

# 定向排列金纳米棒的非线性吸收

何润之<sup>1</sup>, 李加波<sup>1</sup>, 李俊<sup>1\*</sup>, 黄金<sup>1</sup>, 叶素华<sup>1</sup>, 董石<sup>1</sup>, 张航<sup>1,2</sup>, 马志军<sup>2</sup>

<sup>1</sup>中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理与爆炸物理实验室, 四川 绵阳 621900;

<sup>2</sup>华南理工大学材料学院发光材料与器件国家重点实验室, 广东 广州 510640

**摘要** 通过静电纺丝技术定向排列群体金纳米棒(GNRs), 制备了 GNRs-纳米纤维复合薄膜。利用偏振依赖的开孔  $z$  扫描技术, 发现了薄膜的各向异性饱和和吸收性质。该定向排列的 GNRs-纳米纤维薄膜在光纤激光器领域具有重要的应用前景。

**关键词** 材料; 金纳米棒; 各向异性; 饱和吸收; 静电纺丝

**中图分类号** TB34 **文献标识码** A

**doi:** 10.3788/AOS201737.0816002

## Nonlinear Absorption of Aligned Gold Nanorods

He Runzhi<sup>1</sup>, Li Jiabo<sup>1</sup>, Li Jun<sup>1</sup>, Huang Jin<sup>1</sup>, Ye Suhua<sup>1</sup>,

Dong Shi<sup>1</sup>, Zhang Hang<sup>1,2</sup>, Ma Zhijun<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratory for Shock Wave Physics and Detonation Physics, Institute of Fluid Physics,  
China Academy of Engineering Physics, Mianyang, Sichuan 621900, China;

<sup>2</sup>State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology,  
Guangzhou, Guangdong 510640, China

**Abstract** Gold nanorods (GNRs) are aligned in a uniform orientation with the electrospinning method and GNRs-nanofiber composite films are prepared. Anisotropic saturated absorption property of films is found by using the polarization-dependent open-aperture  $z$ -scan method. The aligned GNRs-nanofiber composite film has important application prospects in the field of fiber lasers.

**Key words** materials; gold nanorods; anisotropy; saturable absorption; electrospinning

**OCIS codes** 160.4236; 300.1030; 140.3540; 190.4400

## 1 引 言

近年来,超短脉冲光纤激光器在军事、通信等领域获得了广泛应用<sup>[1-3]</sup>。其中,被动锁模脉冲光纤激光器因具有结构简单、稳定性好等优点<sup>[4]</sup>,成为光学领域的研究热点之一。已有研究报道<sup>[5-7]</sup>指出,把随机分布的群体金纳米棒(GNRs)作为饱和吸收体,并将其集成于全光纤环形激光腔中,可实现被动锁模和被动调 Q 光纤激光脉冲输出。群体 GNRs 虽然随机分布,但表现出很强的饱和吸收效应,这主要归结为单个 GNR 的纵向模式响应强度远大于横向模式的<sup>[8]</sup>。只有当入射激光偏振方向与 GNRs 的长轴方向一致时,才能最大限度地激发 GNRs 的纵向表面等离子共振模式<sup>[9]</sup>。若将群体 GNRs 的长轴按一定方向进行排列,就能方便地调节入射激光的偏振方向,使其与长轴方向平行,从而提高 GNRs 的激发效率。目前,将群体金属纳米棒沿同一方向排列的技术主要有模板附着法<sup>[10]</sup>、光学烧蚀法<sup>[11-12]</sup>、薄膜拉伸法<sup>[13-14]</sup>。静电纺丝是一种能将聚合物纳米纤维整齐排列的技术,具有产量高、效益好且容易操控等优点,因此可以用于 GNRs 的整体排列。虽然国际上已有通过静电纺丝技术排列群体 GNRs 的研究报道<sup>[15-16]</sup>,但是对于排列的 GNRs 的研究仅限于线性吸收等参数的测量,其适用于被动锁模光纤激光器的相关非线性光学性质(如非线性饱和吸收特性)还未被充分研究。

**收稿日期:** 2017-02-27; **收到修改稿日期:** 2017-04-12

**基金项目:** 国家自然科学基金(11404114, 11602251)、广州市珠江科技新星项目(201610010119)

**作者简介:** 何润之(1992—), 男, 助理工程师, 主要从事超快光学方面的研究。E-mail: 254004718@qq.com

\* **通信联系人。** E-mail: lijun102@caep.cn

本文采用静电纺丝技术装配对齐 GNRs,使其与聚合物纳米纤维的轴向方向一致。利用偏振可调的飞秒激光开孔  $z$  扫描技术,测定该定向排列的 GNRs-聚合物薄膜的非线性吸收特性,发现了该薄膜的各向异性饱和吸收性质。与 GNRs 排列平行方向的饱和吸收系数比垂直方向的高了近一个数量级。各向异性饱和吸收特性的发现,将大大拓宽 GNRs 在偏振光学领域的应用范围,预期可以提升其激发效率。

## 2 GNRs-纳米纤维复合薄膜的制备

利用晶种生长法制备 GNRs<sup>[17]</sup>。在强搅拌下将氯金酸( $\text{HAuCl}_4$ ) (0.01 mol/L, 0.25 mL)和十六烷基溴化铵(CTAB) (0.1 mol/L, 9.5 mL)混合数分钟,再加入新配制的  $\text{NaBH}_4$  (0.01 mol/L, 0.6 mL)溶液。此刻,溶液由浅红色转变为褐色澄清溶液,其作为晶种在后续反应中使用。在 250 mL 水中加入 6.15 g CTAB 和 1.543 g 油酸钠( $\text{NaOL}$ ),经过强磁力搅拌数分钟后,加入  $\text{AgNO}_3$  (4 mmol/L, 12 mL)和  $\text{HAuCl}_4$  (1 mmol/L, 250 mL)。最后分别加入抗坏血酸水(0.064 mol/L, 1.25 mL)溶液和晶种溶液(1.6 mL),静置 12 h,溶液颜色由橘红色转变为无色后,高速(1000 r/min)离心分离制备的 GNRs 溶液,以去除额外的 CTAB 进而提纯。将高浓度的 GNRs 添加到质量分数为 7% 的聚乙烯醇(PVA)水溶液中,然后进行搅拌,使 GNRs 充分散布在 PVA 溶液中。再将其装进一个 20 mL 的塑料注射器中,并以 1.0 mL/h 的速度将溶液注射到喷嘴里。在静电纺丝过程中,分别在喷嘴和滚筒上加 10 kV 和 8 kV 的高压,设置滚筒的转速为 3000 r/min,如图 1 所示。

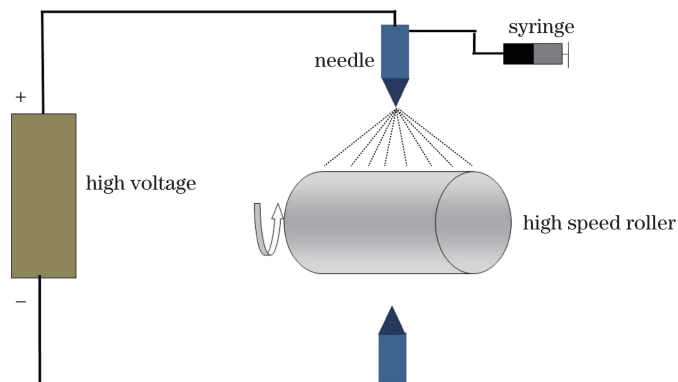


图 1 静电纺丝装置示意图

Fig. 1 Schematic of setup for electrospinning

为了使复合薄膜透明,将裁减好的复合材料薄膜浸入到 0.05 g/m 的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)酒精溶液中 12 h,然后拿出来,这个步骤重复三次,每次间隔 10 min。制备获得的 GNRs-纳米纤维薄膜具有一致的排列方向,扫描电子显微镜(SEM)图像如图 2(a)所示。为了更清楚地看到纳米纤维薄膜中 GNRs 的排列方向,使用透射电子显微镜(TEM)观察,如图 2(b)所示,可以看到 GNRs 的纵轴线平行于 PVA 纳米纤维的。

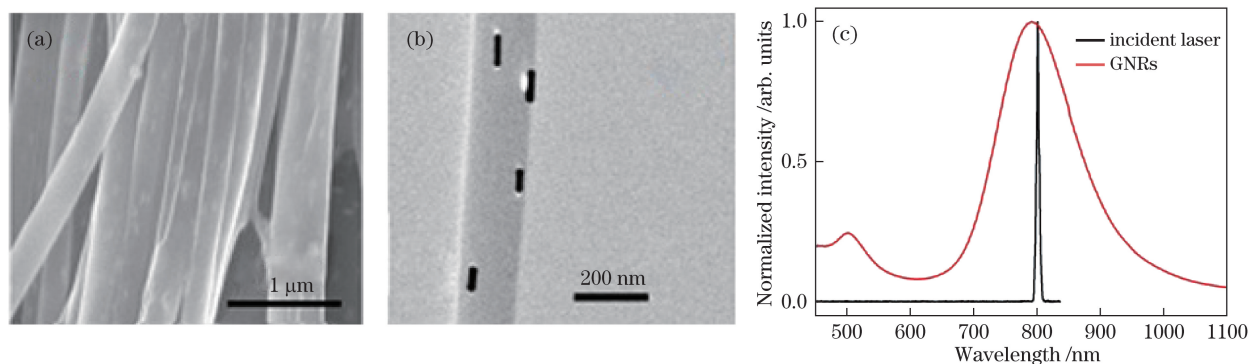


图 2 (a)纳米纤维的 SEM 图像;(b)单根纳米纤维的 TEM 图像;(c)群体 GNRs 的线性吸收光谱和入射激光光谱

Fig. 2 (a) SEM image of nanofibers; (b) TEM image of single nanofiber;  
(c) linear absorption spectrum of GNRs and spectrum of incident laser

GNRs-纳米纤维复合薄膜的线性吸收谱如图 2(c) 所示。样品的吸收谱在 789 nm 和 502 nm 出现两个吸收峰,这分别对应 GNRs 的纵向和横向表面等离共振的吸收特性。 $z$  扫描的入射飞秒激光中心波长为 800 nm,位于 GNRs 的纵向表面等离共振的吸收峰内,从而可以达到共振激发的目的。

### 3 偏振依赖的飞秒 $z$ 扫描装置

通过偏振可调的飞秒  $z$  扫描技术测量 GNRs-复合薄膜的宏观各向异性饱和和吸收性质。利用掺钛蓝宝石飞秒激光器作为光源(脉宽为 100 fs,中心波长为 800 nm,重复频率为 1 kHz),通过旋转置于凸透镜前的半波片来调整入射激光的偏振方向,达到改变其偏振方向与 GNRs-复合薄膜轴向间夹角的目的,图 3 所示为实验的光路图。

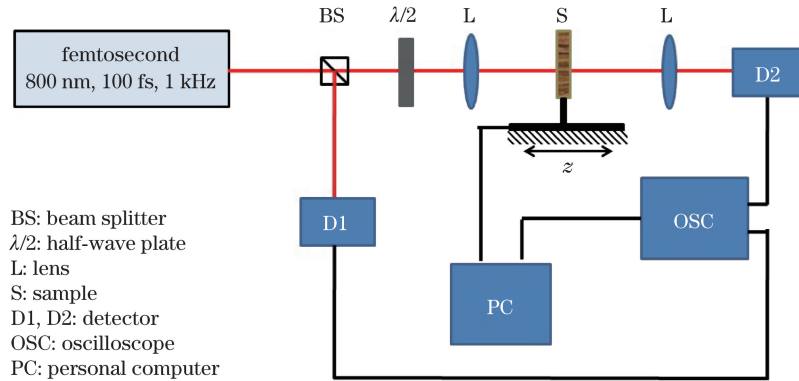


图 3  $z$  扫描实验光路图

Fig. 3 Diagram of optical path in  $z$ -scan experiment

### 4 实验结果及其分析

当偏振光与 GNRs 薄膜轴向方向间的夹角分别为  $0^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $75^\circ$ ,  $90^\circ$  时,测到的开孔  $z$ -扫描实验数据如图 4 所示。飞秒激光的峰值功率密度为  $7.5 \text{ GW/cm}^2$ 。从图 4 中可以看出,复合薄膜越靠近入射激光焦点,激光透过率越大,表现出了 GNRs 的饱和吸收性能。并且,激光透过率对入射激光偏振方向与复合薄膜方位间的夹角有强烈的依赖性。当入射激光偏振方向与 GNRs-复合薄膜的轴向平行时,饱和吸收性质最为明显,随着夹角的增大,这种饱和吸收现象急剧减弱。当夹角为  $90^\circ$ ,即激光偏振方向与复合薄膜方位垂直时,饱和吸收现象变得非常弱。GNRs 的能带结构示意图如图 5 所示,其中  $E_F$  为费米能级, $E'$  为 d 带顶部到  $E_F$  的跃迁能量, $\sigma_1$  和  $\sigma_2$  分别表示单光子吸收和双光子吸收跃迁, $\tau_1$  为热电子激发的特征时间, $N_{sp}$  和  $N_{sp}$  分别为高于和低于  $E_F$  的电子浓度, $N_d$  是 d 带的电子浓度。纵向等离共振激发所需光子能量较低,因此对应的是通过 s、p 带内激发的单光子吸收,如图 5 中的  $\sigma_1$  所示。对于横向模式,需要通过双光子吸收过程激发费米能级的 d 带电子,即  $\sigma_2$  过程。在强飞秒激光的照射下,相对于费米能级以下的电子,s、p 带内电子的单光子吸收比双光子吸收更优先发生。这两种跃迁模式具有入射激光偏振依赖性。当入射激光偏振方向接近平行于 GNRs 的排列方向时,GNRs 的 s、p 带电子被最大限度激发,并沿着长轴方向集体振荡,很容易达到对共振激光的“透明”,即吸收饱和。而对于横向表面等离共振模式,需要双光子过程才能进行激发。因此,当入射激光偏振方向与 GNRs 的排列方向垂直时,难以观察到饱和吸收效应。

对图 4 所示的开孔  $z$ -扫描饱和吸收数据进行拟合的公式<sup>[18]</sup>为

$$T(z, S=1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z)]^m}{(m+1)^{3/2}}, \quad (1)$$

式中  $q_0(z) = \beta I_0 L_{\text{eff}} / (1 + z^2/z_R^2)$ , 其中  $z_R$  为飞秒激光器的入射光束瑞利长度,  $I_0$  为光束轴上的强度,  $L_{\text{eff}}$  为薄膜的有效长度,  $\beta$  为非线性吸收系数。在不同夹角条件下,GNRs-复合薄膜的非线性饱和吸收系数拟合结果如图 6 所示。可以看出,当入射激光偏振方向与纳米纤维方向间的夹角为  $0^\circ$  即平行时,饱和吸收系数最大,为  $8.9 \times 10^{-8} \text{ cm/W}$ ; 当夹角为  $90^\circ$  即垂直时,饱和吸收系数最小,为  $1.0 \times 10^{-8} \text{ cm/W}$ 。平行方向的饱和

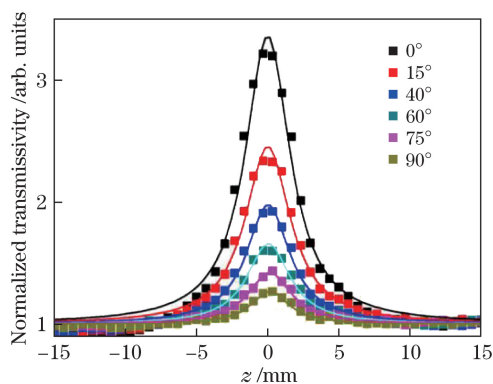


图 4 基于偏振依赖的开孔  $z$  扫描方法的实验结果

Fig. 4 Experimental results based on polarization-dependent open-aperture  $z$ -scan method

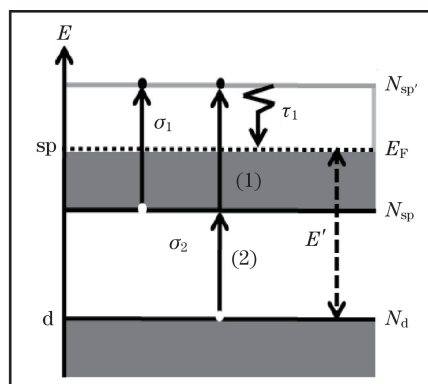


图 5 GNRs 的能带结构

Fig. 5 Band structure of GNRs

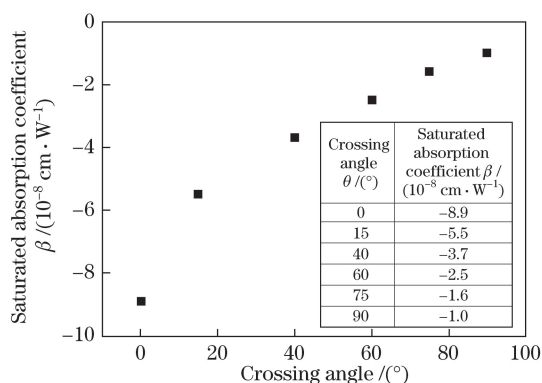


图 6 不同角度下的饱和吸收系数  $\beta$  的拟合结果

Fig. 6 Fitted results of saturated absorption coefficient  $\beta$  at different angles

吸收系数比垂直方向的高了近一个数量级。根据已有报道<sup>[19]</sup>,群体 GNRs 的宏观非线性光学性质由微观单个 GNR 非线性系数的线性叠加和 GNRs 之间局域场共振增强两部分组成。后者只在 GNRs 浓度较高情况下才出现。在薄膜样品制备过程中,GNRs 的浓度较低,约为 2.5 nmol/L,可以认为观察到的宏观非线性吸收系数是由微观单个 GNR 非线性吸收系数的线性叠加。通过继续增加 GNRs 浓度可进一步增大纵向与横向非线性吸收系数的差异。

## 5 结 论

利用晶种生长法制备了纵向表面等离共振峰为 800 nm 的 GNRs。采用静电纺丝技术实现了 GNRs 群体的定向排列。利用偏振可调的开孔  $z$  扫描技术,发现了群体 GNRs 宏观各向异性增强的饱和吸收性质。作为被动锁模和被动调 Q 光纤激光器的核心元件,定向排列 GNRs 可提升其激发效率。在生物医疗领域,利用 GNRs 的各向异性饱和吸收性质,可以进行生物组织成像、癌细胞诊断和光热治疗。在同一基板上进行多个方向的 GNRs 排列,可以实现多维光存储,提高器件的存储密度。

## 参 考 文 献

- [1] Liu Jiang, Wu Sida, Wang Ke, *et al.* Passively mode-locking and Q-switched Yb-doped fiber lasers with graphene-based saturable absorber[J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(8): 0802001.  
刘江, 吴思达, 王科, 等. 基于石墨烯可饱和吸收体的被动锁模、被动调 Q 掺镱光纤激光器[J]. 中国激光, 2011, 38(8): 0802001.
- [2] Jiang T, Xu Y, Tian Q J, *et al.* Passively Q-switching induced by gold nanocrystals[J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(15): 151122.
- [3] Feng Dejun, Huang Wenyu, Ji Pengyu, *et al.* Erbium-doped fiber ring cavity pulsed laser based on graphene saturable

- absorber[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2013, 21(5): 1097-1101.  
冯德军, 黄文育, 纪鹏宇, 等. 基于石墨烯可饱和吸收体的掺铒光纤环形腔脉冲激光器[J]. *光学精密工程*, 2013, 21(5): 1097-1101.
- [4] Popa D, Sun Z, Hasan T, *et al.* Graphene Q-switched, tunable fiber laser[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(7): 073106.
- [5] Wang X D, Luo A P, Liu H, *et al.* Nanocomposites with gold nanorods/silica core-shell structure as saturable absorber for femtosecond pulse generation in a fiber laser[J]. *Optics Express*, 2015, 23(17): 22602-22610.
- [6] 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.
- [7] Xu Yang, Kang Zhe, Jia Zhixu, *et al.* Passively Q-switched Er-doped fiber lasers by using gold nanorods as saturable absorbers[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2013, 34(12): 1631-1635.  
许阳, 康喆, 贾志旭, 等. 基于金纳米棒可饱和吸收的被动调Q掺铒光纤激光器[J]. *发光学报*, 2013, 34(12): 1631-1635.
- [8] 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.
- [9] Li Ming, Li Kaiwei, Dai Fang, *et al.* Highly sensitive optical nanofiber sensor based on gold nanorod amplification[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(12): 1206001.  
李明, 李凯伟, 代方, 等. 基于金纳米棒放大的高灵敏度纳米光纤生化传感器[J]. *光学学报*, 2015, 35(12): 1206001.
- [10] Correa-Duarte M A, Pérez-Juste J, Sánchez-Iglesias A, *et al.* Aligning Au nanorods by using carbon nanotubes as templates[J]. *Angewandte Chemie*, 2005, 44(28): 4375-4378.
- [11] Taylor A B, Chow T T Y, Chon J W M. Alignment of gold nanorods by angular photothermal depletion[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(8): 083118.
- [12] Maity S, Kozek K A, Wu W C, *et al.* Anisotropic thermal processing of polymer nano-composites via the photothermal effect of gold nanorods[J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2013, 30(2): 193-202.
- [13] Li J, Liu S, Liu Y, *et al.* Anisotropic and enhanced absorptive nonlinearities in a macroscopic film induced by aligned gold nanorods[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(26): 263103.
- [14] Liu S, Li J, Li Z. Macroscopic polarized emission from aligned hybrid gold nanorods embedded in a polyvinyl alcohol film[J]. *Advanced Optical Materials*, 2013, 1(3): 227-231.
- [15] Roskov K E, Kozek K A, Wu W C, *et al.* Long-range alignment of gold nanorods in electrospun polymer nano/microfibers[J]. *Langmuir*, 2011, 27(23): 13965-13969.
- [16] Zhang C L, Lü K P, Cong H P, *et al.* Controlled assemblies of gold nanorods in PVA nanofiber matrix as flexible free-standing SERS substrates by electrospinning[J]. *Small*, 2012, 8(5): 648-653.
- [17] Ye X, Gao Y, Chen J, *et al.* Seeded growth of monodisperse gold nanorods using bromide-free surfactant mixtures[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(5): 2163-2171.
- [18] Zhang Jianliang, Nie Qiuhua, Dai Shixun, *et al.* Third-order nonlinearity investigation in Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, 30(7): 2060-2064.  
章健良, 聂秋华, 戴世勋, 等. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>玻璃的三阶非线性研究[J]. *光学学报*, 2010, 30(7): 2060-2064.
- [19] Li J F, Liu S Y, Liu Y, *et al.* Anisotropic and enhanced absorptive nonlinearities in a macroscopic film induced by aligned gold nanorods[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(26): 26303.