

·特邀,封面文章·

# 等离激元纳米材料超快激光光热形变原理及应用

张明偲, 姜美玲, 冯紫微, 欧阳旭, 曹耀宇, 李向平\*

暨南大学光子技术研究院广东省光纤传感与通信重点实验室, 广东 广州 511443

**摘要** 超快激光具有极短的脉宽和极高的峰值强度,已被广泛应用于等离激元纳米材料的加工。在极高的激光功率密度下,等离激元纳米材料中的自由电子吸收入射光子能量成为热电子,然后通过电子与晶格的耦合作用使得晶格温度升高,诱导等离激元纳米材料产生光热形变。根据激光功率密度与熔化沸腾阈值的关系,综述了等离激元材料的三种光热形变——阈值熔化、表面原子扩散和激光烧蚀的不同原理;同时还介绍了等离激元纳米材料超快激光光热形变在多维光存储、结构彩色打印和信息加密隐写等领域的应用。

**关键词** 激光光学; 光热形变; 表面等离激元; 超快激光; 阈值

中图分类号 O436

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP57.111401

## Fundamentals and Applications of Ultrafast Laser Induced Photothermal Reshaping of Plasmonic Nanomaterials

Zhang Mingsi, Jiang Meiling, Feng Ziwei, Ouyang Xu, Cao Yaoyu, Li Xiangping\*

Guangdong Provincial Key Laboratory of Optical Fiber Sensing and Communications,

Institute of Photonics Technology, Jinan University, Guangzhou, Guangdong 511443, China

**Abstract** Owing to its advantages of ultrashort pulse width and extremely high peak intensity, ultrafast lasers have been widely used in fabricating plasmonic nanomaterials. Laser beams with extremely high power densities heat the free electrons in plasmonic nanomaterials, thereby increasing the lattice temperature and causing photothermal reshaping. Depending on the power density of the laser beam and the melting/boiling threshold, we review three types of photothermal reshaping mechanisms: complete melting above threshold, surface atom diffusion below melting temperature, and ablation. The exemplary applications of photothermal reshaping of plasmonic nanomaterials in optical data storage, plasmonic color printing, and steganography are reviewed.

**Key words** laser optics; photothermal reshaping; surface plasmons; ultrafast laser; threshold

**OCIS codes** 190.4870; 320.7090; 250.5403; 220.4241

## 1 引言

超快激光自问世以来,就以脉宽短、峰值能量高的特性,被广泛应用于各种材料的钻孔、切割、抛光和焊接等加工过程中<sup>[1-5]</sup>。超快激光的脉冲时间通常是几飞秒到几百飞秒,因此超快激光的能量在时间上高度集中,具有极高的峰值功率。这一特性使得聚焦超快激光可以产生极端的瞬时物理条件,诱

导材料在非常短的脉冲内发生电子的非线性过程,如双光子吸收、双光子聚合反应及多光子雪崩电离等作用。由于非线性效应通常依赖于光强的平方或者高次方,光物理/光化学反应被高度限制在聚焦光斑内,光斑范围之外的材料和周围环境受光照射的影响极小,因此超快激光具有强的局域作用和高的加工精度等特性。激光的聚焦光斑分布通常为高斯型,只有光斑中心附近很小区域内接近峰值的功率

收稿日期: 2020-04-13; 修回日期: 2020-04-26; 录用日期: 2020-04-30

基金项目: 国家科技部重点研发计划(YS2018YFB110012)、国家自然科学基金(11674130,91750110,61522504)、广东省珠江人才创新团队项目(2016ZT06D081)、广东省自然科学基金(2016A030306016,2016TQ03X981)、广州市科技计划(201806010040)

\* E-mail: xiangpingli@jnu.edu.cn

密度才能引起材料发生光物理或光化学变化,因此可以实现超衍射极限分辨率的精密加工<sup>[6-7]</sup>。

近年来,利用超快激光的高峰值功率研究强聚焦下超快激光与材料相互作用的新现象和新原理,为纳米光学器件的发展提供了全新的技术平台。在众多的研究材料中,金属纳米材料以其优异的光学特性得到了广泛研究。金属材料支持表面等离子激元(SPs)效应<sup>[8-12]</sup>,该效应就是金属与电介质界面附近的自由电子产生谐振的过程。当金属材料以薄膜的形式大面积展开时,金属表面等离子激元谐振可以沿着金属-电介质界面向远处传播,在垂直平面方向上不断衰减,表现为极化表面等离子激元(SPPs)<sup>[11]</sup>。随着金属材料或器件的结构尺寸逐步减小至微米、纳米数量级,表面等离子激元被局域在很小的结构(如纳米球、纳米棒、纳米线等)内部,表现为局域表面等离子激元共振(LSPR)<sup>[12]</sup>。在能量高度集中的飞秒激光作用下,金属在极端光场作用下产生强烈的光热效应<sup>[13-14]</sup>,导致金属微纳结构发生光热形变。形变前后的金属微纳结构往往具有不同的光学性质,因此,等离子激元微纳材料的超快激光光热形变在光存储<sup>[15-19]</sup>、结构色彩色打印<sup>[20-24]</sup>和纳米加密隐写<sup>[25-28]</sup>等领域被广泛应用。

本文从脉冲激光与等离子激元纳米材料相互作用的机制出发,利用光热效应的双温模型<sup>[29]</sup>,基于电子

温度和晶格温度的变化曲线,简单地概括了等离子激元纳米材料超快激光光热形变的物理原理;然后根据材料不同的熔化、沸腾阈值温度,将形变分为三种:阈值熔化、表面原子扩散和热熔微爆;最后介绍了等离子激元纳米材料光热形变的主要应用,并对未来等离子激元材料光热形变的发展方向进行了预测和展望。

## 2 等离子激元纳米材料超快激光光热形变原理

超快激光加工系统示意图如图1所示,该系统主要包括激光光源、光束控制系统、聚焦物镜和高精度三维位移平台。通过调节快门、衰减片和二分之一波片,可以得到脉冲次数、能量密度和偏振方向不同的激光,激光经光学物镜聚焦后作用于样品表面即可进行光学加工。在激光作用下,等离子激元纳米颗粒的LSPR效应表现出极大的场增强和散射、吸收、荧光光谱属性。纳米颗粒从入射光中吸收能量,并且绝大部分能量最终都转化为热的形式,耗散到周围环境中,即光热效应。对于超快脉冲激光,其热平衡时间大约在飞秒到皮秒量级。也就是说,超快脉冲激光会在极短的时间内发生非常复杂的变化。在复杂的变化过程中,等离子激元材料会达到极高的温度,该温度超过了材料的熔点或沸点,从而引发结构上的形变,这种形变称为光热形变。

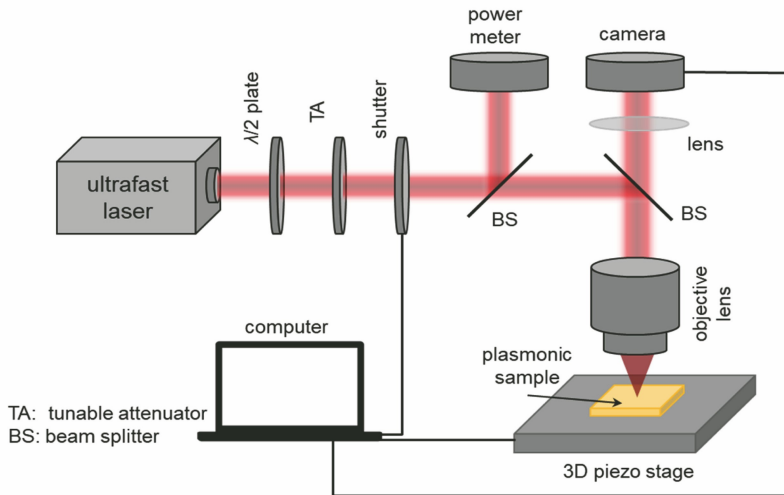


图1 超快激光直写加工系统示意图

Fig. 1 Schematic of ultrafast laser direct writing system

在室温常压条件下,等离子基元材料包含由自由电子构成的电子系统以及原子构成的晶格系统。电子系统和晶格系统热学性质的差异表现在,在激光作用下,其温度的上升曲线并不相同。电子系统和晶格系统的激发和能量耗散过程示意图如图2(a)

所示。自由电子率先吸收入射光子能量,使电子系统的温度 $T_e$ 优先上升;随后通过电子-声子-晶格耦合作用,将能量传递给晶格系统,晶格温度 $T_l$ 上升,最终实现 $T_l = T_e$ ,达到热平衡。在整个过程中,存在着两个系统和两个温度,因此描述 $T_e$ 和 $T_l$ 随

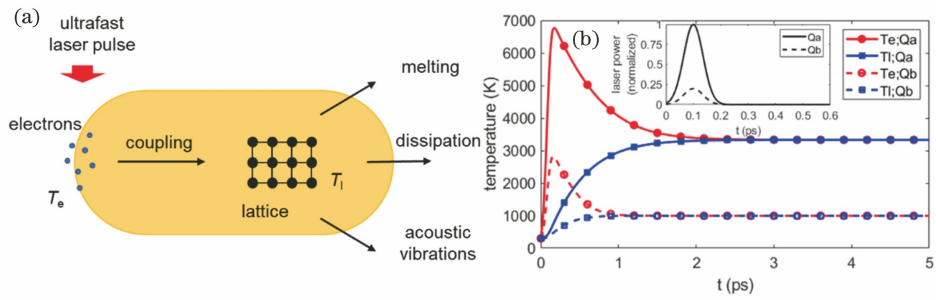


图 2 等离子元材料双温模型示意图。(a)电子、晶格的激发和能量耗散示意图;(b)在功率密度分别为  $Q_a$  和  $Q_b$  ( $Q_a > Q_b$ ) 的飞秒激光加热作用下,电子温度  $T_e$  和晶格温度  $T_l$  随时间  $t$  的变化模拟计算图

Fig. 2 Schematic of two temperature model (TTM) for plasmonic materials. (a) Schematic of excitation and relaxation of electrons and lattice; (b) variations of electron temperature  $T_e$  and lattice temperature  $T_l$  with time obtained by simulation after femtosecond laser heating with power densities of  $Q_a$  and  $Q_b$  ( $Q_a > Q_b$ )

时间  $t$  变化的方程又称为双温方程,表达式为<sup>[29]</sup>

$$\begin{cases} C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = K_e \nabla^2 T_e - G(T_e - T_l) + Q(\mathbf{r}, t) \\ C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = K_l \nabla^2 T_l + G(T_e - T_l) \end{cases}, \quad (1)$$

式中: $K_e$  和  $K_l$  分别表示电子系统和晶格系统的热导率; $C_e$  和  $C_l$  分别表示电子系统和晶格系统的比热容,其中电子的比热容  $C_e$  随温度变化明显,而晶格的热容  $C_l$  保持恒定; $G$  表示电子-声子-晶格耦合系数; $Q(\mathbf{r}, t)$  由入射光在不同空间位置  $\mathbf{r}$  处的瞬时功率密度决定。不考虑金属自身的导热以及与外界的热交换,在功率密度分别为  $Q_a$  和  $Q_b$  的飞秒激光作用下,零维理想金属金模型的  $T_e$  和  $T_l$  随时间  $t$  的变化如图 2(b) 所示。随着激光功率增大,无论是热电子的最高温度,还是最终状态的平衡温度都显著升高。在实际加热过程中,材料温度随时间的变化曲线还会受等离子元材料尺寸或形貌的影响。此外,晶格的能量升高,其结构也会随之发生变化,转化为不同结构的固态晶格、液相、气相,甚至是等离子体电离态。由于热平衡温度与材料的熔点或沸点有关,因此,等离子元纳米材料的光热形变又主要分为阈值熔化、阈值下的表面原子扩散形变和激光烧蚀等变化。

### 2.1 阈值熔化

在金属纳米颗粒温度变化的双温度模型中,如果激光的功率超过了材料的熔化阈值,热平衡温度就会超过金属的熔点,导致材料在高温下产生熔化相变。人们对金纳米棒阈值熔化的动力学过程进行了研究,结果表明,激光辐照可以诱导出金纳米棒晶格的点缺陷和线缺陷,这些缺陷会驱动金属的晶面发生变化,从而导致金纳米棒发生形变<sup>[30-33]</sup>。如图 3(a) 所示,在缺陷的驱动下,纳米棒的  $\{110\}$  晶面转换成了更稳定

的  $\{100\}$  和  $\{111\}$  晶面,从而使纳米棒的表面积最小,图 3(b) 中所示的金纳米棒也因此变成了图 3(c) 所示的金纳米球。结构的差异使得两种结构具有不同的 LSPR 性质,图 3(d) 和 3(e) 分别给出了熔化前纳米棒结构和熔化后纳米球结构的吸收光谱:金纳米棒有两个吸收峰,分别表示纳米棒的横向与纵向共振模式;金纳米球只有一个吸收峰,这是由纳米球的高度对称性导致的。在热物理性质方面,由于受到晶体缺陷驱动的动力学作用,二者的实际熔化温度十分接近,但仍然略低于金的熔点(1064 °C)。在光热作用时间方面,阈值熔化的过程与晶格温度的升高同步进行,纳米棒从开始到完全熔化的过程通常只需要几十皮秒。图 3(f) 给出了不同长宽比的纳米棒在同一功率的激光作用下完全熔化为纳米球的时间,图 3(g) 给出了在超过阈值的不同强弱功率的激光作用下,金纳米棒完全熔化的时间。图 3(g) 表明,金纳米棒完全转化为纳米球所需的时间为 30~40 ps,与金纳米棒的形貌或激光功率无关。

### 2.2 表面原子扩散

等离子元材料的温度低于熔点时,材料不会产生快速的全局性阈值熔化,但有研究<sup>[34-35]</sup>认为:在熔点温度之下,由于电子的自由运动带动表层原子的热运动,故等离子元纳米材料仍然具有一定的热扩散活性,也会发生低于熔化阈值的光热形变,主要表现为等离子元材料的表面原子扩散。

表面原子扩散的一种形式是光热重构。在温度远低于金属熔点时,金属中的自由电子仍然会驱动表层的晶格结构沿界面法线方向扩散,从而以一定的速率进行热学重构。图 4(a) 给出了长宽比为 3.3 的金纳米棒在 430 K(约合 157 °C) 下的热学重构形变示意图。



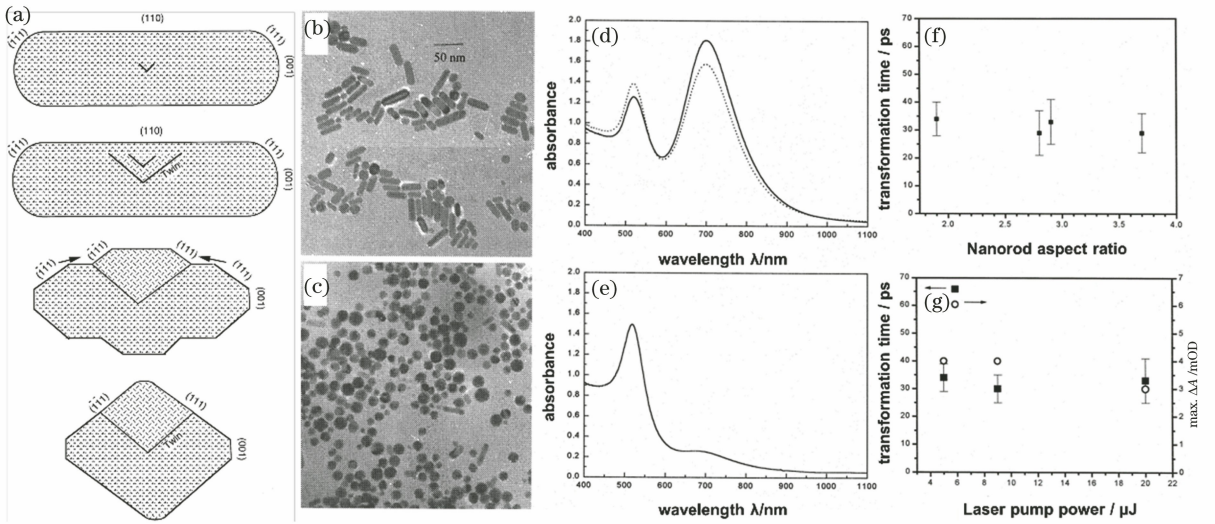


图3 阈值熔化示意图。(a)金纳米棒向纳米球结构发生变化的晶格原理图<sup>[30]</sup>；(b)纳米棒的透射电镜图<sup>[31]</sup>；(c)纳米球的透射电镜图<sup>[31]</sup>；(d)纳米棒的吸收光谱<sup>[32]</sup>；(e)纳米球的吸收光谱<sup>[32]</sup>；(f)纳米棒-纳米球转化时间与纳米棒初始长宽比的关系图<sup>[33]</sup>；(g)纳米棒-纳米球转化时间与激光泵浦功率的关系图<sup>[33]</sup>

Fig. 3 Schematic of melting above threshold. (a) Schematic for the structural transformation from gold nanorod to nanosphere<sup>[30]</sup>；(b) TEM image of gold nanorod<sup>[31]</sup>；(c) TEM image of gold nanosphere<sup>[31]</sup>；(d) absorption spectrum of gold nanorod<sup>[32]</sup>；(e) absorption spectrum of gold nanosphere<sup>[32]</sup>；(f) rod-sphere transformation time as a function of the gold nanorod aspect ratio<sup>[33]</sup>；(g) rod-sphere transformation time as a function of the laser pump power<sup>[33]</sup>

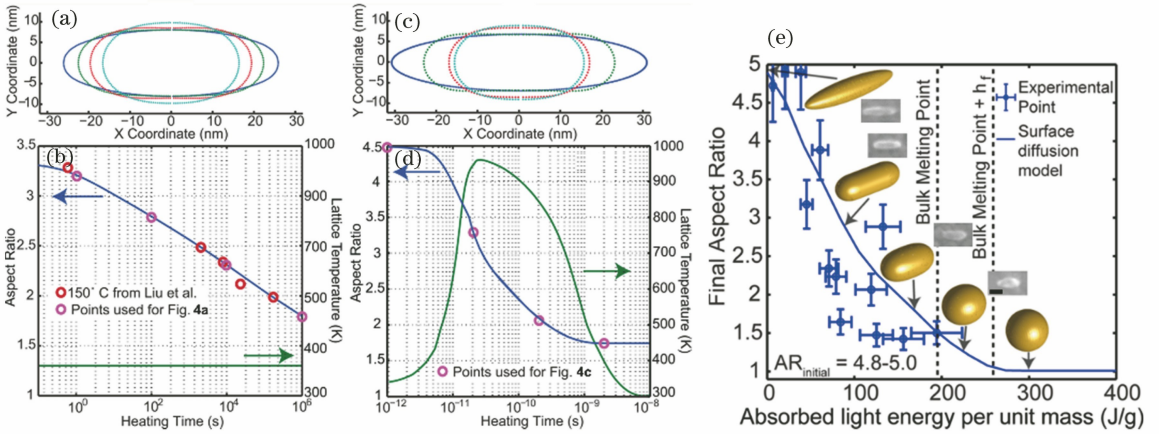


图4 热学重构与光热重构示意图<sup>[34]</sup>。(a) 430 K 恒温下金纳米棒的热学重构过程模拟示意图；(b)热重构时金纳米棒长宽比的变化曲线；(c) 在脉宽为 150 fs 的单脉冲激光作用下，金纳米棒的光热重构过程模拟示意图；(d)金纳米棒的温度和长宽比随时间的变化；(e)光热重构后的金纳米棒长宽比-能量吸收分布图以及不同金纳米棒的电镜图

Fig. 4 Schematics of thermal reshaping and photothermal reshaping<sup>[34]</sup>. (a) Simulated thermal reshaping evolution of nanorods at constant temperature of 430 K；(b) aspect ratio of Au nanorods in thermal reshaping；(c) thermal reshaping evolution of an gold nanorod by a 150 fs pulse width laser irradiation；(d) photothermal reshaping trajectory with respect to time；(e) final aspect ratio and SEM images vs absorbed energy density after laser pulse irradiation

随着时间延长，金纳米棒的长宽比不断降低，而且变化的速率逐步放缓，如图 4(b)所示。设单位时间内原子扩散的个数为  $dn/dt$ ，则热学重构的速率表达式为<sup>[34]</sup>

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\Omega^{4/3} \gamma_s D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)}{kT} \nabla^2 K, \quad (2)$$

式中： $\Omega$ 、 $\gamma_s$  和  $E_a$  分别表示金属原子的体积、自由能和活化能； $D_0$  为常数； $k$  为玻尔兹曼常数； $T$  为金

属温度;  $K$  为金属纳米结构表面的曲率。可以看出,在曲率半径最小的区域,表面原子具有最快的扩散速率。在不同扩散速率的梯度作用下,纳米棒的长宽比降低,其形貌从长条形重构为卵石形。(2)式表明:在室温下,金纳米棒的重构速度十分缓慢,几乎不发生重构,表现出了极好的稳定性;随着温度升高,热学重构的速率呈指数上升。图 4(c)给出了在脉宽为 150 fs 的单脉冲激光作用下金纳米棒的光热重构示意图。整个过程中,纳米棒的温度和长宽比随时间变化的曲线如图 4(d)所示。根据双温方程,在几十皮秒的时间内,金纳米棒的最高晶格温度迅速上升到约 950 K(约 677 °C),由(2)式可知,此时金纳米棒的重构速度迅速提高,并且重构过程随着纳米棒冷却至室温而停止。与需要若干小时甚至几天的热学重构相比,激光的作用瞬间提高了整个金纳米颗粒的温度,从而大大加快了重构速度,将重构时间缩短至皮秒、纳秒级别。图 4(e)表明:随着激光功率的增加,金纳米棒在激光的诱导作用下,从狭长的纳米线体转化为长宽比逐步减小的纳米棒或纳米椭球;直至功率超过阈值时,纳米棒直接发生阈值熔化而转变为球体。光热重构过程对激光功率具有很强的敏感性,只需要调整功率大小就能将原始纳米棒重构成为不同长宽比的纳米棒或纳米球,具有很强的操作性。另外,金光热重构的平均温度为

100~300 °C<sup>[34]</sup>,远低于金的熔点(1064 °C),因此光热重构加工过程进一步从温度上减小了飞秒激光对周围环境的影响。

表面原子扩散的另一种形式是表面熔化,如图 5 所示<sup>[35]</sup>。将不同功率密度的飞秒激光作用于金纳米球水溶液(金纳米球的直径约为 40 nm),金纳米球的平均温度被加热到 400~940 °C,明显低于金的熔点 1064 °C。金纳米球表层的原子吸收光子能量后,温度升高,扩散加快,并裂解成为直径在 10 nm 以下的若干个小纳米微球,主纳米球的尺寸减小,如图 5(a)中的电镜图所示。根据入射功率的不同,主纳米球的尺寸随之变化,图 5(b)给出了激光加工前和不同功率激光加工后的金纳米球溶液的 LSPR 吸收光谱。可见:随着激光功率增大,金纳米球溶液的吸收峰蓝移,峰值强度减弱。这表明,金纳米球的体积随着激光功率的升高而不断减小。单个直径在 40 nm 左右的金纳米球可能产生三种变化:1)全部转化为大量直径小于 10 nm 的微球,如图 4(c)所示;2)转化为多个直径大于 10 nm 的微球和大量直径小于 10 nm 的微球,如图 5(d)所示;3)转化为一个直径大于 20 nm 的微球和若干个直径小于 10 nm 的微球,如图 5(e)所示。在低于熔化阈值的条件下,通过调节激光的功率,可以有效地调节金纳米球的尺寸,从而实现光谱的调制。

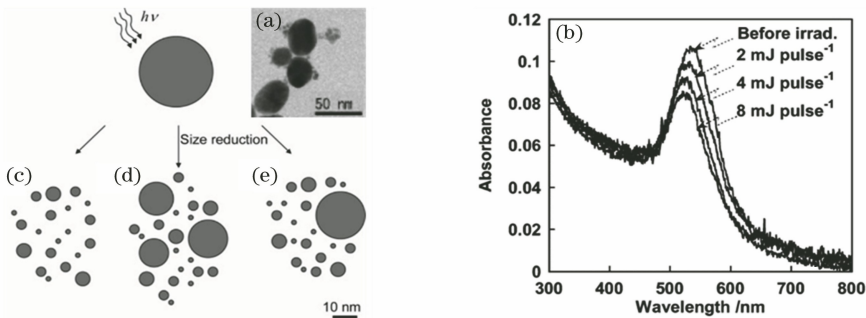


图 5 金纳米颗粒表面熔化示意图<sup>[35]</sup>。(a)金纳米颗粒表面熔化后的电镜图;(b)金纳米球在受热前和不同功率激光加热后的吸收光谱;(c)(d)(e)金纳米球受热后可能产生的三种变化

Fig. 5 Schematics of surface melting for gold nanoparticles<sup>[35]</sup>. (a) SEM images of gold nanoparticles after surface melting; (b) absorption spectra recorded before and after single-pulse laser heating with various laser energies; (c)(d)(e) schemes for laser-induced size reduction of gold nanoparticles, three possibilities are considered

### 2.3 激光烧蚀和热熔微爆

在激光和等离子体材料的相互作用过程中,如果激光的功率高于金属的沸腾阈值,在激光作用下,根据双温模型,等离子体材料的晶格温度最终可以达到几千甚至上万摄氏度,远超金属在常压下的沸点,使金属的相态发生变化,并且金属并向周围扩散,扩散至周围环境中的金属相经环境冷却后凝聚

为固态,这个过程称为烧蚀或激光烧蚀<sup>[36]</sup>。在烧蚀过程中,如果激光的瞬时功率足够大,就能驱动体积迅速膨胀(即爆炸),这种在小范围内产生爆炸的烧蚀形变过程又称为热熔微爆<sup>[37]</sup>。短脉冲的微秒、纳秒激光和超短脉冲的皮秒、飞秒激光都可以使金属转化为气态,但转化的动力学机理和转化的结果存在差别。

短脉冲的微秒、纳秒激光作用于金属薄膜的过程和结果如图 6 所示<sup>[36]</sup>。在微秒或纳秒级别的脉冲时间内,烧蚀过程仍以经典热学中的导热、熔化、蒸发和电离为主,如图 6(a)所示。激光脉冲的能量被工件表面吸收,通过热传导形成温度场,根据达到的温度,材料或熔化、蒸发或电离到等离子态,如图

6(b)所示。烧蚀是由蒸发和熔体排出共同决定的,烧蚀机理主要取决于脉冲持续时间和脉冲能量。图 6(c)、(d)分别给出了不同脉冲次数的微秒激光和纳秒激光烧蚀金属膜的电镜图。在烧蚀过程中,由于存在大量熔体,因此,烧蚀加工结构的再现性比较低。

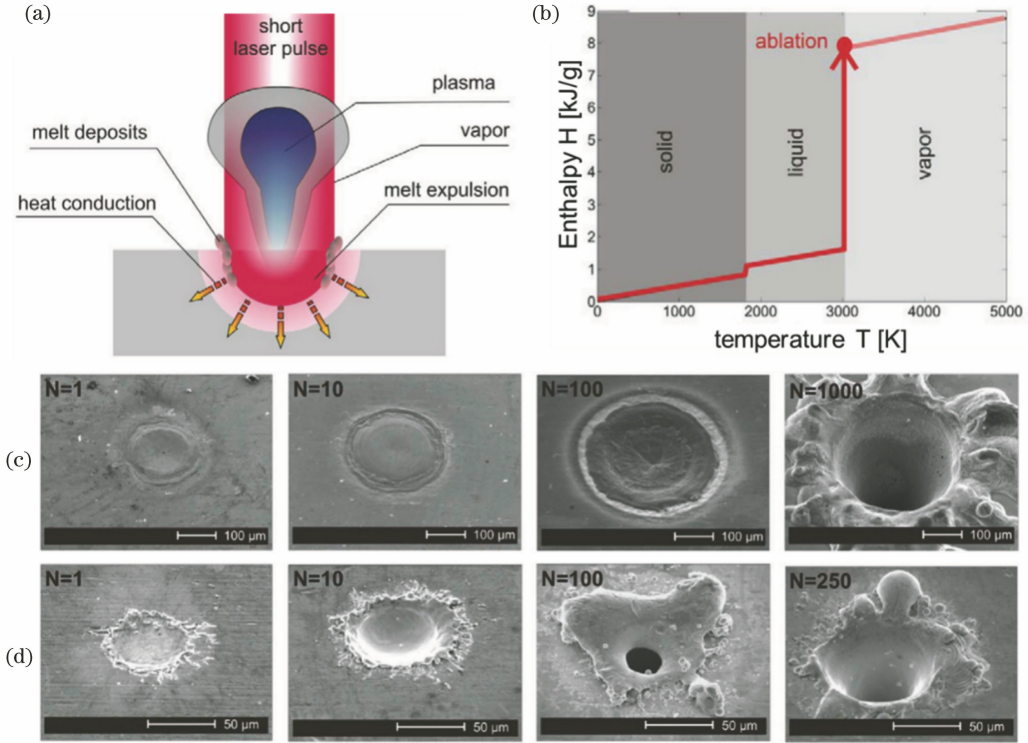


图 6 短脉冲激光与材料作用<sup>[36]</sup>。(a)短脉冲激光与材料作用的机理;(b)短脉冲激光烧蚀的温度变化模型;(c)不同脉冲次数的 80 μs 泵浦光加工金属膜的电镜图;(d)不同脉冲次数的 60 ns 泵浦光加工金属膜的电镜图

Fig. 6 Schematic of classical short-pulse laser-matter interaction<sup>[36]</sup>. (a) Mechanism of classical short-pulse laser-matter interaction; (b) classical short-pulse laser ablation temperature model; (c) laser ablated metal film by 80 μs pump beam with different pulses; (d) laser ablated metal film by 60 ns pulses with different pulses

超短脉冲的皮秒、飞秒激光作用于金属薄膜的过程和结果如图 7 所示<sup>[36]</sup>。

在超短脉冲激光的烧蚀过程中,瞬时的极端功率会在烧蚀过程中产生过热的高压液滴和蒸气混合物(如图 7(a)所示),该混合物快速膨胀形成微小范围内的爆炸过程,这种机制被称为热熔微爆。热熔微爆的双温模型如图 7(b)所示。热熔微爆就是在超短脉冲作用下,晶格温度瞬间被提升至高压下的过热温度,晶格结构被剧烈破坏,液态、气态和电离态的金属混合物在冲击波的作用下,形成了类似于火山喷发的爆炸。在这个过程中,累计烧蚀的金属质量可以由(3)式<sup>[36]</sup>计算得到。

$$m = \ln\left(\frac{F_a}{F_{th}}\right) N \rho A d, \quad (3)$$

式中: $N$  是脉冲数; $\rho$  是金属密度; $A$  是聚焦光斑面

积; $d$  是光子的趋肤深度; $F_a$  是激光的能量密度; $F_{th}$  是阈值能量密度。因此,可以通过调节激光功率和脉冲数来控制激光烧蚀的面积和深度。图 7(c)、(d)分别给出了不同脉冲数的皮秒激光和飞秒激光烧蚀金属膜的电镜图。

### 3 等离子激元纳米材料超快激光光热形变的应用

在超快激光加工过程中,可以通过调节激光的波长、偏振、功率密度和脉冲数来达到不同的加工效果,加工出不同几何形貌和尺寸的等离子激元纳米结构。因此,等离子激元纳米材料超快激光光热形变在多维光存储、结构彩色打印、信息加密隐写等领域有着广阔的应用前景。



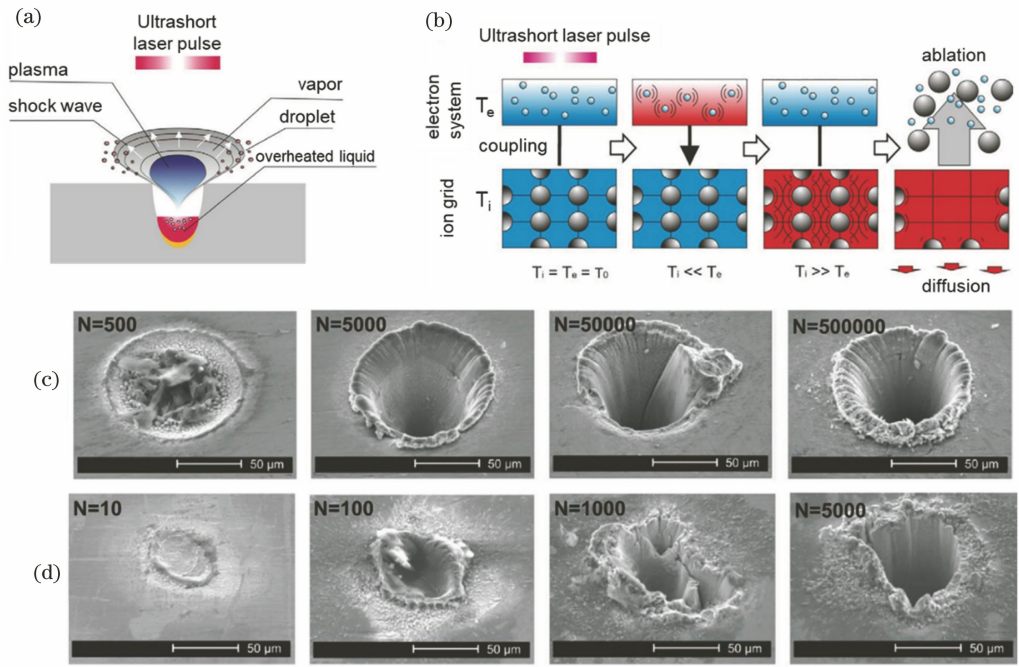


图 7 超快激光与材料作用<sup>[36]</sup>。(a) 超快激光与材料作用的机理；(b) 超短脉冲激光烧蚀的双温度变化模型；(c) 不同脉冲数的 10 ps 泵浦光加工金属膜的电镜图；(d) 不同脉冲数的 170 fs 泵浦光加工金属膜的电镜图

Fig. 7 Schematic of ultrafast beam-matter interaction<sup>[36]</sup>. (a) Mechanism of ultrafast beam-matter interaction; (b) two-temperature model as basis of ultrafast ablation model; (c) laser ablated metal film by 10 ps pump beam with different pulses; (d) laser ablated metal film by 170 fs pump beam with different pulses

### 3.1 多维光存储技术

传统的光存储技术仅仅利用了存储介质的三个体积空间维度。受制于光学系统的衍射极限，三维光存储技术的存储密度存在先天性不足。利用纳米材料的光热形变，可以实现物理维度的复用，进一步提高光存储系统的容量。譬如：不同长度和方位取向的金纳米棒的 LSPR 性质对激光的波长和偏振方向具有选择性，根据这一性质，可把激光的波长和偏振方向拓展成额外的两个维度。

2009 年，澳大利亚斯威本科技大学的顾敏教授

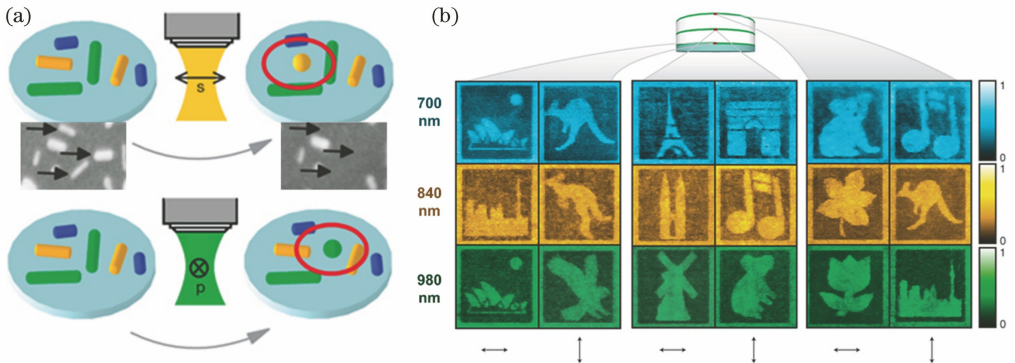


图 8 基于金纳米棒编码的五维光存储<sup>[15]</sup>。(a) 光存储写入过程示意图；(b) 光存储读取过程示意图

Fig. 8 Five-dimensional optical data storage based on coding gold nanorod<sup>[15]</sup>. (a) Schematic of writing progress; (b) schematic of reading progress

研究团队将无序金纳米棒作为存储介质，利用光的波长、偏振方向这两个物理维度，再加上传统的三个空间维度，实现了五维光存储技术<sup>[15]</sup>。实验方案如图 8 所示，分别使用波长为 700, 840, 980 nm 的飞秒激光进行读写操作。信息的写入过程如图 8(a)所示，不同波长和偏振方向的高能量飞秒激光，只会激发长宽比和方向相匹配的纳米棒的 LSPR，并借助高能量激光超过阈值之后导致的光热效应，将电镜图中箭头所示的纳米棒熔化为纳米球，对应的 LSPR 共振峰蓝移至 500 nm 左右。使用远低于阈值功率密度的飞秒激光

读取金纳米棒辐射的双光子荧光信号,这样不会对金纳米棒结构造成任何破坏。利用波长和偏振方向组合的读取激光,对已写入和未写入的双光子荧光信号具有很高的对比度,可以根据强度大小,进行“0”和“1”的二进制编码。如图 8(b)所示,在光盘的每一层都利用了三个波长和两个偏振态,记录了六个不同的图案,实现了五维光存储技术。

2012 年,顾敏教授课题组的李向平研究员等实现了三维偏振存储技术<sup>[16]</sup>。众所周知,光的空间偏振方向是信息复用的另外一个重要维度。传统的光存储技术,受高斯光在自由空间传播特性的影响,只能在垂直于传输方向的  $x$ - $y$  二维平面内改变偏振方向;而径向矢量光的聚焦光斑具有  $z$  分量。利用径向光和角向光的叠加,可以在焦点处产生  $x$ - $y$ - $z$  三维立体空间内任意方向的三维矢量。如图 9 所

示,三维偏振方向具有  $\theta$  和  $\beta$  两个调节角度,而存储介质中金纳米棒的方向是随机分布的。编码为“1”时,打开快门,空间分布取向与焦点偏振方向匹配的金纳米棒的 LSPR 共振峰强度达到最大值,产生阈值熔化,实现信息的写入过程;编码为“0”时,不对纳米棒进行任何操作,纳米棒保留原始状态,没有信息的写入。如此,便实现了 0/1 二进制存储编码。在实现多个维度复用的二进制存储的基础之上,还可以将常规的 0/1 二进制存储编码拓展到多进制光存储技术中,2019 年,李向平课题组将灰度多进制编码技术与物理维度复用,实现了基于随机电磁能量热点的五进制光信息复用存储<sup>[38]</sup>。此外,在已有的物理维度之上,还可以将轨道角动量复用技术<sup>[39]</sup>通过光热形变,引入到光存储的读写过程中,实现更高的存储密度。

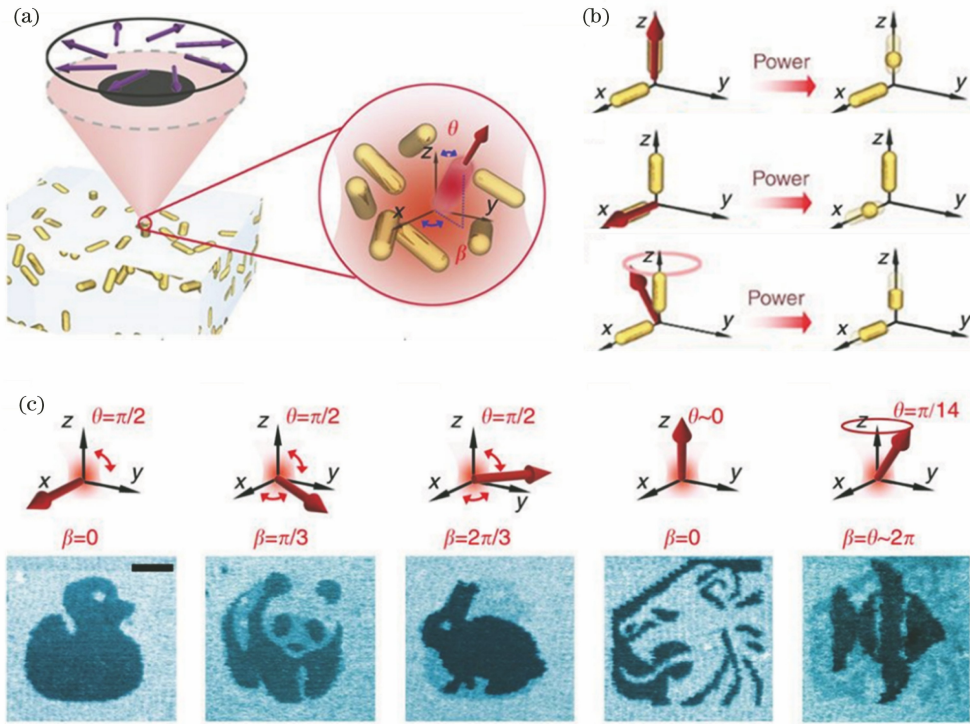


图 9 三维矢量偏振光存储示意图<sup>[16]</sup>。(a)具有角度  $\theta$  和  $\beta$  分布的随机金纳米棒和光斑中心位置的任意偏振态;

(b)三维偏振光对金纳米棒选择性地激发和熔化;(c)5 个不同偏振态的三维偏振光存储

Fig. 9 Three-dimensional polarization encoding<sup>[16]</sup>. (a) Schematic illustration of randomly aligned gold nanorods and the focal polarization with angles  $\theta$  and  $\beta$ ; (b) orientation-unlimited selective excitation and melting of gold nanorods from three-dimensional orientation polarized light; (c) demonstration of 3D orientation-unlimited polarization encryption of five patterns

### 3.2 结构色彩打印技术

颜色是可见光谱中的单色光或复色光对人眼产生的光刺激。自然界的颜色主要分为分子色和结构色;分子色来源于色素分子对不同波段自然光的选择性吸收或反射、散射作用,通常表现为各向同性,并会

随着色素分子发生氧化作用而产生褪色或变色;结构色是由物体表面微纳结构的衍射、反射、散射等光学作用产生的<sup>[20]</sup>,根据微纳结构对称性的高低分别表现为各向同性和各向异性。随着微纳加工技术和表征手段的不断发展,人工制造的金属微纳结构已成为



产生结构色的主要方法。金属微纳材料的结构色器件具有色域高、耐久性好、易于制造、可回收利用等优点,同时还可以突破衍射极限,减小像素面积,提高成像分辨率,因此被广泛应用于彩色打印技术。

2015年,丹麦科技大学的Zhu等<sup>[21]</sup>利用激光后写入技术,在纳米等离子体表面上进行彩色打印操作。如图10(a)所示,激光脉冲会引起微纳结构瞬间发生局部热变化,导致纳米结构发生光热形变。随着激光脉冲能量密度逐渐增大,附着在有机玻璃上的金属微纳圆盘依次变为椭球体、球体,直至完全蒸发扩散至周围环境中,底层的金属膜也在更大功率密度激光的作用下发生烧蚀,生成如图10(b)所

示的不同尺寸的纳米颗粒和纳米腔体的组合结构。形变后的等离激元结构支持不同的共振模式,具有不同的反射光谱分布,从而产生不同的颜色;从低能量的蓝紫粉,到高能量的红橙黄连续分布。打印出的红蓝黄三原色经过一定比例的排列组合,理论上可以产生任何颜色。这种彩色打印技术具有色域范围广、打印速度快、分辨率高、能耗低等优点,打印速度最高可达1 pixel/ns,折合成写入速度为1 Gbit/s,分辨率高达127000 DPI,每个像素的打印能耗仅需0.3 nJ。此外,如图10(c)、(d)所示,该技术可以在高分子聚合物内部进行加工,打印出的金属结构不容易破坏,还可以在大面积柔性材料中打印。

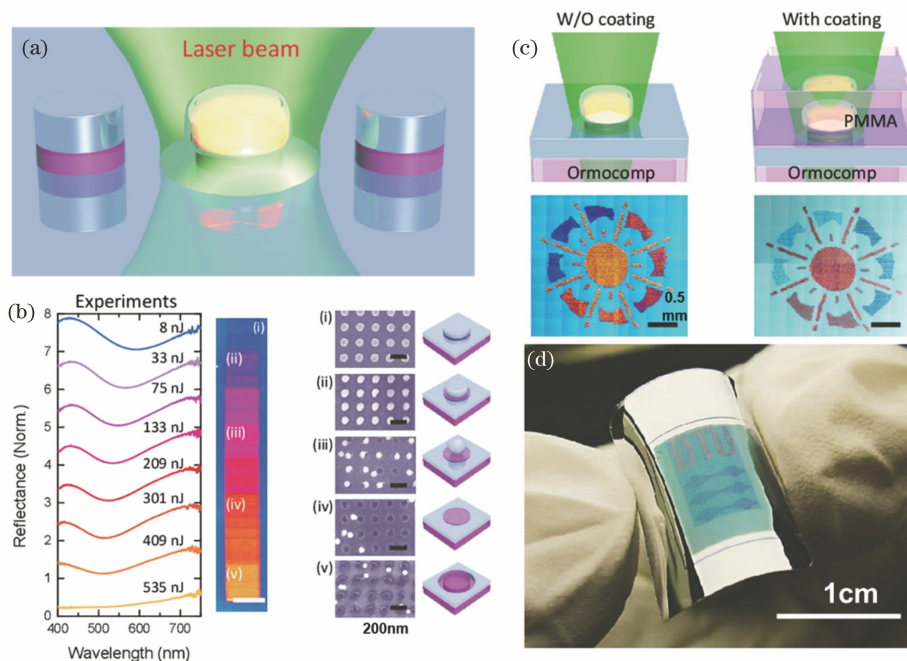


图10 等离激元激光后写入纳米彩色打印技术示意图<sup>[21]</sup>。(a)光热形变激光打印原理示意图;(b)单脉冲能量从0增大到535 nJ时,打印样品的光谱图、颜色图和电镜图;(c)激光打印聚合物无保护(左图)与保护(右图)样品的加工原理图和样品示例图;(d)柔性材料大面积激光打印示意图

Fig. 10 Colour printing on nanoimprinted plasmonic metasurfaces using laser post-writing<sup>[21]</sup>. (a) Schematic illustrations of laser printing governed by photothermal reshaping; (b) measured spectra, corresponding color and SEM images of samples printed under laser dosage from 0 to 535 nJ for single-pulse; (c) illustrations and examples of laser printing on samples without (left) and with (right) polymer coating; (d) laser printing on large and flexible samples

2018年,南丹麦大学的Roberts等<sup>[22]</sup>利用电子束蒸发金形成超薄(4 nm)纳米碎片薄膜(称为“近渗膜”),构建了一个如图11(a)所示的金属-电介质-金属(MIM)类型的间隙等离子体结构阵列反射器,其中二氧化硅上的金纳米碎片充当了光学天线的角色。将平均激光功率从1 mW调整到10 mW时,金纳米碎片在激光加热诱导作用下,组合并重构成为如插图所示的不同大小的金纳米颗粒,其反射光

谱显示从黄色、绿色到红色的不同结构色。此外,光热重构诱导的颜色变化具有偏振敏感性。如图11(b)~(e)所示,使用水平或竖直偏振光进行加工,由于金纳米颗粒几何取向上的差别,加工的结构略有差别,表现为不同的反射光谱,分别显示接近但不完全相同的颜色。因此,使用水平或竖直偏振光可以加工出不同的彩色图像。近渗膜阵列反射器的制造过程非常简单,可大规模生产。上述特性的组



图 11 等离子激元近渗膜阵列反射器示意图<sup>[22]</sup>。(a) 金-二氧化硅-金结构加工示意图和不同颜色金纳米颗粒的电镜图；(b)(c)水平、竖直偏振光加工的样品图；(d)(e)不同功率的水平、竖直偏振光加工样品的反射光谱

Fig. 11 Schematic illustrations of the near-percolation plasmonic reflector arrays<sup>[22]</sup>. (a) Schematic of Au-SiO<sub>2</sub>-Au structure fabrication and SEM images of Au nanoparticles with different colors; (b)(c) samples printed by *x* and *y* polarized lasers; (d)(e) optical reflectance spectra of samples printed by *x* and *y* polarized lasers with different powers

合使得激光彩色书写开发的方法很容易进入实际应用。

2019年,Zhang等<sup>[23]</sup>针对目前纳米光子结构色超快激光打印各向同性的局限性,提出了一种全可见光各向异性的精细等离子结构激光打印方法。如图12(a)所示,利用紧聚焦的单个飞秒脉冲对MIM结构的十字铝-二氧化硅-铝膜进行直接辐照,通过控制飞秒脉冲的偏振方向,选择性地在十字铝纳米结构的水平或竖直方向上产生光热重构。由于金属铝具有极高的电子-晶格耦合系数(比金、银高出一个数量级),因此光热重构操控可以实现非常精确的控制。以横向偏振光为例,十字铝纳米结构在激光作用下,仅产生水平方向上的LSPR和光热重构,横轴的长度随着激光功率的增加而衰减,但纵轴方向几乎没有发生形变,长度恒定;纵向偏振光具有类似的效果,仅产生纵轴的光热重构而保持横轴长度不变。不同功率的偏振光加工的样品结构,具有不同的水平偏振光反射谱和相同的竖直偏振光反射谱,分别显示不同和相同的颜色。因此可以在空间上进行水平方向和竖直方向的复用,加载两个不同维度的信息。如图12(d)所示,在十字铝的横轴上加载图案的颜色信息,在纵轴上加载全息图案相位板的相位信息,在水平和竖直偏振光作用下就可以分别表现为彩色图和全息图案,从而实现全可见光的多功能超表面功能性器件。这种激光打印方法可以很容易地推广到微纳等离子体天线阵列,同时也进一步

提高了功能性微纳超构表面的扩展性,可以被广泛应用于波片制作、全息加密和多路复用光存储技术。

### 3.3 隐写加密技术

信息的隐写加密(steganography)技术将待传递的信息隐藏在信息载体媒质上,只有当接收信息者进行适当的处理后,隐写的文字或图画信息才会显示出来。因此,信息的隐写加密技术在信息安全、防伪标记等方面有着广阔的应用前景。超表面作为一种新兴的微型化多功能光学材料,是实现微型隐写加密技术的最佳介质。要在超表面上加密信息,需要利用光波的正交特性,将信息存储在不同的光学通道上,只有经过恰当的通道才能读取到正确的信息。

2018年,Hu等<sup>[25]</sup>提出可以利用具有三维形貌的纳米结构对入射角度的特异性响应将信息隐藏在“入射角度”的光学通道中。该项研究采用飞秒脉冲激光在MIM结构的银-氮化硅-钛上进行加工直写,如图13(a)所示,通过逐步增加入射激光的功率密度,MIM结构的法-珀腔SPP共振模式会诱导表层的金属钛膜产生不同的光热形变,分别形成不同尺寸的纳米新月泡(未破裂,如图13(a)中的i和ii所示)、火山口(高外围结构,如图13(a)中的iii、iv所示)和烧蚀口结构(低外围结构,如图13(a)中的v所示)。如图13(b)所示,这些激光加工形成的纳米结构具有水平方向和竖直方向两种LSPR模式,分别位于不同的波长范围。如图13(c)所示火

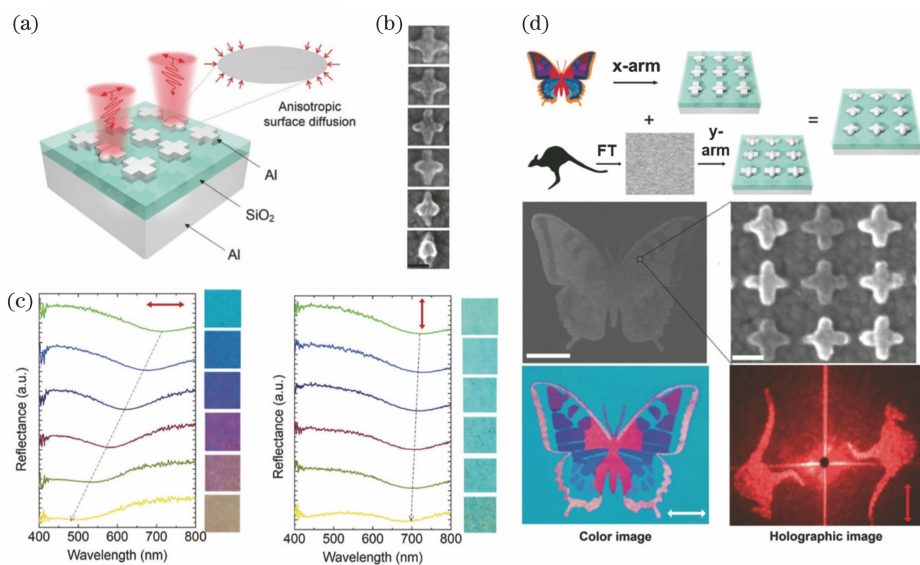


图 12 各向异性全可见光多功能超表面彩色打印技术<sup>[23]</sup>。(a) 十字铝-二氧化硅-铝膜结构图和偏振选择性光热重构示意图；(b) 采用不同功率的水平偏振光热重构的十字铝电镜图；(c) 水平和垂直偏振光作用下，不同十字铝结构的反射光谱和颜色显示图；(d) 各向异性激光打印多功能超表面工作原理图

Fig. 12 Concept of full-visible multifunctional metasurfaces by anisotropic laser printing<sup>[23]</sup>. (a) Schematic illustration of Al-SiO<sub>2</sub>-Al structures and polarization selective photothermal reshaping; (b) SEM images of reshaped Al cross nanostructures by a horizontal polarization femtosecond pulse with different laser fluences; (c) measured reflectance spectra and optical images of different Al cross nanostructures at parallel polarization and perpendicular polarization; (d) schematic illustrations of multifunctional metasurfaces by anisotropic laser printing

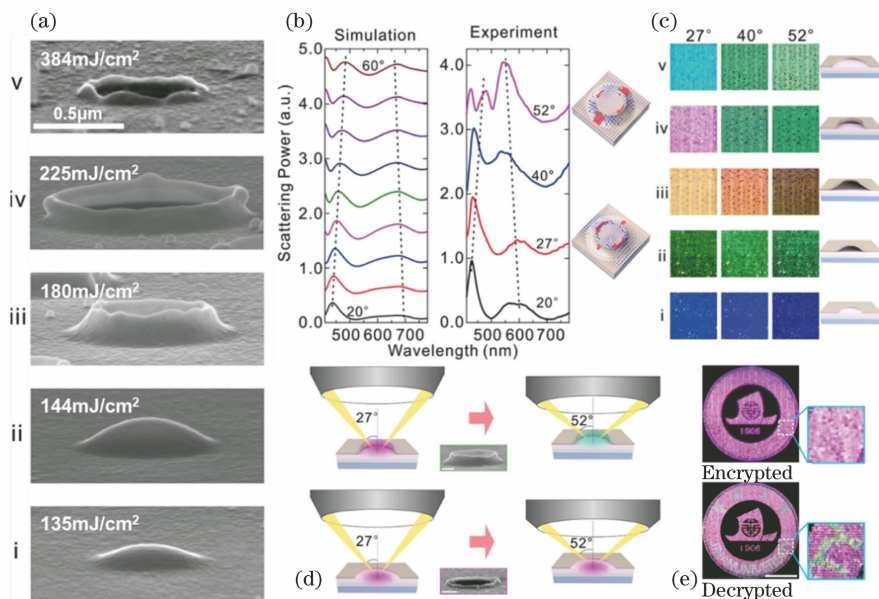


图 13 片上纳米火山口结构入射角隐写加密示意图<sup>[25]</sup>。(a) 不同激光功率密度下加工样品的电镜图；(b) 计算和实验测量的散射光谱图；(c) 不同样品在不同入射角度下显示的不同颜色；(d) 不同入射角下，纳米火山口和烧蚀口的暗场显微示意图；(e) 入射角隐写加密暗场显微结果图

Fig. 13 Schematic illustration of on-chip steganography in angular anisotropy nanovolcanoes<sup>[25]</sup>. (a) SEM images of samples processed at different fluences; (b) simulated and experimental scattering spectra; (c) angularly anisotropic color appearances as a function of the incident angle; (d) the nanovolcano and nanocrater under dark-field objective lenses with different incident angles; (e) sketch of angular steganography under dark-field lenses



山口结构具有高度的三维形貌可控性,不同的三维形貌具有不同的结构色,在不同角度入射光的激发下,会显示出不同的颜色,因此对不同的入射角表现为各向异性。新月泡和烧蚀口结构的三维形貌同样可控,不同的三维形貌也具有不同的结构色,但对不同的入射角表现为各向同性,在不同角度入射光的激发下,显示出近乎相同的颜色。基于这种超短脉冲的特殊加工方法可以打印出具有纳米尺度像素大小的超高分辨率彩色图案,把需要隐藏的信息打印为纳米火山口结构,将其他信息打印为纳米新月泡或烧蚀口结构,通过改变入射光的角度对加密信息进行隐藏和读取。该工作在激光彩色打印以及防伪加密等领域具有广阔的应用前景。

2019年, Feng 等<sup>[26]</sup> 将上转换纳米颗粒

(UCNPs)置于表面等离基元纳米烧蚀口结构附近,利用两种不同深度的纳米烧蚀口结构分别调控上转换纳米颗粒的发光比值,实现了二维码的加密和解密。如图 14(a)所示,通过不断增加入射光的功率密度, MIM 结构的银-氮化硅-钛由表及里,形成了不同形貌的纳米烧蚀口,其共振波长主要集中在绿光、蓝光和红光三个波长范围内。这种纳米烧蚀口的共振模式可以和上转换纳米颗粒的辐射场耦合,有效地增强上转换材料的辐射效率。由于不同结构的火山口具有不同的共振波长,因此可以将上转换材料辐射的红光与绿光比值进行调制。如图 14(b)所示,在两种不同的火山口内部,上转换材料的红绿光辐射比值分别为 1.8 和 5.5,分别增强上转换颗粒的红光发射和绿光发射,因此表现为不同的颜色,从

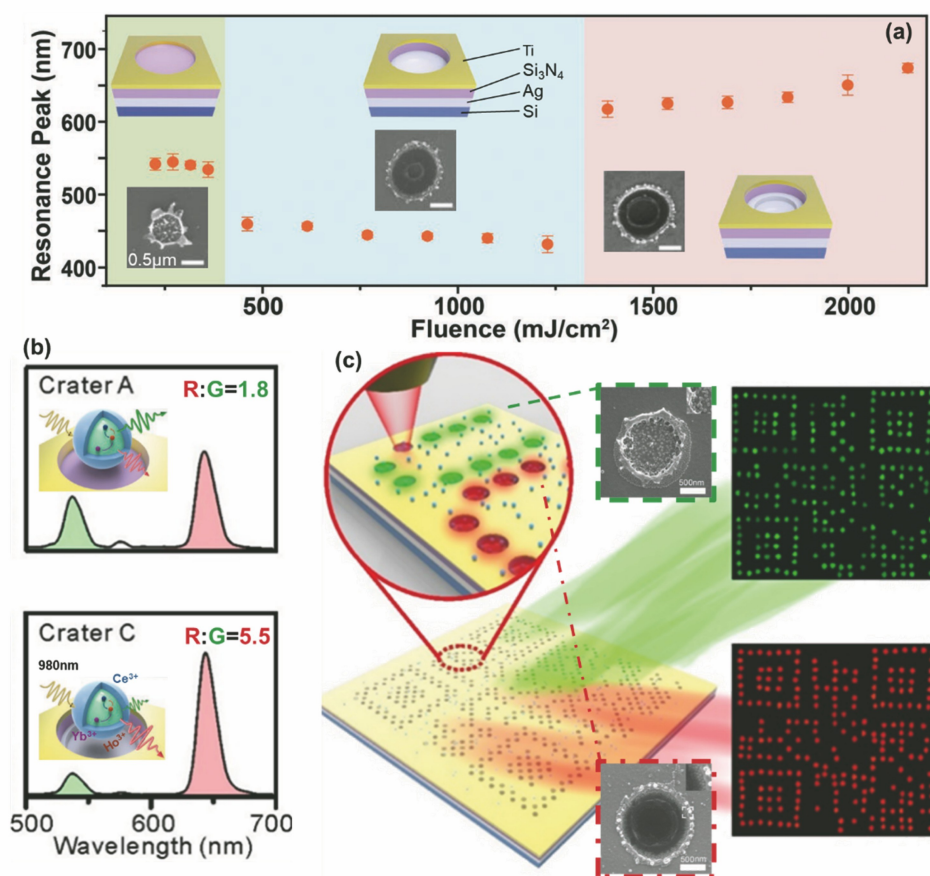


图 14 上转换发射波长隐写纳米烧蚀口结构示意图<sup>[26]</sup>。(a)不同功率激光加工的纳米烧蚀口的示意图、电镜图和共振峰; (b) 980 nm 超连续激光激发下,UCNPs 在不同烧蚀口衬底上的上转换光谱图,插图为对应的发光原理图; (c) UCNPs 电镜图与不同红绿光发射比实现二维码加密示意图

Fig. 14 Schematic illustration of nanocrater regulated ratiometric upconversion nanoparticles (UCNPs) emission<sup>[26]</sup>. (a) Schematics, SEM images and resonance peaks of the nanocraters processed by the laser with different powers; (b) upconversion luminescence spectra from UCNPs deposited on different nanocraters substrates under a 980 nm continuous-wave laser excitation, the insets illustrate the luminous principle; (c) SEM images of UCNPs and decoding of encrypted quick response codes by differentiating R/G ratios

而实现了波长隐写技术。这一技术在大容量发光编码调制、多路信息复用与加密技中具有重要应用。

## 4 结束语

本文围绕等离子体纳米材料在超快激光作用下得到的温度与材料熔点、沸点的关系,分别介绍了阈值熔化、表面原子扩散和激光烧蚀三种光热形变的原理。同时也介绍了等离子体光热形变在多维光存储、结构彩色打印和信息隐写加密等领域的代表性应用,这些前沿成果和重要应用在包括光学和光学工程在内的多个研究领域都具有巨大的发展潜力和应用前景。在未来的等离子体纳米材料光热形变的研究中,可以结合已有的超分辨激光加工技术,实现精度更高、加工速率更快、产量更大的新一代等离子体纳米材料,为新颖的纳米光学器件提供技术平台。

## 参 考 文 献

- [1] Maruo S, Nakamura O, Kawata S. Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization [J]. *Optics Letters*, 1997, 22(2): 132-134.
- [2] Sugioka K, Cheng Y. Ultrafast lasers: reliable tools for advanced materials processing [J]. *Light: Science & Applications*, 2014, 3(4): e149.
- [3] Cao X W, Zhang L, Yu Y S, et al. Application of micro-optical components fabricated with femtosecond laser [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(1): 0102004.  
曹小文, 张雷, 于永森, 等. 飞秒激光制备微光学元件及其应用 [J]. *中国激光*, 2017, 44(1): 0102004.
- [4] Zhou W P, Wang S T, Yu Y C, et al. Research progress in fabrication of embedded microball lenses, energy devices and biosensors by femtosecond laser direct writing [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(1): 0102002.  
周伟平, 王树同, 于泳超, 等. 飞秒激光直写制备内嵌微透镜、能源器件及生物传感器的研究进展 [J]. *中国激光*, 2017, 44(1): 0102002.
- [5] Wei C, Ma Y P, Han Y, et al. Femtosecond laser processing of ultrahard materials [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(19): 190003.  
魏超, 马玉平, 韩源, 等. 飞秒激光加工超硬材料的研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(19): 190003.
- [6] Gan Z S, Cao Y Y, Evans R A, et al. Three-

dimensional deep sub-diffraction optical beam lithography with 9 nm feature size [J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2061.

- [7] Cao Y Y, Xie F, Zhang P D, et al. Dual-beam super-resolution direct laser writing nanofabrication technology [J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2017, 44(12): 1133-1145, 1254.  
曹耀宇, 谢飞, 张鹏达, 等. 双光束超分辨激光直写纳米加工技术 [J]. *光电工程*, 2017, 44(12): 1133-1145, 1254.
- [8] Maier S A. *Plasmonics: fundamentals and applications* [M]. New York: Springer, 2007.
- [9] Gu B Y. Surface plasmon subwave length optics: principles and novel effects [J]. *Physics*, 2007, 36(4): 280-287.  
顾本源. 表面等离子体亚波长光学原理和新型效应 [J]. *物理*, 2007, 36(4): 280-287.
- [10] Tong L M, Xu H X. Surface plasmons: mechanisms, applications and perspectives [J]. *Physics*, 2012, 41(9): 582-588.  
童廉明, 徐红星. 表面等离子体: 机理、应用与展望 [J]. *物理*, 2012, 41(9): 582-588.
- [11] Li T, Chen J, Zhu S N. Manipulating surface plasmon propagation: from beam modulation to near-field holography [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(5): 050002.  
李涛, 陈绩, 祝世宁. 表面等离子体的传播操控: 从波束调制到近场全息 [J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(5): 050002.
- [12] Xu Y, Bian J, Zhang W H. Principles and processes of nanometric localized-surface-plasmonic optical sensors [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(20): 202407.  
徐娅, 边捷, 张伟华. 局域表面等离子体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.
- [13] Brongersma M L, Halas N J, Nordlander P. Plasmon-induced hot carrier science and technology [J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(1): 25-34.
- [14] Liang J, Liu X, Zhou L. Application of plasmon photothermal effect in solar vapor generation [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(20): 202405.  
梁洁, 刘鑫, 周林. 等离子体光热效应的新应用: 太阳能蒸气产生 [J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(20): 202405.
- [15] Zijlstra P, Chon J W M, Gu M. Five-dimensional optical recording mediated by surface plasmons in

- gold nanorods[J]. *Nature*, 2009, 459(7245): 410-413.
- [16] Li X P, Lan T H, Tien C H, et al. Three-dimensional orientation-unlimited polarization encryption by a single optically configured vectorial beam[J]. *Nature Communications*, 2012, 3: 998.
- [17] Gu M, Li X P, Cao Y Y. Optical storage arrays: a perspective for future big data storage[J]. *Light: Science & Applications*, 2014, 3(5): e177.
- [18] Ouyang X, Xu Y, Xian M C, et al. Encoding disorder gold nanorods for multi-dimensional optical data storage[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2019, 46(3): 180584.  
 欧阳旭, 徐毅, 洗铭聪, 等. 基于无序金纳米棒编码的多维光信息存储[J]. *光电工程*, 2019, 46(3): 180584.
- [19] Jiang M L, Zhang M S, Li X P, et al. Research progress of super-resolution optical data storage[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2019, 46(3): 180649.  
 姜美玲, 张明德, 李向平, 等. 超分辨率光存储研究进展[J]. *光电工程*, 2019, 46(3): 180649.
- [20] Kristensen A, Yang J K W, Bozhevolnyi S I, et al. Plasmonic colour generation [J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2: 16088.
- [21] Zhu X L, Vannahme C, Højlund-Nielsen E, et al. Plasmonic colour laser printing [J]. *Nature Nanotechnology*, 2016, 11(4): 325-329.
- [22] Roberts A S, Novikov S M, Yang Y Q, et al. Laser writing of bright colors on near-percolation plasmonic reflector arrays[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(1): 71-77.
- [23] Zhang Y N, Shi L, Hu D J, et al. Full-visible multifunctional aluminium metasurfaces by *in situ* anisotropic thermoplasmonic laser printing [J]. *Nanoscale Horizons*, 2019, 4(3): 601-609.
- [24] Kumar K, Duan H G, Hegde R S, et al. Printing colour at the optical diffraction limit [J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(9): 557-561.
- [25] Hu D J, Lu Y D, Cao Y Y, et al. Laser-splashed three-dimensional plasmonic nanovolcanoes for steganography in angular anisotropy[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(9): 9233-9239.
- [26] Feng Z W, Hu D J, Liang L L, et al. Laser-splashed plasmonic nanocrater for ratiometric upconversion regulation and encryption [J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(19): 1900610.
- [27] Xue J C, Zhou Z K, Lin L M, et al. Perturbative countersurveillance metaoptics with compound nanosieves[J]. *Light: Science & Applications*, 2019, 8: 101.
- [28] Fang X Y, Ren H R, Gu M. Orbital angular momentum holography for high-security encryption [J]. *Nature Photonics*, 2020, 14(2): 102-108.
- [29] Zijlstra P. Photothermal properties of gold nanorods and their application to five-dimensional optical recording[D]. Melbourne: Swinburne University of Technology, 2009.
- [30] Link S, Wang Z L, El-Sayed M A. How does a gold nanorod melt? [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(33): 7867-7870.
- [31] Link S, Burda C, Nikoobakht B, et al. How long does it take to melt a gold nanorod? A femtosecond pump - probe absorption spectroscopic study [J]. *Chemical Physics Letters*, 1999, 315(1/2): 12-18.
- [32] Link S, El-Sayed M A. Spectroscopic determination of the melting energy of a gold nanorod [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2001, 114(5): 2362-2368.
- [33] Zijlstra P, Chon J W M, Gu M. White light scattering spectroscopy and electron microscopy of laser induced melting in single gold nanorods [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, 11(28): 5915-5921.
- [34] Taylor A B, Siddiquee A M, Chon J W M. Below melting point photothermal reshaping of single gold nanorods driven by surface diffusion[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(12): 12071-12079.
- [35] Inasawa S, Sugiyama M, Yamaguchi Y. Laser-induced shape transformation of gold nanoparticles below the melting point: the effect of surface melting [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(8): 3104-3111.
- [36] Leitz K H, Redlingshöfer B, Reg Y, et al. Metal ablation with short and ultrashort laser pulses [J]. *Physics Procedia*, 2011, 12: 230-238.
- [37] Wang X, Kuchmizhak A, Li X, et al. Laser-induced translative hydrodynamic mass snapshots: noninvasive characterization and predictive modeling via mapping at nanoscale [J]. *Physical Review Applied*, 2017, 8(4): 044016.
- [38] Ouyang X, Xu Y, Feng Z W, et al. Polychromatic and polarized multilevel optical data storage [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(5): 2447-2452.
- [39] Ren H, Li X, Zhang Q, et al. On-chip noninterference angular momentum multiplexing of broadband light[J]. *Science*, 2016, 352(6287): 805-809.