料的可饱和吸收体

基于 Cu_{2-x}S 半导体纳米晶的宽带非线性吸收特性如图 4 所示,本课题组实现了覆盖 $1.0\sim 3.0\ \mu\text{m}$ 的超宽带可饱和吸收体^[22]。由图 10 可见,1.5 μm 脉冲激光器的脉宽为 295 fs,重复频率为 7.28 MHz,信噪比高于 50 dB,表明基于 Cu_{2-x}S 纳米晶的可饱和吸收特性可以获得优异的超短激光脉冲输出。此外,在近红外波

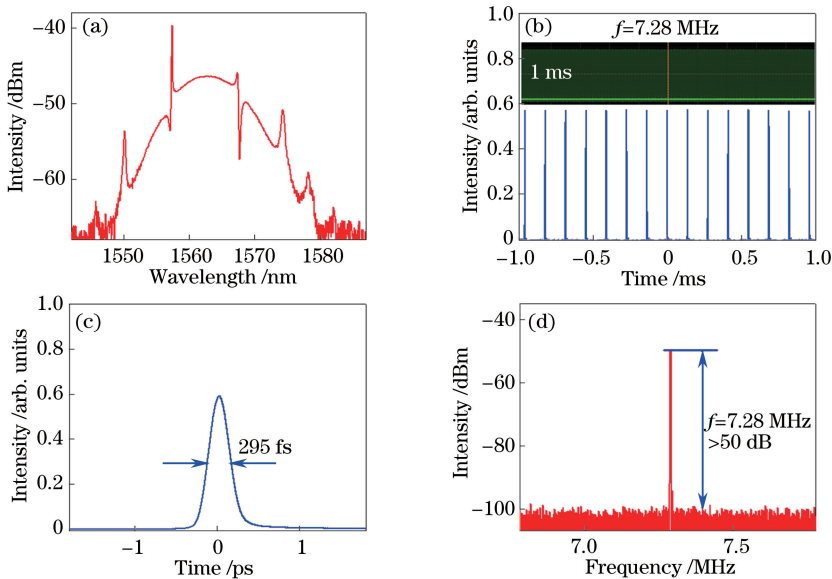


图 10 (a) 1.5 μm 锁模激光器的光谱;(b)锁模脉冲序列;(c)自相关谱;(d)射频谱^[22]

Fig. 10 (a) Optical spectrum of 1.5 μm mode-locking laser; (b) mode-locking pulse train; (c) autocorrelation trace; (d) RF optical spectrum^[22]

段还实现了 $1.0 \mu\text{m}$ 的锁模固体脉冲激光器,并在 1030 nm 获得 7.8 ps 的激光脉冲输出。

另外,基于 Cu_{2-x}S 纳米晶作为可饱和吸收体,本课题组实现了 $3.0 \mu\text{m}$ 中红外波段的脉冲输出,如图 11 所示^[22]。在 2769 nm 和 126 mW 激发下,获得了脉宽为 $0.75 \mu\text{s}$ 、重复频率为 66.4 Hz 的调 Q 脉冲输出。

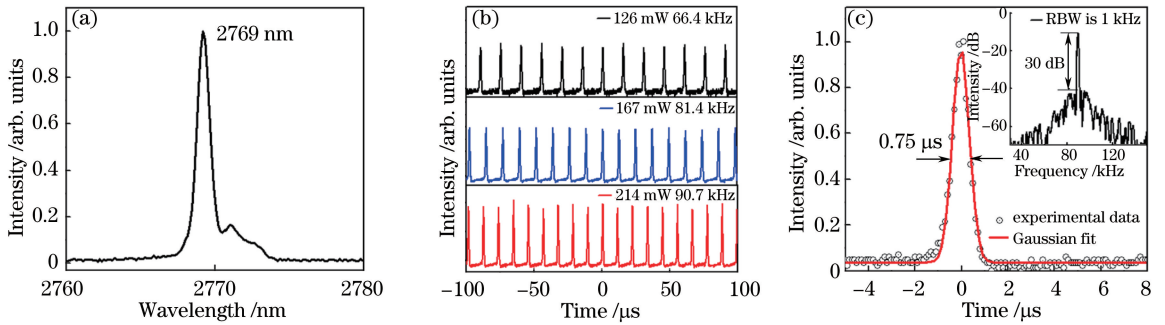


图 11 (a) $3.0 \mu\text{m}$ 调 Q 激光器的光谱;(b)不同抽运功率下的脉冲序列;
(c)单脉冲时域谱,插图为射频谱,信噪比约为 30 dB ^[14]

Fig. 11 (a) Typical pulse spectrum at $3.0 \mu\text{m}$ band; (b) pulse trains at pump powers of 126 mW , 167 mW and 214 mW , respectively; (c) single pulse profile at pump power of 214 mW , inset is corresponding RF spectrum^[22]

基于透明导电氧化物 ITO 纳米晶超快非线性响应,本课题组还实现了 $1.5 \mu\text{m}$ 的锁模飞秒激光脉冲输出^[23]。由图 12 可见,获得了脉宽约为 600 fs 的超短脉冲输出。考虑到氧化物纳米晶的高稳定性和超宽带可调的特性,并且其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将会具有非常大的潜力。

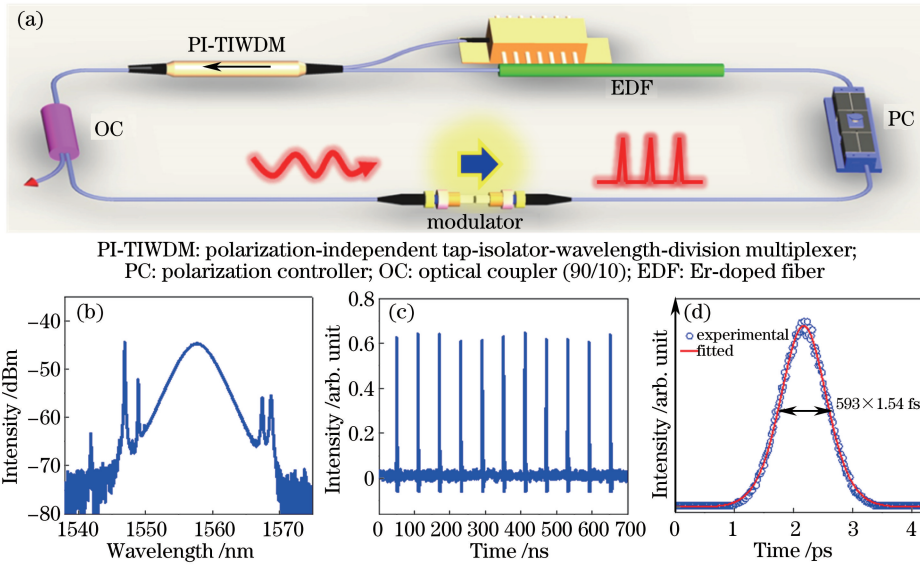


图 12 (a)脉冲激光器示意图;(b)光谱图;(c)锁模脉冲序列;(d)自相关谱^[15]

Fig. 12 (a) Schematic illustration of pulse laser; (b) optical spectrum; (c) mode-locking pulse train;
(d) autocorrelation spectrum^[15]

5 结束语

主要综述了局域表面等离子体纳米结构的超快非线性光学响应特性,及其在超快脉冲激光器中的应用。局域表面等离子体纳米结构优异的非线性光学性能为非线性光学研究和应用提供了非常好的材料载体。重掺杂半导体纳米材料具有超宽带可调谐的非线性光学响应和超快的载流子恢复时间,其共振峰位主要在贵金属所不能达到的红外波段,尤其是中红外波段,为红外非线性光子学研究及功能构筑提供了绝佳的材料基础,有望带来一场红外非线性光学研究的热潮。

参 考 文 献

- [1] Kauranen M, Zayats A V. Nonlinear plasmonics[J]. *Nature Photonics*, 2012, 6(11): 737-748.
- [2] Macdonald K F, Sámson Z L, Stockman M I, *et al.* Ultrafast active plasmonics[J]. *Nature Photonics*, 2008, 3(1): 55-58.
- [3] Chen H J, Shao L, Li Q, *et al.* Gold nanorods and their plasmonic properties[J]. *Chemical Society Review*, 2013, 42(7): 2679-2724.
- [4] Link S, El-Sayed M. Optical properties and ultrafast dynamics of metallic nanocrystals[J]. *Annual Review Physical Chemistry*, 2003, 54: 331-366.
- [5] Hartland G V. Optical studies of dynamics in noble metal nanostructures[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(6): 3858-3887.
- [6] Guo Q B, Ji M X, Yao Y H, *et al.* Cu-Sn-S plasmonic semiconductor nanocrystals for ultrafast photonics [J]. *Nanoscale*, 2016, 8: 18277-18281.
- [7] Tyborski T, Kalusniak S, Sadofev S, *et al.* Ultrafast nonlinear response of bulk plasmons in highly doped ZnO layers [J]. *Physical Review Letters*, 2015, 115(14): 147401.
- [8] Link S, El-Sayed M A. Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103(40): 8410-8426.
- [9] Scotognella F, Valle G D, Kandada A R S, *et al.* Plasmon dynamics in colloidal Cu_{2-x}Se nanocrystals [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(11): 4711-4717.
- [10] Prakash J, Harris R A, Swart H C. Embedded plasmonic nanostructures: Synthesis, fundamental aspects and their surface enhanced Raman scattering applications[J]. *International Reviews in Physical Chemistry*, 2016, 35(3): 353-398.
- [11] Rycenga M, Hou K K, Copley C M, *et al.* Probing the surface-enhanced Raman scattering properties of Au-Ag nanocages at two different excitation wavelengths[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, 11: 5903-5908.
- [12] Ross M B, Schatz G C. Aluminum and indium plasmonic nanoantennas in the ultraviolet[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(23): 12506-12514.
- [13] Luther J M, Jain P K, Ewers T, *et al.* Localized surface plasmon resonances arising from free carriers in doped quantum dots[J]. *Nature Materials*, 2011, 10: 361-366.
- [14] Naik G V, Liu J J, Kildishev A V, *et al.* Demonstration of Al:ZnO as a plasmonic component for near-infrared metamaterials[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2012, 109(23): 8834-8838.
- [15] Naik G V, Shalaev V M, Boltasseva A. Alternative plasmonic materials: Beyond gold and silver [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(24): 3264-3294.
- [16] Kim J, Dutta A, Memarzadeh B, *et al.* Zinc oxide based plasmonic multilayer resonator: Localized and gap surface plasmon in the infrared[J]. *ACS Photonics*, 2015, 2(8): 1224-1230.
- [17] Guler U, Shalaev V M, Boltasseva A. Nanoparticle plasmonics: Going practical with transition metal nitrides[J]. *Materials Today*, 2015, 18(4): 227-237.
- [18] Tyborski T, Kalusniak S, Sadofev S, *et al.* Ultrafast nonlinear response of bulk plasmons in highly doped ZnO layers [J]. *Physical Review Letters*, 2015, 115(14): 14701.
- [19] Ciattoni A, Marini A, Rizza C. All-optical modulation in wavelength-sized epsilon-near-zero media[J]. *Optics Letters*, 2016, 41(13): 3102-3105.
- [20] Kim J, Dutta A, Naik G V, *et al.* Role of epsilon-near-zero substrates in the optical response of plasmonic antennas [J]. *Optica*, 2016, 3(3): 339-346.
- [21] Kriegl I, Scotognella F, Manna L. Plasmonic doped semiconductor nanocrystals: Properties, fabrication, applications and perspectives[J]. *Physics Reports*, 2017, 674: 1-52. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physrep.2017.01.003>.
- [22] Guo Q B, Yao Y H, Luo Z C, *et al.* Universal near-infrared and mid-infrared optical modulation for ultrafast pulse generation enabled by colloidal plasmonic semiconductor nanocrystals[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(10): 9463-9469.
- [23] Guo Q B, Cui Y D, Yao Y H, *et al.* An ultrafast optical switch based on a nanostructured epsilon-near-zero medium [J]. *Advanced Materials*, 2017. DOI: 10.1002/adma.201700754.
- [24] Zhang H, Hu Z L, Ma Z J, *et al.* Anisotropically enhanced nonlinear optical properties of ensembles of gold nanorods electrospun in polymer nanofiber film[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(3): 2048-2053.

- [25] Sun C K, Vallée F, Acioli L H, *et al.* Femtosecond-tunable measurement of electron thermalization in gold [J]. *Physical Review B*, 1994, 50(20): 15337-15348.
- [26] Mendelsberg R J, Garcia G, Li H B, *et al.* Understanding the plasmon resonance in ensembles of degenerately doped semiconductor nanocrystals[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(22): 12226-12231.
- [27] Valle G D, Scotognella F, Kandada A R S, *et al.* Ultrafast optical mapping of nonlinear plasmon dynamics in Cu_{2-x}Se nanoparticles[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(19): 3337-3344.
- [28] Zavelani-Rossi M, Polli D, Kochtcheev S, *et al.* Transient optical response of a single gold nanoantenna: The role of plasmon detuning[J]. *ACS Photonics*, 2015, 2(4): 521-529.
- [29] Boni L D, Wood E L, Toro C, *et al.* Optical saturable absorption in gold nanoparticles[J]. *Plasmonics*, 2008, 3: 171-176.
- [30] Kim K H, Husakou A, Herrmann J. Saturable absorption in composites doped with metal nanoparticles[J]. *Optics Express*, 2010, 18(21): 21918-21925.
- [31] Kang Z, Xu Y, Zhang L, *et al.* Passively mode-locking induced by gold nanorods in erbium-doped fiber lasers[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103(4): 041105.
- [32] Kang Z, Guo X Y, Jia Z X, *et al.* Gold nanorods as saturable absorbers for all-fiber passively Q-switched erbium-doped fiber laser[J]. *Optical Materials Express*, 2013, 3(11): 1986-1991.
- [33] Wang X D, Luo Z C, Liu H, *et al.* Microfiber-based gold nanorods as saturable absorber for femtosecond pulse generation in a fiber laser[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(16): 161107.
- [34] Krasavin A V, Macdonald K F, Schwanecke A S, *et al.* Gallium/aluminum nanocomposite materials for nonlinear optics and nonlinear plasmonics[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(3): 031118.
- [35] Elim H I, Yang J, Lee J Y, *et al.* Observation of saturable and reverse-saturable absorption at longitudinal surface plasmon resonance in gold nanorods[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(8): 083107.
- [36] Lee J, Koo J, Lee J, *et al.* End-to-end self-assembly of gold nanorods in water solution for absorption enhancement at a 1-to-2 μm band for a broadband saturable absorber[J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2016, 34(22): 5250-5257.