# 石墨烯-硫化镉复合材料的三阶非线性光学性质

王 记 韩俊鹤 朱宝华 戴树玺 谭云龙 顾玉宗 河南大学物理与电子学院微系统物理研究所,河南开封 475004

**摘要**通过溶剂热法合成了石墨烯-硫化镉(G-CdS)复合材料。利用X射线衍射仪、透射电子显微镜和紫外可见光谱 仪对G-CdS复合材料的结构、尺寸、形貌和吸收特性等进行了表征,结果表明硫化镉量子点的平均尺寸为7nm,且较 为均匀地附着在石墨烯上。利用单光束Z-扫描技术研究了G-CdS复合材料在波长为532nm、脉冲宽度为30ps激光 作用下的三阶非线性光学特性,结果表明G-CdS复合材料具有正的非线性折射率和饱和吸收特性,其三阶非线性极 化率为4.36×10<sup>-12</sup> esu,非线性吸收系数为-6.54×10<sup>-11</sup> m/W。与硫化镉量子点相比三阶非线性特性有较大改善。 关键词 非线性光学; 三阶非线性; Z-扫描; 复合材料; 石墨烯; 硫化镉 中图分类号 0437.5 **文献标识码** A **doi:** 10.3788/CJL201542.1106006

## Third-Order Nonlinear Optical Properties of Graphene-CdS Composites

Wang Ji Han Junhe Zhu Baohua Dai Shuxi Tan Yunlong Gu Yuzong School of Physics and Electronics, Institute of Microsystems Physics, Henan University, Kaifeng, Henan 475004, China

**Abstract** Graphene– cadmium sulfide (G–CdS) composites are synthesized by a solvothermal method. The composites are characterized by X–ray diffraction, transmission electron microscopy and ultraviolet visible (UV–vis) absorption on their structure, size and morphology, which demonstrate that cadmium sulfide quantum dots with an average diameter of about 7 nm attached to the graphene surface. The third–order optical nonlinearities of G–CdS composites using picosecond Z–scan technique at wavelength of 532 nm is investigated, pulse width of 30 ps. The results show that G–CdS composite has a positive nonlinear refractive index and properties of saturable absorption. The third–order nonlinear susceptibility of G–CdS composite is calculated to be  $4.36 \times 10^{-12}$  esu, nonlinear absorption coefficient to be  $-6.54 \times 10^{-11}$  m/W. Comparing with cadmium sulfide quantum dots, the third–order nonlinearity of composites are improved.

**Key words** nonlinear optics; third-order optical nonlinerity; Z-scan; composite; graphene; CdS **OCIS codes** 190.4400; 160.4330; 160.4236

1 引 言

非线性光学材料在光调制器、光限幅器、数据存储和全光开关等光电器件方面的潜在应用价值引起了 研究人员的广泛兴趣。其中具有三阶非线性效应光学材料是研究的热点。半导体纳米材料因具有良好光 学特性、光电转换特性和电学特性等性质,在很多领域具有潜在的应用价值,如在非线性光学领域,引起了 广泛关注<sup>[1-4]</sup>。在无机半导体中,硫化镉(CdS)是一种重要的II-VI族半导体化合物,CdS纳米粒子具有比较好 的三阶非线性<sup>[5-7]</sup>效应,在太阳能电池<sup>[8-9]</sup>、场效应晶体管、非线性光学设备、数据存储等领域有广泛的应用前

收稿日期: 2015-04-18; 收到修改稿日期: 2015-07-15

基金项目:国家自然科学基金(61404045, U1404624)、河南省科研项目(122300410105, 144300510018)

**作者简介**: 王 记(1988—), 女, 硕士研究生, 主要从事非线性光学材料与器件等方面的研究。E-mail: hnwj910@qq.com **导师简介**: 顾玉宗(1963—), 男, 教授, 博士, 主要从事光电信息材料与器件等方面的研究。

E-mail: yzgu@henu.edu.cn(通信联系人)

景。但是,单一成分的 CdS 纳米粒子容易团聚成大尺寸颗粒,导致比表面积降低,材料性能下降;另外,CdS 纳米材料光生电子-空穴对的高重组率等问题也限制了硫化镉的应用<sup>[10-11]</sup>。因此,许多研究者尝试着合成 CdS 量子点<sup>[12-13]</sup>或者把 CdS 和其他组分结合以改进 CdS 的性能。例如,杨等<sup>[14]</sup>合成了 CdS 纳米晶掺杂的 Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>玻璃,Lin等<sup>[15]</sup>合成了 CdS-PMMA 复合物。大量的研究结果表明,CdS 复合材料比单一的 CdS 具有 更好的性能,尤其是其非线性光学性能。石墨烯由于其特殊的结构及优异的光电性能也是近期研究的热点 之一<sup>[16-17]</sup>,因而基于石墨烯的石墨烯-硫化镉(G-CdS)复合材料也是研究的热点<sup>[18-23]</sup>,如 Feng等<sup>[22]</sup>利用苄基硫 醇将直径为 3 nm 的 CdS 纳米晶和石墨烯连接起来,在纳秒激光脉冲条件下,研究了 G-CdS 复合材料的非线 性吸收和非线性散射。Ouyang等<sup>[23]</sup>将 G-CdS 复合材料的非线性吸收和非线性散射。

关于 G-CdS 复合材料非线性性质的报道已经很多,但是这些研究大都是在纳秒脉冲激光作用下开展的,且它们仅关注 G-CdS 复合材料的非线性吸收特性,并没有深入研究其非线性折射特性。本文采用溶剂 热法合成了 G-CdS 复合材料,利用 X 射线衍射仪(XRD)、透射电子显微镜(TEM)和紫外-可见光(UV-Vis)谱仪 对其结构、形貌和吸收特性等进行了表征,并利用单光束 Z-扫描技术测试了 G-CdS 复合材料在波长为 532 nm、激光脉冲为 30 ps 激光作用下的三阶非线性光学性质(包括非线性吸收和非线性折射)。结果表明, 硫化镉量子点的平均尺寸约为 7 nm,其均匀地附着在石墨烯上,形成 G-CdS 复合材料;G-CdS 复合材料的三 阶非线性极化率χ<sup>3</sup>(4.36×10<sup>-12</sup> esu)是相同条件下制备的 CdS 量子点的 3 倍。

#### 2 实 验

#### 2.1 样品制备

采用 Marcano 等<sup>[24]</sup>提出的改进 hummers 法制备了氧化石墨烯。然后,根据 Cao 等<sup>[55]</sup>提出的方法制备 G-CdS 复合材料,具体步骤如下:1)将40 mg氧化石墨烯加入40 mL二甲基亚砜中,通过超声使其分散均匀;2)将106 mg乙酸镉加到超声后的溶液中,并搅拌均匀;3)将搅拌好的溶液转移到聚四氟乙烯衬里的高压反应 釜中,在180 ℃温度条件下反应12 h,反应完成后,冷却至室温;4)将反应后的产物分别在丙酮和乙醇中超声 清洗,再将洗涤后的产物高速离心,重复两次,以除去没反应的反应物和未附着在石墨烯上的 CdS;5)将离心 得到的沉淀物在真空干燥箱中干燥,得到粉末状 G-CdS 复合材料。作为对比,在相同的条件下制备了 CdS 量子点。将制备的 CdS 和 G-CdS 复合材料分散于 N,N-二甲基甲酰胺中,制成质量浓度分别为 3.65×10<sup>-5</sup> 和 3.6×10<sup>-5</sup> g/mL分散液作为测试样品。

#### 2.2 仪器与表征

分别采用日本电子株式会社JEM-2010型TEM、中国丹东方圆DX-2500型XRD和美国PerkinElmer公司的Lambda35型紫外-可见光谱仪对样品形貌、结构和吸收特性进行表征。

利用单光束 Z 扫描技术研究了 CdS 和 G-CdS 复合材料的三阶非线性光学性质<sup>[26]</sup>。测试所用的光源为 Nd:YAG 锁模脉冲激光器(EKSPLA, PL2251),脉冲宽度为 30 ps,输出波长为 532 nm,重复频率为 10 Hz,脉冲 能量为 1.0 mJ;会聚透镜焦距为 250 mm,焦点处光束的束腰半径为 10.6 μm,探测器为 EPM2000 功率/能量 计。测试样品以前,先用二硫化碳作为标准样品对 Z 扫描系统进行了标定。

#### 3 结果与讨论

图 1 是 G-CdS 复合材料的 TEM 图。从图中可以看出, CdS 量子点的平均尺寸约为 7 nm, 且较为均匀地分 散在石墨烯的表面;图 1(a)中可以看到 G-CdS 复合材料边缘的褶皱,这是石墨烯的特征;图 1(b)中的插图为 CdS 量子点的高分辨率 TEM 图, 图中晶格条纹的间距约为 0.336 nm, 对应于 CdS 量子点的(111) 晶面。

图 2为 CdS 和 G-CdS 粉末样品的 XRD 图。图中三个相对强的峰出现在 2θ=26.5°、43.8°和 52.1°处,它们 分别对应于 CdS 的(111)、(220)和(311)晶面,说明石墨烯上的 CdS 量子点具有闪锌矿结构(JCPDS 10-0454)。



图1 不同放大倍率G-CdS的TEM图







Fig.2 XRD patterns of (a) CdS and (b) G-CdS

图 3 为 CdS 量子点与 G-CdS 复合材料的紫外-可见吸收光谱。从图中可以看出,G-CdS 复合材料的吸收 边和纯的 CdS 量子点相比发生了红移,说明 G-CdS 复合材料的带隙比 CdS 量子点的带隙窄,这可能是因为硫 化镉和碳的特殊位点之间产生了化学结合<sup>[27]</sup>。在其他的石墨烯与半导体纳米复合材料中也观察到上述现 象,归因于半导体和石墨烯之间的界面相互作用<sup>[28-31]</sup>。



图 3 CdS与G-CdS的紫外-可见吸收光谱

Fig.3  $\,$  UV – vis absorption spectra of CdS and G–CdS

图 4 为 CdS 和 G-CdS 的 Z-扫描曲线,其中图 4(a)为开孔 Z-扫描图,图 4(b)为闭孔/开孔 Z-扫描曲线。图 4 中的 Z-扫描曲线是扣除溶剂和样品池影响后的结果。从 CdS 和 G-CdS 的开孔 Z-扫描曲线[图 4(a)]可以看出,CdS 与 G-CdS 的归一化开孔透射率曲线在焦点处呈峰状。这说明样品的透射率随光强度的增大而增大,或者说样品的吸收系数随光强的增大而减小,即样品具有饱和吸收特性。图 4(b)为闭孔/开孔 Z-扫描曲线,它扣除了非线性吸收对折射率的影响,故称为纯折射时的归一化闭孔 Z-扫描曲线。纯折射时的归一化闭孔 Z-扫描曲线呈先谷后峰的趋势,表明样品的非线性折射率为正,即为自聚焦介质。



图 4 CdS 与 G-CdS 在 532 nm 的 Z-扫描曲线。(a) 开孔;(b) 闭孔/开孔

Fig.4 Z-scan of CdS and G-CdS at 532 nm. (a) Open-aperture; (b) closed-aperture/open-aperture 根据单光束 Z-扫描理论,归一化的开孔透射率可以表示为<sup>[26]</sup>

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

式中*S*为小孔线性透射率,  $q_0 = \beta I_0 L_{eff} / (1 + z^2 / z_0^2)$ ,  $\beta$ 为非线性吸收系数,  $L_{eff} = [1 - \exp(-\alpha l)] / \alpha$ 为样品有效厚度, l为样品的实际厚度,  $\alpha$ 为样品的线性吸收系数,  $z_0 = \pi \omega_0^2 / \lambda$ 为光束的瑞利长度,  $I_0$ 为入射光的强度。根据(1)式可以求得 $\beta$ 与归一化的开孔Z-扫描曲线在焦点处透射率T(z=0)之间的关系为<sup>[32]</sup>

$$\beta = 2^{3/2} \left[ 1 - T(z = 0, S = 1) \right] / (I_0 L_{\text{eff}}), \qquad (2)$$

然后再根据三阶非线性极化率的虚部和β之间的关系

$$\operatorname{Im} \chi^{(3)} = c n_0^2 \lambda \beta / 480 \, \pi^3 \,, \tag{3}$$

可以求得三阶非线性极化率的虚部  $Im \chi^{(3)}$ 。

材料的非线性折射率 n<sub>2</sub>可以通过归一化的闭孔 Z-扫描曲线得到。根据归一化的闭孔 Z-扫描曲线的峰 谷差值 ΔT<sub>n-v</sub>和三阶非线性极化率实部 Reχ<sup>(3)</sup>与 n<sub>2</sub>之间的关系,可以求得

$$n_{2} = \frac{2.941 \times 10^{6} \lambda \omega_{0}^{2} n_{0} \tau \Delta T_{P-V}}{E L_{\text{eff}} (1-S)^{0.25}} , \qquad (4)$$

$$\operatorname{Re} \chi^{(3)} = n_0 n_2 / 3 \pi , \qquad (5)$$

式中 $\lambda$ 为激发光波长,E为脉冲能量,t为脉冲宽度, $\omega_0$ 为束腰半径, $n_0$ 为线性折射率,S为小孔线性透射率。

由图 4,利用(1)~(5)式可以求得 CdS 与 G-CdS 的非线性吸收系数 $\beta$ 、三阶非线性极化率的虚部 Im $\chi^{(3)}$ 和实部 Re $\chi^{(3)}$ 及非线性折射率  $n_2$ ,计算结果如表1 所示。样品的非线性极化率 $\chi^{(3)}$ =[(Re $\chi^{(3)}$ )<sup>2</sup>+(Im $\chi^{(3)}$ )<sup>2</sup>]<sup>1/2</sup>也在表1中给出。 表1 CdS与G-CdS 的计算结果

Table 1 Calculations of CdS and G-CdS

	$\beta$ /(10 <sup>-11</sup> m/W)	${\rm Im}\chi^{^{(3)}}/(10^{^{-13}}{\rm esu})$	$n_2 / (10^{-12} \text{ esu})$	${ m Re}\chi^{^{(3)}}$ /(10 <sup>-13</sup> esu)	$\chi^{_{(3)}}$ /(10 <sup>-12</sup> esu)
CdS	-1.64	-9.86	3.92	9.85	1.39
G-CdS	-6.54	-41.07	5.72	14.69	4.36

从表1可以看出,G-CdS复合材料的三阶非线性极化率χ<sup>33</sup>大约是纯的CdS量子点的3倍,可见G-CdS复合材料的非线性光学性质比CdS量子点有了较大改善。认为G-CdS复合材料的性能改善主要来自以下几 个方面:1)石墨烯有序的平面结构及大的比表面积有利于CdS量子点均匀的附着在其表面,大量分散均匀的 CdS量子点增强了复合材料的非线性光学性质;2)石墨烯特殊的二维π-电子共轭结构以及良好的导电性, 加快了G-CdS复合材料中CdS的载流子转移速率,抑制了其复合,从而提高了G-CdS复合材料的非线性光 学性质;3)G-CdS复合材料非线性特性的增强来自于石墨烯和硫化镉之间的协同效应。石墨烯是由 sp<sup>2</sup>杂化 的碳原子有序排列而成,而 sp<sup>2</sup>域的碳原子具有饱和吸收特性,且石墨烯具有正的非线性折射率<sup>[23,33-34]</sup>,这与 实验中制备的CdS量子点非线性光学特性是一致的,两者的协同作用使G-CdS复合材料非线性吸收增强。

### 4 结 论

通过溶剂热法合成了 CdS 量子点和 G-CdS 复合材料。CdS 量子点的平均尺寸约为7 nm,且较为均匀地 附着在石墨烯表面。利用单光束 Z-扫描技术,在皮秒激光脉冲作用下,测试了 G-CdS 复合材料和 CdS 量子 点在波长为 532 nm 处的三阶非线性光学特性。测试结果表明 G-CdS 复合材料具有正的非线性折射率和饱 和吸收特性,其三阶非线性极化率χ<sup>33</sup>为 4.36×10<sup>-12</sup> esu,非线性吸收系数β为-6.54×10<sup>-11</sup> m/W,同条件下制备的 CdS 量子点的χ<sup>33</sup>为 1.39×10<sup>-12</sup> esu,β为-1.63×10<sup>-11</sup> m/W。两者相比,G-CdS 纳米复合材料的非线性光学性质 相对于单纯的 CdS 量子点有较大提高,表明 G-CdS 具有良好的三阶非线性光学性能,具有潜在的应用前景。

#### 参考文献

- 1 Yang Y F, Li M, Xie Y L, *et al.*. Fabrication CdS nanoparticles on the edges of reduced grapheme oxide sheets with P2VP polymer brushes [J]. Materials Letters, 2014, 118: 184–187.
- 2 Li Shiguo, Wang Xinzhong, Zhou Zhiwen, *et al.*. Developing bottlenecks of quasi-zero-dimensional quantum dot lasers[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2014, 51(3): 030006.

李世国,王新中,周志文,等.准零维量子点激光器的发展瓶颈[J].激光与光电子学,2014,51(3):030006.

3 He Zhicong, Li Fang. Optical properties of third-order nonlinearities of CdSeS quantum dots/polystyrene composite film[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(10): 1007001.

何志聪,李 芳.CdSeS量子点/聚苯乙烯薄膜的三阶非线性光学特性[J].中国激光,2013,40(10):1007001.

4 Zeng Feng, Zhu Xiaojun, Wang Wei, *et al.*. Research on background of the CdSe/ZnS quantum-dot doped fiber[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2014, 51(1): 010606.

曾 凤,朱晓军,王 伟,等.CdSe/ZnS量子点光纤纤芯基底的研究[J].激光与光电子学,2014,51(1):010606.

- 5 Venkatram N, Rao D N, Akundi M A. Nonlinear absorption, scattering and optical limiting studies of CdS nanoparticles[J]. Optics Express, 2005, 13(3): 867-872.
- 6 Lami J F, Hirlimann C. Two-photon excited room-temperature luminescence of CdS in the femtosecond regime[J]. Physical Review B, 1999, 60(7): 4763-4770.
- 7 Etienne M, Biney A, Walser A D, *et al.*. Third-order nonlinear optical properties of a cadmium sulfide-dendrimer nanocomposite[J]. Appl Phys Lett, 2005, 87(18): 181913.
- 8 Britt J, Ferekides C. Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8 percent efficiency[J]. Appl Phys Lett, 1993, 62(22): 2851-2852.
- 9 Chun S, Jung Y, Kim J, et al.. The analysis of CdS thin film at the processes of manufacturing CdS/CdTe solar cells[J]. Journal of Crystal Growth, 2011, 326(1): 152-156.
- 10 Li Q, Gou B D, Yu J G, et al.. Highly efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production of CdS-cluster-decorated grapheme nanosheets[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(28): 10878-10884.
- 11 Sheeney-Haj-Ichia L, Basnar B, Willner I, *et al.*. Efficient generation of photocurrents by using CdS/carbon nanotube assemblies on electrodes[J]. Angew Chem Int Ed, 2005, 44(1): 78-83.
- 12 Hoffman A J, Mills G, Yee H, et al.. Q-sized cadmium sulfide: Synthesis, characterization, and efficiency of photoinitiation of polymerization of several vinylic monomers[J]. J Chem Phys, 1992, 96(13): 5546-5552.
- 13 Entezari M H, Ghows N. Micro-emulsion under ultrasound facilitates the fast synthesis of quantum dots of CdS at low temperature[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2011, 18(1): 127-134.
- 14 Yang Xinyu, Xiang Weidong, Zhang Xiyan, et al.. Z-scan analysis for CdS nanocrystals embedded in glass with third-order optical nonlinearities[J]. Infrared and Laser Engineering, 2010, 39(4): 694-697.

杨昕宇, 向卫东, 张希艳, 等. Z-scan分析 CdS纳米晶掺杂玻璃的光学非线性[J]. 红外与激光工程, 2010, 39(4): 694-697.

- 15 Lin Y, Zhang J, Kumacheva E, *et al.*. Third-order optical nonlinearity and figure of merit of CdS nanocrystals chemically stabilized in spin-processable polymeric films[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(3): 993-996.
- 16 Ahmad H, Muhammad F D, Zulkifli M Z, *et al.*. *Q*-switched pulse generation from an all-fiber distributed Bragg reflector laser using graphene as saturable absorber[J]. Chin Opt Lett, 2013, 11(7): 071401.
- 17 Liang Li, Lin Zhenghui, Chen Shi, *et al.*. Graphene passively *Q*-switching for dual-wavelength lasers at 1064 nm and 1342 nm in Nd: YVO<sub>4</sub> laser[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(4): 0402009.
  - 梁 莉,林正怀,陈 狮,等.石墨烯实现Nd:YVO,激光器1064 nm和1342 nm双波长被动调Q[J].中国激光,2014,41(4):0402009.

- 18 Wang K, Liu Q, Wu X Y, et al.. Graphene enhanced electrochemiluminescence of CdS nanocrystal for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sensing[J]. Talanta, 2010, 82(1): 372-376.
- 19 Zhou Tian, Chen Bingdi, Yao Aihua, et al.. CdS/graphene nanohybrids: Facile ultrasonic synthesis and photocatalytic performance[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2013, 29(2): 231-236.
- 周 田,陈炳地,姚爱华,等.CdS/石墨烯纳米复合材料的超声化学法制备及光催化性能[J].无机化学学报,2013,29(2):231-236.
- 20 Min Shixiong, Lü Gongxuan. Preparation of CdS/graphene composites and photocatalytic hydrogen generation form water under visible light irradiation[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2011, 27(9): 2178-2184.
- 敏世雄, 吕功煊. CdS/石墨烯复合材料的制备及其可见光催化分解水产氢性能[J]. 物理化学学报, 2011, 27(9): 2178-2184.
- 21 Park C Y, Kefayat U, Vikram N, et al.. Preparation of novel CdS-graphene/TiO<sub>2</sub> composites with high photocatalytic activity for methylene blue dye under visible light[J]. Bulletin of Materials Science, 2013, 36(5): 869-876.
- 22 Feng M, Sun R Q, Zhan H B, et al.. Lossless synthesis of grapheme nanosheets decorated with tiny cadmium sulphide quantum dots with excellent nonlinear optical properties[J]. Nanotechnology, 2010, 21(7): 075601.
- 23 Ouyang Q Y, Yu H L, Xu Z, *et al.*. Synthesis and enhanced nonlinear optical properties of graphene/CdS organic glass[J]. Appl Phys Lett, 2013, 102(3): 031912.
- 24 Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, et al.. Improved synthesis of gaphene oxid[J]. ACS Nano, 2010, 4(8): 4806-4814.
- 25 Cao A N, Liu Z, Chu S S, et al. A facile one-step method to produce grapheme-CdS quantum dot nanocomposites as promising optoelectronic materials[J]. Advanced Materials, 2010, 22(1): 103-106.
- 26 Sheik B M, Said A A, Wei T H, *et al.*. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam[J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1990, 26(4): 760-769.
- 27 Pan S G, Liu X H. CdS-graphene nanocomposite: Synthesis, adsorption kinetics and high photocatalytic performance under visible light irradiation[J]. New Journal of Chemistry, 2012, 9(9): 1781-1787.
- 28 Zhang N, Yang M Q, Tang Z R, *et al.*. CdS-graphene nanocomposites as visible light photocatalyst for redox reactions in water: A green route for selective transformation and environmental remediation[J]. Journal of Catalysis, 2013, 303(7): 60-69.
- 29 Zhang Y H, Tang Z R, Fu X Z, *et al.*. TiO<sub>2</sub> graphene nanocomposites for gas-phase photocatalytic degradation of volatile aromatic pollutant: is TiO<sub>2</sub> graphene truly different from other TiO<sub>2</sub> carbon composite materials[J]. ACS Nano, 2010, 4(12): 7303-7314.
- 30 Zhang Y H, Zhang N, Tang Z R, *et al.*. Improving the photocatalytic performance of grapheme-TiO<sub>2</sub> nanocomposites via a combined strategy of decreasing defects of graphene and increasing interfacial contact[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012, 14(25): 9167-9175.
- 31 Zhang Y, Zhang N, Tang Z R, *et al.*. Graphene transforms wide band gap ZnS to a visible light photocatalyst. The new role of graphene as a macromolecular photosensitizer[J]. ACS Nano, 2012, 6(11): 9777-9789.
- 32 Zhu Baohua, Wang Fangfang, Zhang Kun, *et al.*. Linear and nonlinear optical properties of CdSe quantum dots[J]. Acta Physica Sinica, 2008, 57(10): 6557–6564.

朱宝华, 王芳芳, 张 琨, 等. CdSe量子点的线性和非线性光学特性[J]. 物理学报, 2008, 57(10): 6557-6564.

- 33 Zhao Xin, Yan Xiaoqing, Ma Qiang, *et al.*. Optical nonlinearities of reduced graphene oxide[J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(7): 0719001. 赵 欣, 鄢小卿, 马 强, 等. 还原氧化石墨烯光学非线性[J]. 光学学报, 2013, 33(7): 0719001.
- 34 Zhang H, Stéphane V, Bao Q L, *et al.*. Z-scan measurement of the nonlinear index of graphene[J]. Opt Lett, 2012, 37(11): 1856-1858. 栏目编辑:张浩佳