

2D材料和准2D材料的非线性光学特性及应用

马志军^{1,2}, 魏荣妃^{1,2}, 胡忠亮^{1,2}, 邱建荣^{1,2,3*}

¹华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室, 广东 广州 510640;

²光纤激光材料和应用广东省重点实验室, 广东 广州 510640;

³浙江大学光电系, 浙江 杭州 310027

摘要 二维(2D)材料具有独特的结构和光电特性,在能源、环境、高性能光电传感等方面都有非常重要的应用。2D材料的非线性光学特性及应用是研究者广泛关注的热点研究领域。从2D材料的制备方法、晶体和能带结构、非线性光学特性研究等方面对2D材料的研究进行了简单回顾。非线性纳米晶自组装或复合薄膜是另一类重要的非线性材料。考虑到这类材料的宏观2D特性和论述内容的连贯性,将非线性纳米晶自组装或复合薄膜归于准2D材料,并对其非线性光学特性和应用等也进行了简单介绍,作为对非线性光学材料研究的补充。

关键词 材料; 2D材料; 激光; 锁模; 调Q

中图分类号 O437

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201744.0703002

2D Materials and Quasi-2D Materials: Nonlinear Optical Properties and Corresponding Applications

Ma Zhijun^{1,2}, Wei Rongfei^{1,2}, Hu Zhongliang^{1,2}, Qiu Jianrong^{1,2,3}

¹State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510640, China;

²Guangdong Provincial Key Laboratory of Fiber Laser Materials and Applied Techniques, Guangzhou, Guangdong 510640, China;

³College of Optical Science & Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China

Abstract Two-dimensional (2D) materials possess unique structures and optical/electric properties, thus have important applications in the fields of energy, environment, and high-performance optoelectronic sensing, etc. The research on nonlinear optical properties of 2D materials has drawn extensive interest globally. Here, we simply reviews the researches on 2D materials from the aspects of their preparation methods, crystalline/energy band structure, and nonlinear optical properties, etc. The self-assembled or composite films of optical nonlinear nanocrystals are another kind of important optical nonlinear materials. Considering their macroscopic two-dimensional nature, and to make this review more comprehensive, here we categorize this kind of material to quasi-2D material, and make a brief introduction to the researches mainly on their nonlinear optical properties and corresponding applications, as a complimentary review on the research of nonlinear optical materials.

Key words materials; 2D material; laser; mode-locking; Q-switching

OCIS codes 160.4330; 160.4760

1 引言

2D材料具有层状结构,层内原子之间通过较强的化学键结合,层间通过较弱的范德华力结合,在光电子学领域具有广阔的应用前景。与传统3D光子材料相比,2D材料有许多不同于相应块体材料的特点。在垂直于2D平面的方向上,2D材料具有量子限域效应,可通过原子层数来调控禁带宽度在半金属性和绝缘性之间大范围变化,这使得其在宽带响应光子器件应用方面具有巨大的潜力。由于层间为范德瓦耳斯力,2D

收稿日期: 2017-02-13; 收到修改稿日期: 2017-03-15

作者简介: 马志军(1982—),男,博士,副研究员,主要从事特种功能光纤等方面的研究。E-mail: zhijma@scut.edu.cn

*通信联系人。E-mail: qjr@zju.edu.cn

材料表面自然钝化后没有悬挂键,这使得它与光子器件的结合更加容易。2D 材料层间的范德瓦耳斯力较弱,故该材料制备的异质结材料因界面晶格失配而引起的问题可以得到有效抑制。

2004 年,Geim 和 Novoselov 等^[1]采用胶带法剥离得到了石墨烯(GN),并研究了它的相关物理性能,引发了世界范围对 2D 材料的研究热潮,Geim 和 Novoselov 并因此而获得了 2010 年的诺贝尔物理学奖。2014 年,Chen 和 Zhang 等^[2]报道了黑磷(BP)纳米带的制备和性能。2D 材料家族已发展至包含 GN、过渡金属硫化物(TMDCs)、BP、拓扑绝缘体(TI)、六方相氮化硼(h-BN)等多个成员。GN 具有零带隙半金属特性,室温载流子迁移率达到了 $10^5 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$,在构建高频和高速电子器件方面具有广阔的前景^[1,3-4]。由于零带隙和多种光-物质的相互作用机制,GN 在紫外至远红外的极宽波段范围具有很高的光响应灵敏度^[5]。在中远红外范围,光与 GN 的相互作用可通过等离子波激发或局域表面等离子体共振得以加强^[6]。与传统金属表面等离子体材料不同,得益于其可变的费米能级,GN 中的等离子体响应可通过外置偏压进行调节,这为构筑电控等离子体光学器件提供了可能^[7]。然而 GN 的零带隙电子结构特点会导致较低的开关比和较短的载流子寿命,限制了其在晶体管和发光材料方面的应用。

TMDCs 包括 MoS_2 、 WS_2 、 WSe_2 等,是另一类非常重要的 2D 光电子材料。几年来,TMDCs 独特的光电特性引起了世界范围内的研究热潮^[8-12]。随着层数减至单原子层,TMDCs 可从间接带隙变为直接带隙半导体^[13],其带隙可随化学组分和原子层数的变化而在 $1 \sim 2.5 \text{ eV}$ 内变化,甚至可在更宽的范围内进行调节,在近红外波段具有较强的源于强库伦作用的激子发光特性,为构建新型发光器件(如 LED、激光器等)提供了新的材料选择^[14]。TMDCs 晶体结构反演对称性的破缺和强自旋-轨道相互作用引起的圆二向色性可用于产生具有可变磁动量的载流子,由此产生了新兴的能谷光电子学^[8,15]。作为晶体管材料,TMDCs 具有很高的开关比(高达 10^6),然而它的载流子迁移率较低,室温下单层 TMDCs 的迁移率仅为 $0.5 \sim 3 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$,这限制了它的应用范围^[8,16]。

新型 2D 材料 BP 的出现填补了 GN 和 TMDCs 之间的带隙空缺($0 \sim 1 \text{ eV}$)^[2]。随着层数减少,BP 的能带宽度可在 0.3 eV (单层)至 2 eV (多层)之间进行调节^[17-19]。BP 兼具 GN 的高载流子迁移率 [$10^2 \sim 10^4 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$]^[20]和 TMDCs 的高开关比特性($10^3 \sim 10^5$)^[2],在红外波段发光、光探测、光调制等光电子领域具有更广泛的潜在应用^[21-23]。由于独特的褶皱状晶体结构,BP 在原子平面内具有较大的拉伸和挤压特性,因此可通过施加外力使晶体产生应变,进而调节其电子能带结构在半金属态和绝缘态之间内变动,可用于机械电子传感等^[24]。在原子平面内,BP 的晶体结构只有二次对称性,因此其电子结构具有独特的各向异性光电特性,在等离子体器件共振特性及与晶格正交性相关的热电子学研究方面具有特殊应用^[20,25]。

其他种类的 2D 材料还包括 h-BN 和 TI。h-BN 具有较宽的电子带隙(6 eV)和良好的介电特性(介电常数为 $2 \sim 4$),可作为介电材料与其他 2D 材料复合来构建 2D 异质光电子器件^[26-28]。TI 是另一类重要的 2D 光电子材料,主要包括 Sb_2Se_3 、 Bi_2Se_3 、 Bi_2Te_3 等材料,它们具有独特的内部绝缘、表面导电的特性,在构建自旋量子器件、拓扑量子计算、马约拉纳费米子研究、激光锁模等方面具有重要应用^[29-33]。

2D 材料独特的光电子特性使它们在构建微纳光电子器件方面具有广阔的应用前景。以下将主要介绍 2D 材料的非线性光学特性研究及应用探索方面的相关进展。首先对 2D 材料的发现、发展和不同 2D 材料的光电子特性进行简单的背景介绍,然后对不同种类 2D 材料的制备方法、结构特点、非线性光学特性以及相关研究进展进行论述。

另一方面,贵金属纳米晶、半导体量子点等纳米材料也是非常重要的非线性材料,由这些材料自组装或与高分子等复合得到的薄膜材料在宏观上具有二维特性,在光信号调制、高灵敏光电传感等方面具有重要的应用。但考虑到本文的主要内容是 2D 材料非线性光学及其应用方面的介绍,故作为对 2D 非线性光学材料的补充,将非线性纳米晶自组装及复合薄膜材料归于准 2D 材料,并对其制备、性能和应用等方面的研究进展也进行了简单介绍。最后,对 2D 和准 2D 材料的非线性光学特性及应用方面的发展趋势进行了展望。

2 2D 非线性光学材料的制备方法

高质量 2D 材料的批量化制备方法是 2D 材料实现光电子器件产业化应用的关键和基础。从大的分类

来说,2D 材料的制备方法可以分为自上而下法和自下而上法。自上而下法包括机械剥离法和液相剥离法。自下而上法包括液相合成法、化学气相沉积(CVD)法、取向生长(EG)法等方法。关于 2D 材料的制备技术,目前已有不少相关的综述,如文献[34-37]等。以下针对几种制备方法的特点和最新进展再进行一下简单的归纳整理。

2.1 自上而下法

自上而下法分为固相机械剥离法和液相剥离法。Geim 和 Novoselov 等^[1]最早采用固相机械剥离法成功实现了单层 GN 的制备。通常的操作方法是将胶带纸紧贴在 2D 材料相应块体材料的表面,撕下胶带后就会在胶带表面贴附 2D 材料。这种方法的优点是操作简单、成本低廉、适应性广,得到的 2D 材料一般具有比较好的结晶性和表面清洁度,因此具有优异的光电特性。单片 2D 材料的横向尺寸可达数十微米。固相机械剥离法的缺点是制备效率低,难以实现批量化生产。由于 2D 材料层间为弱的范德瓦耳斯力,故机械剥离法同样也适用于其他类石墨烯 2D 材料的制备。到目前为止,这种方法已经实现了尺寸在微米级的 MoS_2 、 MoSe_2 、 WS_2 、 WSe_2 、 Bi_2Te_3 、 SiTe 等 2D 材料的制备^[38-41]。

液相剥离法是将 2D 材料粉体分散在特定的溶剂中,采用高功率超声震荡的方式将 2D 材料从相应的粉体颗粒表面层层剥离的方法。这种方法的特点是简单易行、成本低廉、适应性广、可实现批量化生产,可同时对 2D 材料表面进行化学修饰。缺点是得到的 2D 材料的形状不规整,厚度不均匀,由于表面分散液的作用,其物理和化学性质容易发生不可预料的改变。为了减小剥离能阻,有研究者将 2D 材料相应的粉体浸泡于含特定化学物质(如正丁基锂、 IBr 等)的溶液中,使离子插入到 2D 材料的层间,增大层间距,从而减小层间的范德瓦耳斯力,使剥离过程更加容易。Ruoff 等^[42]首次报道了采用液相剥离法实现氧化石墨烯(GO)的高效制备,通过后续的还原方法即可较为高效地得到 GN,这是自 Geim 和 Novoselov 用机械剥离法制备 GN 以来首次尝试采用液相剥离法制备 2D 材料。此后,研究人员深入研究了溶剂对液相剥离 GN 效果的影响,并发展了较为系统的理论^[43-45]。在相关理论指导下,GN 液相剥离技术得到了极大发展,目前已能实现分散质量浓度($>30 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)、大尺寸($>5 \mu\text{m}$)GN 分散液的制备^[46-48]。最近,研究人员采用液相剥离技术也实现了 TMDCs(MoS_2 、 WS_2 、 MoSe_2 、 MoTe_2 、 TaSe_2 、 NbSe_2 等)、BP、TI、h-BN 分散液的制备^[49-59],在此不一一列举。关于液相剥离法制备 2D 材料,有相关综述对此进行了较为详细的介绍和深入的分析,请参看文献[36]。

2.2 自下而上法

自下而上法主要包含了液相合成法、CVD 法和 EG 法。液相合成法是以水或其他有机溶剂作为反应介质,将 2D 材料的反应前驱体溶解或分散在其中,在加热和/或高压条件下实现 2D 材料在反应介质中的析晶和生长,反应结束后通过沉淀、离心、洗涤、干燥等步骤将产物分离出来。这类方法通过在反应溶液中添加特定的表面活性剂、控制反应温度和反应时间等来调控晶体的生长、形状、尺寸及表面化学特性等,可以得到诸如纳米盘^[60]、纳米薄片^[61]、纳米带^[62]等多种形貌,通常产物的结晶性较好,但一般难以得到单层的 2D 材料。液相反应也会不可避免地在产物表面吸附表面活性剂等物质,对材料本身的性能产生一定影响。这类方法可以实现 2D 材料的批量化生产,但一般反应时间较长。关于采用水热/溶剂热法制备 2D 材料的报道主要集中在 TMDCs 上^[63-65]。

CVD 法是目前制备高质量 2D 材料(特别是 GN)最为广泛的技术之一。CVD 法是利用目标材料的气相前驱体,在加热、激光、等离子体等外加能量的作用下,在基片表面通过化学反应生成目标材料的制备技术,在光电子器件和半导体工业等多个领域都有重要应用。采用 CVD 法制备 2D 材料最典型的例子莫过于高质量 GN 材料的制备^[35,66-69]。尽管机械剥离法可以得到高性能的少层和单层 GN,但该方法无法满足工业化生产的需要。高真空取向生长法所用设备的成本极为高昂,制得的 GN 的光电特性相比于机械剥离法制备的明显下降。CVD 法真正实现了大尺寸、高质量 GN 的低成本制备^[67,70-72],研究人员已成功制备了晶圆尺度的单层、双层和多层 GN,并将它们应用于柔性透明光电子器件上。最近,有研究者报道了 O 元素在 CVD 过程中对 GN 的结晶形核、生长和带隙调控具有重要影响,这为揭示生长基底材料中杂质元素对 GN 生长过程的影响机理做出了重要贡献^[73-75]。CVD 技术在 TMDCs 制备方面也展现了巨大的潜力。研究人员已在各种不同的基片上成功实现了高质量 TMDCs 的生长^[76-78]。CVD 法早在 20 世纪 60 年代就被用于

制备 TI^[76],只是那时候 TI 的拓扑绝缘特性尚未被发现,因此这方面的研究相对较少。最近几年,随着这类材料拓扑绝缘特性的报道,CVD 法也日渐受到重视。研究者通过 CVD 技术已成功制备出了厚度低至 3 nm、横向尺寸在数微米的高质量单晶 TI^[77-79]。CVD 技术在制备 h-BN 方面的研究工作也较多,时间跨度从 20 世纪 70 年代到现在^[70,83-85]。

EG 法是在晶体基片上生长高质量晶体薄膜的技术。在超高真空条件下,由装有各种前驱体原料的热蒸发器加热产生前驱体蒸汽,蒸汽经小孔准直后形成分子束或原子束,定向喷射到一定温度的单晶基片上。控制分子束或原子束对衬底进行扫描,就可使分子或原子按晶体排列的方式一层一层地生长在基片上,从而得到所需的薄膜材料。EG 法的最大特点在于沉积速度很慢,可以制备晶体生长取向和组分可控、厚度精确可调的高结晶度薄膜。通过周期性地打开或关闭特定蒸发源,EG 法可以制备高质量的半导体异质结或超晶格,因此 EG 在半导体工业上是一种非常重要的制备方法。早在 20 世纪 90 年代,EG 技术就被用来制备单层 NbSe₂ (2D 材料)^[86],随后研究人员又采用这种方法制备了单层 MoSe₂ 和单层 NbSe₂/三层 MoSe₂ 异质结结构^[87-88]。Yang 等^[89]用等离子体分解甲烷,采用 EG 技术在 500 °C 下于 h-BN 衬底上生长了晶格定向性好的 GN;通过机械剥离法得到的 h-BN 也同样被作为衬底材料用于 EG 法生长 TMDCs^[90]。在 EG 技术中,GN 也是一种很好的衬底材料,研究人员已经在 GN 衬底上成功实现了 MoS₂、MoSe₂、WSe₂、h-BN 等高取向度 2D 材料的制备^[88,91-92]。

准 2D 非线性材料的制备主要包括两大类方法。第一类方法是采用物理或化学气相沉积等技术直接在透明基板上生长非线性光学薄膜。第二类方法是先通过液相方法合成非线性纳米晶胶体,然后将纳米晶分散在特定的溶剂或高分子等溶胶中,再通过旋涂等方法在基底上制备自组装薄膜或高分子等复合薄膜。由于本文主要内容围绕 2D 材料展开,在此对准 2D 非线性材料的制备不作详细论述。

3 2D 光电材料的结构特点和性质

2D 光电材料是由单层或少数层原子或者分子层组成,层内由较强的共价键或离子键连接,而层间则由作用力较弱的范德瓦耳斯力结合。它们因独特的 2D 结构而具有奇特的特性与功能。目前,2D 光电材料主要包括 GN、TI、TMDCs、BP 等。

3.1 石墨烯(GN)

GN 是由单层碳原子以 sp² 杂化轨道组成一个六角格子并紧密堆积成蜂窝状结构的二维光电材料^[93-94]。GN 的导带和价带在费米能级处交于布里渊区 K 点,形成独特的狄拉克锥^[94],在此附近电子的能量和动量为线性依赖关系,表现出零带隙的半金属特性(如图 1 所示)。而在倒空间 K 点附近,电子的静止质量为零,运动速度极快(光速的三千分之一),表现出相对论性质^[95]。独特的层状结构以及零带隙电子能带结构不仅使电子在传输过程中不易散射,而且使 GN 具有相当优异的电子传输特性,电子迁移率高出传统硅材料 100 倍,电导率可达 10⁶ S·m⁻¹,可是说是目前已知的室温下导电性能最好的光电材料,而且对在紫外-可见-红外-太赫兹波段的超宽带光谱范围内的任意频率的光子都具有共振光学响应^[1],在电子及光电子学等领域具有广阔的应用前景^[71,96-97]。但另一方面,恰恰是其零带隙电子能带结构极大地限制其在光电子

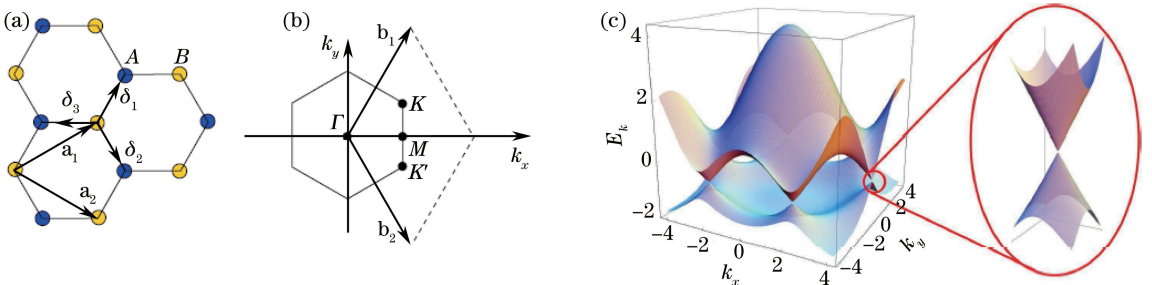


图 1 GN 的(a)晶格结构、(b)空间布里渊区和(c)六角点阵的电子色散图,红色圆圈的放大图为费米能级处的狄拉克锥^[94]

Fig. 1 (a) Crystalline lattice structure, (b) spatial Brillouin zone, and (c) electron diffraction pattern of the hexagonal lattice of GN, the magnified figure marked by the red circle in (c) illustrates Dirac cone at Fermi energy level^[94]

器件中的应用^[98]。诸如 GN 晶体管有明显的双极性,开关比极低,漏电流大,难以应用在数字电路及逻辑器件中,只能在对功耗和信噪比要求不是很高的高频器件中应用^[99]。虽然可以通过改性等方法来打开 GN 带隙^[100],但大多数方法只能打开一个较小的带隙,无法再进一步扩展,而且这些方法容易导致载流子迁移率锐减,这对 GN 的性能及稳定性不利。

3.2 拓扑绝缘体 (TI)

TI 是一种内部绝缘而表面或边缘处导电的 2D 光电材料,强自旋轨道耦合使其能带反转,拥有与 GN 相似的狄拉克锥结构。如图 2 所示,在 TI 体态中,电子能带结构与常规绝缘体类似,费米能级介于导带与价带之间。其表面态由其体电子态的拓扑结构决定,几乎不受杂质和无序的影响,非常稳定。TI 的表面态结构与 GN 的能带结构相似:无带隙,且倒圆锥结构交于狄拉克点^[31]。因受到时间反演对称的保护,TI 材料能抵抗无序效应以及局域扰动。目前,得以实验证实的强 TI 材料主要有 Sb_2Se_3 、 Bi_2Se_3 、 Bi_2Te_3 和 Sb_2Te_3 等,它们在电子及光电子学领域具有潜在应用^[98]。

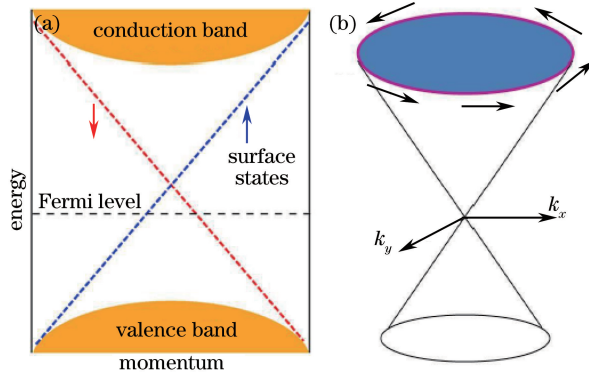


图 2 TI 的能带示意图。(a)体态+表面态;(b)表面态^[31]

Fig. 2 Energy band illustrations of TI. (a) Engine state and surface state; (b) surface state^[31]

3.3 过渡金属硫化物 (TMDCs)

TMDCs 是由六方晶系的单层或少层组成层状结构的 2D 光电材料,其基本化学式可表示为 MX_2 ,每一层结构为 X-M-X⁸,如图 3 所示。其中,M 为 V 族元素(如 V、Ta、Nb)或 VI 族元素(Mo、W 等),X 为硫族元素 S、Se、Te 等。随着层数减少直至单层,其电子能带结构由间接带隙转变为直接带隙,带隙随之逐渐变大,从而表现出独特的光、电学等特性^[101-102]。实验证实,单层 MoS_2 的光致发光要比体态 MoS_2 的量子产率高出 10^4 倍之多,且其光敏性极强^[103]。基于 TMDCs 制成的交换器、光传感器、光电探测器以及柔性透明 LED 器件极具应用前景^[8,102-103]。TMDCs 是一种半导体材料,禁带宽度为 1.1~1.9 eV,有可能像传统的硅材料(1.1 eV)那样,在制造高性能电子元器件中得到广泛应用^[104]。随着层数减少,TMDCs 的层间距增大,有效降低了锂离子插层的势垒,为锂离子传输提供便利的通道,使 TMDCs 具有优异的电化学性能^[105]。较强的吸附能力以及较高的催化反应活性使纳米过渡金属硫化物具有较好的催化性能^[106]。

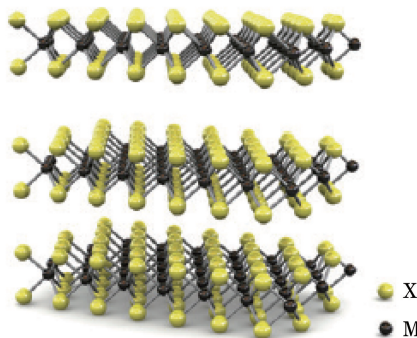


图 3 TMDCs- MX_2 的典型结构示意图^[8]

Fig. 3 Schematic illustration of typical structure of TMDCs- MX_2 ^[8]

3.4 黑磷(BP)

BP 是最近被广泛研究的另一种非常重要的类石墨烯 2D 光电材料,磷原子在二维平面紧密堆积成褶皱的蜂窝状结构^[39],如图 4 所示。BP 的层间距为 0.53 nm,大于 GN 的层间距(0.36 nm),有利于离子的插入及脱出,这使得 BP 具有优异的储能潜力,在锂离子电池、超级电容器等领域具有广阔的应用前景。BP 是一种 p 型直接带隙半导体,其带隙与层数具有依赖关系,随着层数减少,带隙可在 0.3~2.2 eV 之间调控,能吸收可见光范围及近中红外通信波段的波长。可调节的带隙以及高的载流子迁移率使 BP 在电子及光电子学领域具有潜在应用^[107-108]。

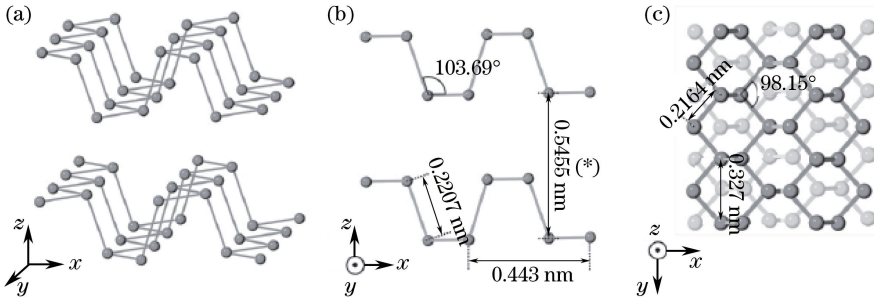


图 4 BP 晶体结构示意图。(a)三维视图;(b)主视图;(c)俯视图^[49]

Fig. 4 Diagrams for crystalline structure of BP. (a) 3D view; (b) front view; (c) top view^[49]

4 2D 材料的非线性光学特性及相关研究进展

4.1 2D 材料的非线性光学特性

2D 材料的三阶非线性光学特性是近年来研究的热点,包括可饱和吸收和反饱和吸收等。可饱和吸收描述的是材料的光吸收率随入射光增强而减小,最后直至恒定。具有可饱和吸收特性的材料称为可饱和吸收体,常作为被动锁模或调 Q 元件应用于脉冲光纤激光器中^[109]。

自激光器问世以来,激光器就朝着可调谐、短脉冲以及高能量输出等方向发展。被动锁模技术是利用锁模器件中的可饱和吸收特性来实现对脉冲的不断窄化,从而产生所需要的超短光脉冲。而被动调 Q 技术则是选定固定参数的调 Q 元件插入激光腔内,利用调 Q 元件的可饱和吸收特性来调节 Q 值,使受激辐射发生时,储存在增益光纤高能级上的反转粒子迅速跃迁回低能级,从而在极短的时间内释放出巨大的能量,继而产生高能量的脉冲输出。

目前商业上应用最广泛的可饱和吸收体是半导体可饱和吸收镜,但其存在价格昂贵、制作工艺复杂、工作波长范围窄,及输出能量较低等缺点。故而寻找具有宽带可调谐非线性吸收、低损耗、高损伤阈值、超快响应时间、大调制深度,以及低成本等优点的可饱和吸收体极为重要。作为一类新型材料,2D 光电材料具有独特的可饱和吸收非线性光学特性,在脉冲激光产生方面具有良好的应用前景。

高能量的激光会对精密仪器及人眼等造成严重伤害。因此,研制具有超低光限幅阈值且能实现通弱光挡强光的光限幅材料具有极为重要的意义,这样的材料具有反饱和吸收特性,光吸收率随入射光增强而增强,最后直至恒定。这种材料可以避免强光对精密仪器及人眼等的伤害,可应用于激光护目镜等器件中。2D 光电材料具有独特的反饱和吸收非线性光学特性,在激光限幅等方面有良好的潜在应用。

4.2 相关的国内外研究进展

自 2004 年单层 GN 被英国曼切斯特大学的科学家发现以来,引起了全世界的研究热潮。对 GN 的非线性光学特性及其在被动调 Q、锁模激光器和光限幅器中的应用研究也在广泛展开。2009 年,都柏林三一学院的 Wang 等^[110]发现 GN 分散液在 532 nm 和 1064 nm 纳秒脉冲辐射下具有反饱和吸收效应,如图 5 所示,并解释了其原理来自于溶液的非线性散射。图 5 中,NMP 为 N-2-甲基吡咯烷酮,DMA 为 N,N-二甲基乙酰胺,GBL 为 γ -丁内酯,T₀ 为线性透过率,同年,Bao 等^[111]首次实现了少层 GN 纳米薄片于 1.55 μm 飞秒脉冲下的可饱和吸收,并将 GN 作为可饱和吸收体成功实现了光纤激光器中的锁模脉冲输出。2010 年,山东大学的 Yu 等^[112]报道了 GN 在 1.34 μm 波段的可饱和吸收特性,并实现了固体激光器中的调 Q 应用。

随后,研究者实现了 GN 在可见-紫外-近中红外,甚至太赫兹波段的可饱和吸收特性,并基于此材料实现了在宽带可调谐的超快锁模和调 Q 激光输出^[113-116]。此外,GN 的三阶非线性折射率系数也被相继报道。2010 年,英国艾克赛特大学的 Hendry 等^[117]采用四波混频方法探索了 GN 的非线性光学特性,并首次测得 GN 于近红外波段皮秒脉冲作用下的三阶非线性极化率高出电介质材料 8 个数量级。随后,研究者采用纳秒、飞秒激光器测得 GN 的非线性折射率和极化率相较于一般介质材料在同等实验条件下高出几个数量级^[118-119]。新加坡南洋理工大学的 Wang 课题组^[120]在 GN 材料非线性特性研究及应用探索方面做出了很有显示度的工作。该课题组通过引入电子捕获中心进行带隙结构调控,首次利用单层 GN 实现了约 10 aW^{-1} 数量级的超宽带光电响应效率,比已有的同类研究提高了 2 个数量级。随后该课题组报道了 GN 和 GO 作为可饱和吸收体在脉冲激光调制方面应用的系列研究结果^[121-123]。

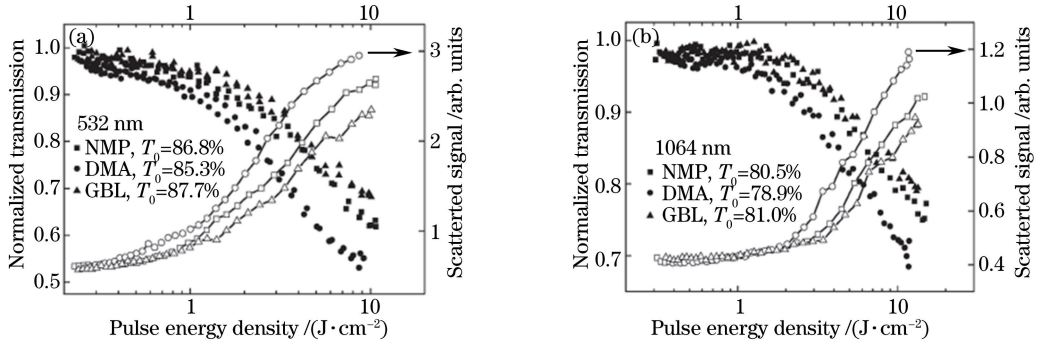


图 5 GN 分散液在(a) 532 nm 和(b) 1064 nm 纳秒脉冲辐射下的非线性光学特性^[53]
 Fig. 5 Nonlinear optical properties of GN suspension under irradiation of (a) 532 nm and (b) 1064 nm nanosecond pulsed laser ^[53]

随着 GN 研究热潮的兴起,类 GN 纳米材料也进入了人们的视野。2012 年,比利时布鲁塞尔自由大学的 Bernard 等^[124]在通信波段首次实现了拓扑绝缘体 Bi_2Te_3 的可饱和吸收特性。同年,Wen 课题组^[125-126]率先利用 Bi_2Se_3 和 Bi_2Te_3 这两种 TI 材料的可饱和吸收特性,在光纤激光器中实现了锁模脉冲输出。随后在 2013 年,Lu 等^[127]采用 Z 扫描在近红外飞秒激光作用下首次测得了 Bi_2Se_3 的非线性折射率。Tang 等^[128]利用 Bi_2Te_3 的饱和吸收性能获得了 $1.645 \mu\text{m}$ 光纤激光器中的被动调 Q 应用。2014 年,Jung 等^[129-130]基于拓扑绝缘体材料,实现了 $2 \mu\text{m}$ 激光器中的被动锁模和调 Q 应用。2016 年,本课题组采用溶剂热法(加入表面活性剂)制得了高产量且厚度均匀的 Bi_2Te_3 纳米片,实现了其在 800 nm 飞秒辐射下的可饱和吸收,并获得基于此材料的调 Q 脉冲激光输出,优于液相剥离法制备的 TI^[131]。张等^[132]采用溶剂热法制得了具有优异的可饱和吸收性的三元拓扑绝缘体 Bi_2SeTe_2 ,并对其优异的可饱和吸收性进行了理论解释。

单层 TMDCs 具有高强度的光致发光特性,且理论计算证实单层 TMDCs 具有独特的光电子特性,如其激子在布里渊区能谷具有选择性、超强的激子束缚能以及应力可调控的禁带宽度等,因此近年来引发了人们对三阶非线性光学的浓厚兴趣。2013 年,上海光学精密机械研究所的 Wang 等^[133]首次研究了飞秒激光作用下少层 MoS_2 分散液在 800 nm 波段的可饱和吸收特性,研究表明,在同等实验条件下, MoS_2 分散液的可饱和吸收特性优于同浓度的 GN 分散液,如图 6 所示。2016 年,该课题组进一步系统研究了 TMDCs 的非线性光学特性及物理机制,提出并验证了这类材料的非线性光学功能调控和切变策略^[134-136]。如通过层数的调控,实现 MoS_2 和 WS_2 在近红外波段从饱和吸收到反饱和吸收的转变;采用真空抽滤再沉积法制备出了面积大、光学均匀性高、成本低以及厚度可控的晶片尺度的层状 MoS_2 薄膜,该薄膜具有可见-近红外宽带可饱和吸收特性,同时其三阶非线性极化率要比同等条件下制备的 GN 高出许多。2014 年,深圳大学的 Zhang 等^[137]证实单层 MoS_2 具有从可见到近红外波段的非线性光学特性,并基于此材料成功实现了近红外波段的锁模超短脉冲激光输出。同年,兰州大学的 Zhang 等^[138]通过分步离心法制备出了不同尺寸的 TMDCs,并得出其非线性光学特性与尺寸有着直接的联系。哈尔滨工程大学的 Cheng 等^[139]报道了 MoS_2 的非线性特性随着功率增加从饱和吸收转变为反饱和吸收。2015 年,Mao 等^[140]报道了采用液相法得到的少层 WS_2 纳米片具有饱和吸收特性,而且其可应用到锁模激光器中。针对液相剥离法存在产量低、

厚度不均匀等缺点,本课题组采用水热法制备了高产量且厚度均匀的少层 MoS₂ 纳米片,并证实其在 800~1550 nm波段可饱和和吸收;此外,还基于此材料实现了近红外波段的调 Q 激光输出^[141]。随后本课题组通过改变形貌、掺入原子等方法来增强材料的光吸收速率和饱和吸收性能,实现了优异的调 Q 脉冲激光输出^[142]。除此之外,本课题组还采用固相法合成了高产量超薄 MoS₂ 和 WS₂ 纳米片,并实现了其在 800 nm 处的光限幅效应,且其光限幅阈值比传统光限幅材料要低许多^[143]。

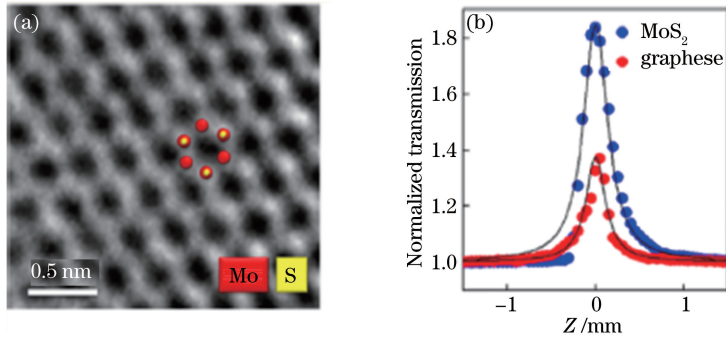


图 6 (a) MoS₂ 的高分辨率透射电子显微图和(b) MoS₂、GN 分散液的 Z 扫描结果比较图^[72]

Fig. 6 (a) HRTEM (high-resolution transmission electron microscopy) image of MoS₂ and (b) Z-scanning patterns of MoS₂ and GN suspensions^[72]

在 2014 年,另一类 GN 二维光电材料 BP 在非线性光学领域掀起了一股研究热潮。深圳大学的 Zhang 和 Yu 课题组^[144]率先成功建立了针对 BP 的液相剥离法,并揭示了 BP 层数依赖的拉曼关系以及 BP 的饱和吸收特性,并基于此材料实现了对光纤激光器的锁模。随后,该课题组采用机械剥离法制得了具有优异非线性光学特性的 BP,该 BP 可作为可饱和吸收体应用于调 Q 和锁模激光器中^[145]。此后该团队采用溶剂热法成功制备了尺寸约为 3 nm 的超小 BP 量子点,并证实此量子点也具有优异的饱和吸收性能,且成功地将其应用于超快激光技术中^[146]。2015 年,上海光学精密机械研究所的 Wang 课题组^[53]验证了 BP 的宽带超快非线性光学特性,且发现其具有比 GN 更为优异的饱和吸收性能;此外该课题组还研究了 BP 的非线性光学特性与尺寸的依赖关系,同时预测了层状 BP 在开发被动锁模和调 Q 器件中的应用前景。同时,其他团队也进一步证实了 BP 在光电子学领域的巨大应用前景。2015 年,佛罗茨瓦夫理工大学的 Sotor 以及阿尔托大学的 Sun 等^[147]团队报道了 BP 的非线性光学特性存在厚度和偏振依赖性,且可实现在光纤激光器中的被动调 Q 和锁模。同年,山东大学的 He 团队^[148]实现了 BP 在近中红外超快固体激光中的锁模应用。上海交通大学的 Xie 团队^[149]基于 BP 材料实现了在 2.8 μm Er:ZBLAN 光纤激光器中的被动调 Q 应用。2016 年,国防科技大学的 Jiang 课题组^[150]将 BP 应用于 Tm 和 Ho 光纤激光器中成功实现了纳秒被动调 Q。表 1 对 2D 材料的相关非线性光学性能进行了总结^[110-150]。表中,λ 为中心波长范围,α_s 为最高调制深度;P_{Q-th} 为最低调 Q 阈值;f_{rr} 为大范围重复频率,t_Q 为最小调 Q 脉宽,t_m 为最小锁模脉宽,P_{max} 为最大输出功率,η 为最高输出效率,R_{SN} 为最高信噪比;F_{OL} 为最低光限幅阈值。

表 1 不同材料的非线性特性对比

Table 1 Comparison of nonlinear optical properties of various materials

Material	Mode-locking Q-switching									Optical limiting	
	λ / μm	α _s / %	P _{Q-th} / mW	f _{rr} / kHz	t _Q / ns	t _m / fs	P _{max} / mW	η / %	R _{SN} / dB	F _{OL} / (mJ·cm ⁻²)	
GN	from visible light	66.5	130	31.8-131.6	285	94	2260	14.2	70	37(GO)	
TI	0.4-3	98%	25	459-940	97	128	820	6.2	70	—	
TMDCs	0.4-2.84	78.0	15.50	19.4-145.2	182	100	600	4.71	66	2.4	
BP	0.4-3	41.2	52	533-722	119	272	3100	6.0	80	—	

5 准 2D 非线性材料的研究进展

集成光学器件要求材料具有大的非线性光学系数以及响应快速等特点,因此材料的三阶非线性系数的大小及加工性成为影响非线性光学材料能够走向实际应用的重要因素。随着薄膜制备技术的发展以及纳米材料制备的进步,以膜作为基质载体,将功能纳米粒子在膜中组装得到的非线性光学复合薄膜在光开关、光限幅、光调制和光存储等微纳结构全光器件中具有广阔的应用前景^[151-153]。近年来,贵金属纳米晶、半导体量子点及碳纳米管等具有较大非线性光学和超快响应速度的纳米粒子组装成的光学薄膜材料在非线性光学方面的研究取得了重大进展。考虑到本文的主要内容是与 2D 材料的非线性特性相关的研究进展,以及上述纳米材料复合薄膜的宏观二维特性及其在非线性光学领域的重要研究价值,将这类薄膜材料归于准 2D 非线性材料,并对其非线性研究及应用进行介绍,作为本文的重要补充。

5.1 贵金属纳米晶薄膜

在纳米尺度下,贵金属颗粒由于导带中的准自由电子在一定波长的激发光作用下能产生集体振荡,从而在可见光到近红外波段内产生表面等离子体共振 (SPR) 效应^[154-155]。将金属纳米颗粒掺杂到非导电介质中,其三阶非线性极化率将得到极大提高。1985 年,Ricard 等^[156]基于 Maxwell-Garnett 理论,提出这种增强机制是由金属纳米颗粒局域表面等离子体共振 (LSPR) 引起的局域场增强效应产生的。基于这种特性,金属纳米颗粒表现出了增强的三阶非线性光学性质及超快响应特性。在贵金属纳米晶材料中,Au(金)纳米材料由于具有良好的环境稳定性、尺寸和形貌容易调控、高非线性和宽波段可调的 LSPR 波长调节范围而受到极为广泛的关注。

研究人员制备并测试了 Au 纳米颗粒掺杂复合薄膜的三阶非线性光学参数。1996 年,Tanahashi 等^[157]采用溅射技术得到了 Au 掺杂质量分数为 3% 的 Au/SiO₂ 多层膜,其在 530 nm 共振峰处的 $\chi^{(3)}$ 值为 $2.8 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-2}$ 。随着材料制备技术的改进,Liao 等^[158]通过磁控溅射法制备了 Au 掺杂的 Au:SiO₂ 复合薄膜,在最优化掺杂浓度下,Au:SiO₂ 的 $\chi^{(3)}$ 值为 $3.5 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-2}$ 。同年,Ballesteros 等^[159]首次采用脉冲激光沉积 (PLD) 技术,得到了 Cu:Al₂O₃ 薄膜,其 $\chi^{(3)}$ 值为 $2.8 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-2}$ 。上述研究结果均表明金属纳米颗粒掺杂的复合薄膜的三阶非线性光学系数可以得到明显增强。

研究人员从提高金属纳米晶掺杂浓度和金属纳米晶 LSPR 激发效率等方面对增强复合薄膜的非线性光学特性进行了广泛研究。例如有研究者利用原位还原或化学合成法制备出了高浓度且均匀掺杂的金属纳米晶复合薄膜,并研究了它们的非线性光学性能。实验结果表明,这种高浓度金属纳米颗粒掺杂的复合薄膜表现出了较为优异的非线性光学特性^[160-162]。为了提高金属纳米粒子的 LSPR 激发效率,增加纳米粒子间的场增强效应,得到具有更高三阶非线性特性及更快响应速率的复合膜材料和尺寸均匀且有序的金属纳米阵列复合膜成为研究热点。纳米球刻蚀 (NSL) 技术是一种可以精确控制纳米颗粒形状、尺寸及间距等参数的纳米合成方法。华中科技大学的 Lu 课题组^[163]利用这种方法制备了尺寸分别为 37, 70, 140, 190 nm 的三角形 Au 纳米颗粒阵列,并采用 Z 扫描技术测试了其非线性特性。由于三角形阵列两相邻颗粒间的局域场增强效应,这种周期性排列的 Au 纳米颗粒的三阶非线性光学性质比自由分布的球形 Au 颗粒薄膜有了较大提高。

Au 纳米粒子的光学非线性特性研究表明,这种材料具有较大的可饱和吸收系数和皮秒至亚皮秒量级的响应时间,掺入聚合物薄膜后,其光学性能依然保持不变,是一种理想的可饱和吸收体,对制作全光纤调 Q 或锁模激光器十分关键。Zeng 等^[164]将 Au 纳米颗粒负载于掺铒光纤上制作了环形光纤激光腔,利用倏逝场与 Au 纳米颗粒的相互作用得到了稳定调 Q 脉冲激光输出;输出脉冲激光的波长为 1562 nm,单脉冲能量为 133 nJ,脉宽为 1.78 μs ,重复频率为 58.1 kHz。吉林大学的 Qin 课题组^[165]制备了 Au 纳米粒子/羧甲基纤维钠 (Au/NaCMC) 可饱和吸收薄膜,其掺杂的 Au 纳米颗粒尺寸在 20 nm 左右;他们将这种薄膜作为可饱和吸收体用于掺铒光纤环形激光器中,成功地得到了稳定的调 Q 脉冲激光输出;激光运行中心波长为 1561 nm,脉冲宽度为 3.2 μs ,重复频率为 24.2 kHz。

结构对称的球型 Au 纳米颗粒只有一个共振峰,吸收峰位于 520 nm 附近。由于纳米 Au 球的介电常数会随着纳米颗粒的大小而发生改变,其 LSPR 峰也会随着颗粒的大小而发生红移或蓝移,其波长变化范围为 500~600 nm^[166-167],这大大限制了它的应用范围。与 Au 纳米球不同,Au 纳米棒的表面等离子体共振有 2

种模式:横向等离子体共振(T-LSPR,在 520 nm 左右)和纵向等离子体共振(L-LSPR)。Au 纳米棒是一种理想的非线性光学材料,通过改变它的长径比可将 L-LSPR 峰从 600 nm 调控到 2000 nm^[168-169]。目前,关于 Au 纳米棒的三阶非线性特性研究已有很多报道^[170-173]。相关的实验表明,在共振峰波长激发下,Au 纳米棒的三阶非线性效应最为明显,且其三阶非线性系数要比 Au 纳米颗粒的更大,响应时间也在 ps 量级^[174-175]。

器件化的应用要求进一步提高了 Au 纳米棒的三阶非线性特性,为此研究者制备了不同的 Au 纳米棒掺杂的复合膜材料,并对这些材料的非线性特性进行了研究。Lamarre 等^[176]通过离子束轰击掺杂 Au 纳米颗粒的 SiO₂ 膜,将颗粒转变为纳米棒得到了有序取向 Au 纳米棒掺杂的 SiO₂ 复合膜。此各向异性复合膜的非线性吸收系数在 $-0.9 \times 10^{-2} \sim -3.0 \times 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{W}^{-1}$ 之间可调。之后,中国科学院的 Li 等^[171]将 Au 纳米棒掺杂到聚乙烯醇(PVA)溶液中,成膜后通过后续的加热拉伸法同样得到了 Au 纳米棒在 PVA 膜中有序取向的 Au 纳米棒-PVA 复合膜。取向后薄膜的三阶非线性系数提高了一个数量级,而各向异性非线性吸收系数增大了 20 倍。提高 Au 纳米棒的掺杂浓度,取向后的三阶非线性系数能得到显著提高。实验结果表明 Au 纳米棒掺杂浓度为原来的 4 倍时,三阶非线性系数约提高了 2 个数量级。Tao 等^[177]使用同样的方法得到了具有强表面增强拉曼散射(SERS)效应的取向 Au 纳米棒-PVA 复合光学薄膜,其非线性系数比 Au 纳米棒溶胶高出 2 个数量级。

将纳米 Au 复合膜作为可饱和吸收体置于光纤激光器中,能得到调 Q 或锁模脉冲光纤激光器。吉林大学的 Qin 课题组^[178-180]将羧甲基纤维素钠作为成膜剂制备了 Au 纳米棒-NaCMC 可饱和吸收膜,研制出了基于 Au 纳米棒可饱和吸收体的脉冲激光器,实现了 1,1.56,2 μm 波段锁模脉冲激光输出,以及 1.56 μm 波段调 Q 脉冲激光输出。Tao 等^[165]使用相同的成膜剂制备了长轴吸收峰位于 1068 nm 和 1442 nm 的 Au 纳米棒-NaCMC 复合薄膜,同样实现了调 Q 脉冲激光输出。Lee 课题组^[181-182]制备出 L-LSPR 峰在 900 nm 附近的 Au 纳米棒-PVA 复合薄膜,实现了全光纤调 Q 脉冲激光输出,单脉冲能量可达到 2560 nJ。表 2 总结了 Au 纳米棒(GNRs)复合薄膜在脉冲激光产生方面的相关应用性能参数。表中,λ 为波长,d_m为调制深度,E_{sp}为单脉冲能量,W_p为最小脉冲宽度,R_r为脉冲频率,E 为能量转化效率。

表 2 以 Au 纳米棒为可饱和吸收体的激光器中调 Q 或锁模脉冲激光输出参数

Table 2 Parameters of mode-locking or Q-switching pulse laser using Au-nanorod as saturable absorber

GNRs composite film	λ / μm	d _m / %	E _{sp} / nJ	R _r / MHz	W _p / ps	E / %	Reference
GNRs	1.55	4.9	—	4.7	0.887		182
GNRs-NaCMC	1.56	16	320	7.1-36.6	4.8 × 10 ⁶	4.54	
GNRs-NaCMC	1.0	6	—	36.6	440	2.3	178-180
GNRs-NaCMC	1.56	4.4	59.1	34.7	12	2.95	
GNRs-NaCMC	2.0	4.1	—	37.49	4.02	7.5	
GNRs-NaCMC	1.56	6.9	—	22.9	9.57 × 10 ⁶	4	165
GNRs-PVA	1.55	7.5	2560	7.8-17.1	7.1 × 10 ⁶	19.2	171

本课题组对 Au 纳米棒的宏观定向排列组装成膜及非线性研究和应用方面开展了较为系统的研究。基于静电纺丝技术,结合后续的浸泡和干燥技术制备了宏观定向排列 Au 纳米棒掺杂的透明 Au 纳米棒-PVA/PVP 复合薄膜,并通过 Z 扫描技术研究了该薄膜的三阶非线性光学性能^[183]。图 7 为采用 Z 扫描测试方法得到的透过率曲线,以及拟合得到的非线性参数随偏振夹角的变化规律。当入射激光偏振方向同 Au 纳米棒平行时,其可饱和吸收系数为 $-1.47 \times 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{W}^{-1}$,非线性折射系数为 $26.41 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$,取向薄膜的可饱和吸收系数以及非线性折射系数相比于非定向排列薄膜分别增大了 10 倍和 7.5 倍。通过泵浦探测技术测得该复合膜的超快响应时间为 360 fs,这种薄膜表现出了较强的光学各向异性以及偏振敏感的三阶非线性特性,是一种性能优异的超快全光开关材料。以这种薄膜作为可饱和吸收体,本课题组组装了环形腔光纤激光器。研究发现,调节激光偏振方向和 Au 纳米棒择优取向方向之间的夹角,可使该激光器的工作模式在调 Q 和锁模之间方便地切换。调 Q 和锁模工作模式下的脉冲重复频率分别约为 46.9 kHz 和 20.2 MHz。此项工作对基于 Au 纳米棒掺杂复合薄膜非线性光学的基础研究,以及探索这种材料在全光器件和其他光电子器件方面的潜在应用具有一定意义。

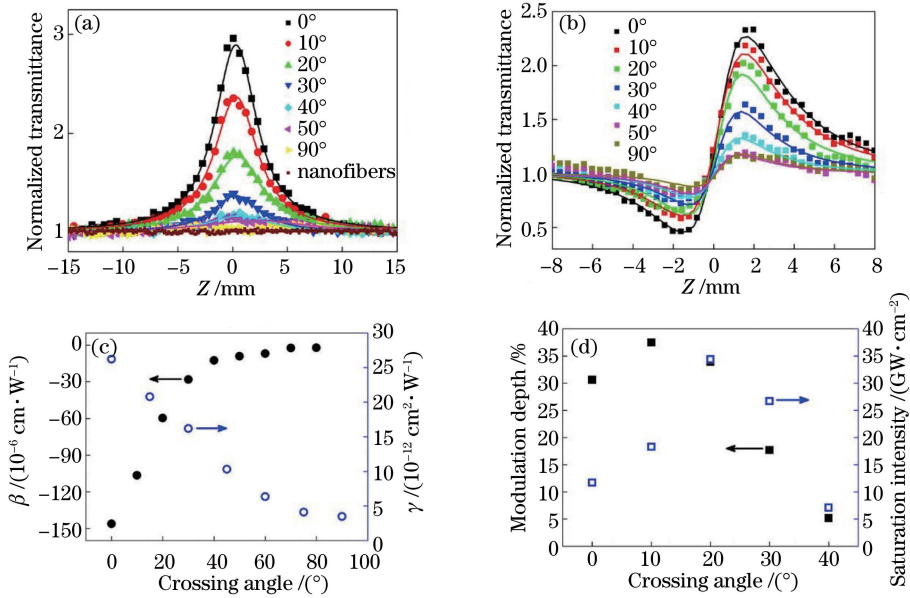


图 7 GNRs 基复合薄膜的(a)开孔及(b)闭孔 Z 扫描曲线,(c)非线性吸收系数 β 及非线性折射系数 γ , (d)调制深度及可饱和吸收强度^[183]

Fig. 7 (a) Open-aperture and (b) close-aperture Z-scanning lines, (c) nonlinear absorption coefficient β and nonlinear refraction coefficient γ , (d) modulation depth and saturated absorption intensity of GNRs based composite film^[183]

5.2 碳纳米管薄膜

碳纳米管(CNT)是一种一维纳米量子线,具有层状、空心的结构特征,管径在纳米量级(2~20 nm),管身由形状为六边形的碳环组成,在光学、电学、力学方面表现出了优越的特性。碳纳米管具有较宽的吸收带,其碳环通过 sp^2 杂化形成 C—C σ 键,当强光与碳纳米管相互作用时,引起 σ 共轭键的电子极化,使材料的折射率和吸收系数发生改变,因此在非线性光学领域有着突出的表现^[184]。将碳纳米管分散到聚合物中制成的复合薄膜作为可饱和吸收体,可以实现可见到近红外区域全光纤激光器调 Q 及锁模脉冲激光的输出^[185-187]。然而,CNT 的管状结构使其具有较大的比表面积,对光有明显的散射损耗。如何克服 CNT 的这一缺点从而得到性能更为优异的可饱和吸收材料,研究者仍在不断探索。

5.3 半导体量子点薄膜

自发现量子点掺杂玻璃具有非线性效应后^[188],量子点作为新的非线性材料引起了人们的极大关注,并获得了广泛应用,已经实现基于量子点制备的光限幅器和光开关等^[189-190]。Xing 等^[191]对 Mn 掺杂 ZnSe/ZnS 量子点在入射激光波长为 700 nm 和 800 nm 时分别表现出了双光子及三光子吸收特性进行了报道,其他各种各样的量子点的非线性特性也被相继研究和报道^[144,192-193]。

本课题组制备了尺寸约为 10 nm 的 $Cu_{2-x}S$ 以及 12 nm 的 Cu-Sn-S 半导体纳米晶^[194-195]。实验表明,此种半导体纳米晶具有宽的吸收峰(600~3300 nm,带宽超过 400 THz),且通过改变参数 x 以及 Sn 的掺杂浓度,可调节纳米晶的局域表面等离子体吸收峰位置。在 1550 nm 激光的激发下,Cu-Sn-S 的非线性系数为 $1.9 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-2}$,调制深度可达 52.6%。将 Cu-Sn-S 半导体纳米晶沉积在光纤表面,然后置于铟掺杂环形光纤激光器中,可实现脉宽为 923 fs 的锁模激光输出,如图 8 所示。在 1300 nm 飞秒激光的激发下, $Cu_{2-x}S$ 的非线性系数为 $-1.6 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-2}$,调制深度达到了 63.28%,超快响应时间为 315 fs。将 $Cu_{2-x}S$ 沉积于光纤接头用作环形激光器可饱和吸收体,可实现波长为 $1.5 \mu\text{m}$ 、脉宽为 295 fs 的锁模激光输出,以及波长为 $2.8 \mu\text{m}$ 、单脉冲能量为 214 mW 的调 Q 脉冲输出。图 9 为以 $Cu_{2-x}S$ 半导体纳米晶为可饱和吸收体的超快 $1.5 \mu\text{m}$ 锁模脉冲激光及 $2.8 \mu\text{m}$ 调 Q 脉冲激光的输出结果。此项工作对这种具有可调等离子体吸收峰的半导体纳米晶在近红外波段的非线性光学以及超快光子器件的应用研究具有一定参考价值。

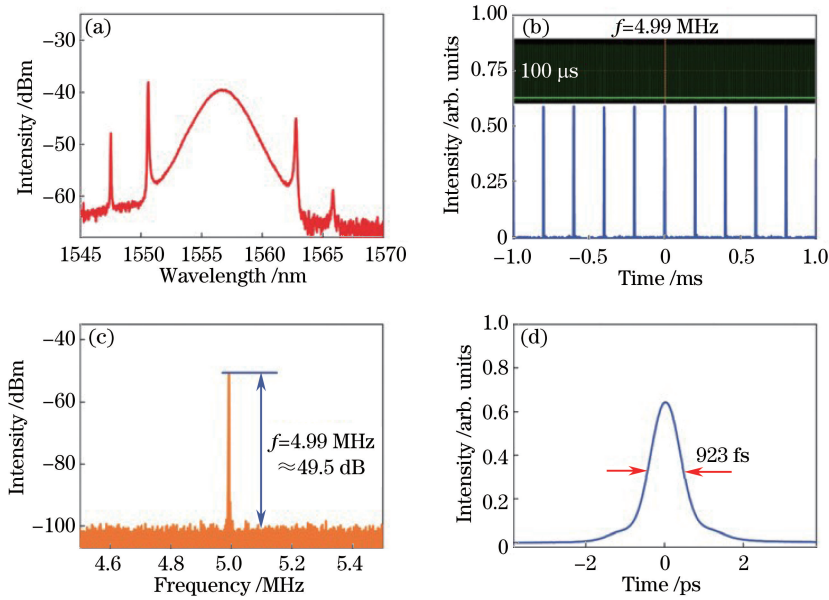


图 8 Cu-Sn-S 半导体可饱和吸收体脉冲激光输出。(a) 发光光谱; (b) 锁模激光脉冲; (c) 频谱; (d) 脉宽^[194]

Fig. 8 Pulsed laser generation by using semiconductor Cu-Sn-S as saturable absorber. (a) Luminescence spectrum; (b) pulse pattern of mode-locked laser; (c) frequency spectrum; (d) pulse width^[194]

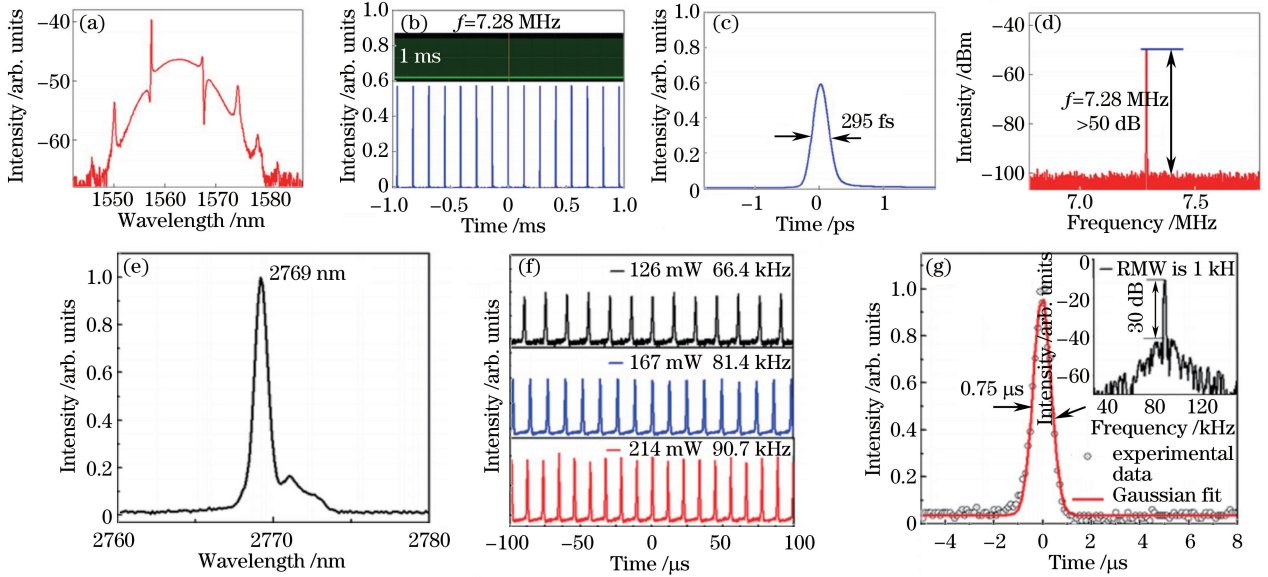


图 9 以 Cu_{2-x}S 半导体纳米晶为可饱和吸收体的超快 $1.5 \mu\text{m}$ 脉冲激光 (a) 锁模激光光谱, (b) 锁模激光脉冲, (c) 脉宽及 (d) 频谱; 超快 $2.8 \mu\text{m}$ 脉冲激光 (e) 调 Q 脉冲激光输出光谱, (f) 抽运功率为 126 mW、167 mW、214 mW 时的激光脉冲, (g) 脉宽, 插图为相应的频谱^[195]

Fig. 9 (a) Spectrum of mode-locked laser; (b) pulse pattern of mode-locked laser; (c) pulse width and (d) frequency spectrum of $1.5 \mu\text{m}$ ultrafast pulsed laser using semiconductor Cu_{2-x}S as saturable absorber; (e) spectrum of Q-switching laser; (f) laser pulse at pumping power of 126, 167, 214 mW; (g) pulse width corresponding to picture (f) of $2.8 \mu\text{m}$ ultrafast pulsed laser using semiconductor Cu_{2-x}S as saturable absorber, the inset shows the corresponding frequency spectrum^[195]

6 结束语

2D 材料具有很多传统材料所不具备的独特的光电性能,特别是其卓越的非线性光学特性在构筑高性能、新功能光电子器件方面已经展示了巨大的潜力。各种新型先进制备和表征技术的发展为 2D 材料在未

来的应用打下了良好的基础,然而 2D 材料要实现实际的非线性光电器件应用还有许多需要去探索和解决的问题。首先,对于 2D 材料的非线性光学特性、晶体结构及电子能带结构的内在构效关系和相关机理还有许多尚未明确的地方,还需要进一步研究。其次,通过掺杂对本征 2D 材料进行能带结构和带隙的调控,以及相关的结构-性能内在决定机制的研究也是未来 2D 非线性材料研究的重要方向。例如,GN 具有极高的载流子迁移率和极快的光电响应速度,具有极好的导热性能和机械强度,但其零带隙特点导致开关比较低,限制了它的应用范围。如果在保证其他优秀性能的前提下能通过掺杂来调控其能带结构和带隙,这无疑对拓宽其应用范围具有极为重要的意义。再者,虽然目前已经发展了包括液相剥离法、CVD 法、液相合成法、EG 法等多种具有产业化应用前景的 2D 材料的制备技术,但从材料制备到光电器件应用还涉及到转移和组装这一必不可少的环节,而目前还缺乏高效、高质量的 2D 材料转移和组装技术,这也是未来关注的重点研究内容。另外,虽然 2D 材料家族的新成员 BP 具有非常优异的光电特性,但其环境稳定性是制约其实际应用的最大的不利因素之一,这也是 2D 材料领域的重要研究课题。在 2D 材料的非线性光学性能研究和应用方面,作为可饱和吸收体应用于激光脉冲产生和调制是目前最重要的研究方向之一。虽然这一领域取得了丰硕的成果,但同时也存在一些亟待解决的问题,这些问题包括如何提高 2D 材料(特别是 TMDCs、TI、BP)的抗激光损伤阈值以及应用过程中的环境稳定性,在光纤激光器应用中如何与光纤器件更为有效的集成等,这都是未来需要深入研究的课题。对于准 2D 非线性材料,非线性纳米晶的制备和相关的机理研究相对较为成熟,但目前关于这类材料的研究主要集中在可见和近红外波段,如何开发新波段(如紫外、中红外和太赫兹波段)的高非线性纳米晶材料体系和合成技术,以及相关的非线性光学机理是未来研究的重要方向。

参 考 文 献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [2] Li L K, Yu Y J, Ye G J, *et al.* Black phosphorus field-effect transistors[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(5): 372-377.
- [3] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene[J]. *Nature*, 2005, 438(7065): 197-200.
- [4] Meric I, Han M Y, Young A F, *et al.* Current saturation in zero-bandgap, topgated graphene field-effect transistors [J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(11): 654-659.
- [5] Freitag M, Low T, Xia F N, *et al.* Photoconductivity of biased graphene[J]. *Nature Photonics*, 2013, 7(1): 53-59.
- [6] Ju L, Geng B S, Horng J, *et al.* Graphene plasmonics for tunable terahertz metamaterials [J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(10): 630-634.
- [7] Grigorenko A N, Polini M, Novoselov K S. Graphene plasmonics[J]. *Nature Photonics*, 2012, 6(11): 749-758.
- [8] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, *et al.* Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(11): 699-712.
- [9] Tian H, Chin M L, Najmaei S, *et al.* Optoelectronic devices based on two-dimensional transition metal dichalcogenides[J]. *Nano Research*, 2016, 9(6): 1543-1560.
- [10] Pospischil A, Mueller T. Optoelectronic devices based on atomically thin transition metal dichalcogenides[J]. *Applied Science*, 2016, 6(3): 78.
- [11] Liu J X, Cao H, Jiang B, *et al.* Newborn 2D materials for flexible energy conversion and storage[J]. *Science China Materials*, 2016, 59(6): 459-474.
- [12] Mak K F, Shan J. Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides[J]. *Nature Photonics*, 2016, 10(4): 216-226.
- [13] Zhang Y, Chang T R, Zhou B, *et al.* Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in atomically thin epitaxial MoSe₂ [J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(2): 111-115.
- [14] Peng B, Ang P K, Loh K P. Two-dimensional dichalcogenides for light-harvesting applications [J]. *Nano Today*, 2015, 10(2): 128-137.
- [15] Cao T, Wang G, Han W P, *et al.* Valley-selective circular dichroism of monolayer molybdenum disulphide [J]. *Nature Communication*, 2012, 3: 887.
- [16] Wang H T, Yuan H T, Hong S S, *et al.* Physical and chemical tuning of two-dimensional transition metal

- dichalcogenides[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(9): 2664-2680.
- [17] Asahina H, Morita A. Band-structure and optical-properties of black phosphorus[J]. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1984, 17(11): 1839-1852.
- [18] Low T, Rodin A S, Carvalho A, *et al.* Tunable optical properties of multilayer black phosphorus thin films[J]. *Physical Review B*, 2014, 90(7): 075434.
- [19] Liang L B, Wang J, Lin W Z, *et al.* Electronic bandgap and edge reconstruction in phosphorene materials[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(11): 6400-6406.
- [20] Qiao J S, Kong X H, Hu Z X, *et al.* High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus[J]. *Nature Communication*, 2014, 5: 4475.
- [21] Buscema M, Groenendijk D J, Blanter S I, *et al.* Fast and broadband photoresponse of few-layer black phosphorus field-effect transistors[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(6): 3347-3352.
- [22] Youngblood N, Chen C, Koester S J, *et al.* Waveguide-integrated black phosphorus photodetector with high responsivity and low dark current[J]. *Nature Photonics*, 2015, 9(4): 247-252.
- [23] Yuan H T, Liu X G, Afshinmanesh F, *et al.* Polarization-sensitive broadband photodetector using a black phosphorus vertical p-n junction[J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(8): 707-713.
- [24] Rodin A S, Carvalho A, Castro Neto A H. Strain-induced gap modification in black phosphorus[J]. *Physical Review Letters*, 2014, 112(17): 176801.
- [25] Xia F N, Wang H, Jia Y C. Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics[J]. *Nature Communication*, 2014, 5: 4458.
- [26] Hui F, Pan C B, Shi Y Y, *et al.* On the use of two dimensional hexagonal boron nitride as dielectric[J]. *Microelectronic Engineering*, 2016, 163: 119-133.
- [27] Wang L F, Wu B, Chen J S, *et al.* Monolayer hexagonal boron nitride films with large domain size and clean interface for enhancing the mobility of graphene-based field-effect transistors[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(10): 1559-1564.
- [28] Song L, Ci L J, Lu H, *et al.* Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(8): 3209-3215.
- [29] Appelbaum I, Drew H D, Fuhrer M S. Proposal for a topological plasmon spin rectifier[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(2): 023103.
- [30] Wunderlich J, Park B G, Irvine A C, *et al.* Spin hall effect transistor[J]. *Science*, 2010, 330(6012): 1801-1804.
- [31] Hasan M Z, Kane C L. Colloquium: topological insulators[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2010, 82(4): 3045-3067.
- [32] Li P X, Zhang G J, Zhang H, *et al.* Q-switched mode-locked Nd:YVO₄ laser by topological insulator Bi₂Te₃ saturable absorber[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2014, 26(19): 1912-1915.
- [33] Sotor J, Sobon G, Macherzynski W, *et al.* Harmonically mode-locked Er-doped fiber laser based on a Sb₂Te₃ topological insulator saturable absorber[J]. *Laser Physics Letters*, 2014, 11(5): 055102.
- [34] Wong S L, Liu H F, Chi D Z. Recent progress in chemical vapor deposition growth of two-dimensional transition metal dichalcogenides[J]. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2016, 62(3): 9-28.
- [35] Yan K, Fu L, Peng H L, *et al.* Designed CVD growth of graphene via process engineering[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(10): 2263-2274.
- [36] Nicolosi V, Chhowalla M, Kanatzidis M G, *et al.* Liquid exfoliation of layered materials[J]. *Science*, 2013, 340(6139): 1420.
- [37] Han J H, Lee S, Cheon J. Synthesis and structural transformations of colloidal 2D layered metal chalcogenide nanocrystals[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(7): 2581-2591.
- [38] Li H, Lu G, Wang Y L, *et al.* Mechanical exfoliation and characterization of single- and few-layer nanosheets of WSe₂, TaS₂, and TaSe₂[J]. *Small*, 2013, 9(11): 1974-1981.
- [39] Castellanos-Gomez A, Vicarelli L, Prada E, *et al.* Isolation and characterization of few-layer black phosphorus[J]. *2D Materials*, 2014, 1(2): 025001.
- [40] Hong S S, Kundhikanjana W, Cha J J, *et al.* Ultrathin topological insulator Bi₂Se₃ nanoribbons exfoliated by atomic force microscopy[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(8): 3118-3122.
- [41] Li L H, Chen Y, Behan G, *et al.* Large-scale mechanical peeling of boron nitride nanosheets by low-energy ball milling[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(32): 11862-11866.
- [42] Dreyer D R, Park S, Bielawski C W, *et al.* The chemistry of graphene oxide[J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39

- (1): 228-240.
- [43] Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, *et al.* High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite [J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(9): 563-568.
- [44] Hughes J M, Aherne D, Coleman J N. Generalizing solubility parameter theory to apply to one- and two-dimensional solutes and to incorporate dipolar interactions[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127(6): 4483-4491.
- [45] Hernandez Y, Lotya M, Rickard D, *et al.* Measurement of multicomponent solubility parameters for graphene facilitates solvent discovery[J]. *Langmuir*, 2010, 26(5): 3208-3213.
- [46] O'Neill A, Khan U, Nirmalraj P N, *et al.* Graphene dispersion and exfoliation in low boiling point solvents[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(13): 5422-5428.
- [47] Bourlino A B, Georgakilas V, Zboril R, *et al.* Liquid-phase exfoliation of graphite towards solubilized graphenes[J]. *Small*, 2009, 5(16): 1841-1845.
- [48] Khan U, O'Neill A, Lotya M, *et al.* High-concentration solvent exfoliation of graphene[J]. *Small*, 2010, 6(7): 864-871.
- [49] Magda G Z, Peto J, Dobrik G, *et al.* Exfoliation of large-area transition metal chalcogenide single layers[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 14714.
- [50] Zheng J, Zhang H, Dong S H, *et al.* High yield exfoliation of two-dimensional chalcogenides using sodium naphthalenide[J]. *Nature Communication*, 2014, 5: 2995.
- [51] Cunningham G, Lotya M, Cucinotta C S, *et al.* Solvent exfoliation of transition metal dichalcogenides: dispersibility of exfoliated nanosheets varies only weakly between compounds[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(4): 3468-3480.
- [52] Smith R J, King P J, Lotya M, *et al.* Large-scale exfoliation of inorganic layered compounds in aqueous surfactant solutions[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(34): 3944-3948.
- [53] Hanlon D, Backes C, Doherty E, *et al.* Liquid exfoliation of solvent-stabilized few-layer black phosphorus for applications beyond electronics[J]. *Nature Communication*, 2015, 6: 8563.
- [54] Brent J R, Savjani N, Lewis E A, *et al.* Production of few-layer phosphorene by liquid exfoliation of black phosphorus [J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(87): 13338-13341.
- [55] Kang J, Wood J D, Wells S A, *et al.* Solvent exfoliation of electronic-grade, two-dimensional black phosphorus[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(4): 3596-3604.
- [56] Ren Long, Liu Yundan, Hao Guolin. Large-scale production of ultrathin topological insulator bismuth telluride nanosheets by a hydrothermal intercalation and exfoliation route[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(11): 4921-4926.
- [57] Warner J H, Rummeli M H, Bachmatiuk A, *et al.* Atomic resolution imaging and topography of boron nitride sheets produced by chemical exfoliation[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(3): 1299-1304.
- [58] Li X L, Hao X P, Zhao M W, *et al.* Exfoliation of hexagonal boron nitride by molten hydroxides[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(15): 2200-2204.
- [59] Lin Y, Williams T V, Connell J W. Soluble, exfoliated hexagonal boron nitride nanosheets [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(1): 277-283.
- [60] Jang J T, Jeong S, Seo J W, *et al.* Ultrathin zirconium disulfide nanodiscs [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(20): 7636-7639.
- [61] Seo J W, Jun Y W, Park S W, *et al.* Two-dimensional nanosheet crystals [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(46): 8828-8831.
- [62] Gao M R, Cao X, Gao Q, *et al.* Nitrogen-doped graphene supported CoSe₂ nanobelt composite catalyst for efficient water oxidation[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(4): 3970-3978.
- [63] Altavilla C, Sarno M, Ciambelli P. A novel wet chemistry approach for the synthesis of hybrid 2D free-floating single or multilayer nanosheets of MS₂@oleylamine (M=Mo, W) [J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(17): 3879-3885.
- [64] Jeong S, Yoo D, Jang J T, *et al.* Well-defined colloidal 2-D layered transition-metal chalcogenide nanocrystals via generalized synthetic protocols[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(44): 18233-18236.
- [65] Yoo D, Kim M, Jeong S, *et al.* Chemical synthetic strategy for single-layer transition-metal chalcogenides[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(42): 14670-14673.
- [66] Obraztsov A N. Chemical vapour deposition making graphene on a large scale[J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4(4): 212-213.
- [67] Kim K S, Zhao Y, Jang H, *et al.* Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes

- [J]. *Nature*, 2009, 457(7230): 706-710.
- [68] Niu T C, Zhou M, Zhang J L, *et al.* Growth intermediates for CVD graphene on Cu(111): carbon clusters and defective graphene[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(22): 8409-8414.
- [69] Tang S J, Wang H M, Wang H S, *et al.* Silane-catalysed fast growth of large single-crystalline graphene on hexagonal boron nitride[J]. *Nature Communication*, 2015, 6: 6499.
- [70] Shi Y M, Hamsen C, Jia X T, *et al.* Synthesis of few-layer hexagonal boron nitride thin film by chemical vapor deposition[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(10): 4134-4139.
- [71] Bae S, Kim H, Lee Y, *et al.* Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes[J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(8): 574-578.
- [72] Yu Q K, Jauregui L A, Wu W, *et al.* Control and characterization of individual grains and grain boundaries in graphene grown by chemical vapour deposition[J]. *Nature Materials*, 2011, 10(6): 443-449.
- [73] Liang T, He G, Huang G, *et al.* Graphene nucleation preferentially at oxygen-rich Cu sites rather than on pure Cu surface[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27: 6404-6410.
- [74] Hao Y, Wang L, Liu Y, *et al.* Oxygen-activated growth and bandgap tenability of large single-crystal bilayer graphene[J]. *Nature Nanotechnology*, 2016, 11: 426-431.
- [75] Liang T, Luan C, Chen H, *et al.* Exploring oxygen in graphene chemical vapor deposition synthesis[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(11): 3719-3735.
- [76] Zhang Y, Zhang Y F, Ji Q Q, *et al.* Controlled growth of high-quality monolayer WS₂ layers on sapphire and imaging its grain boundary[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(10): 8963-8971.
- [77] Shi Y M, Zhou W, Lu A Y, *et al.* Van der Waals epitaxy of MoS₂ layers using graphene as growth templates[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(6): 2784-2791.
- [78] Cong C X, Shang J Z, Wu X, *et al.* Synthesis and optical properties of large-area single-crystalline 2D semiconductor WS₂ monolayer from chemical vapor deposition[J]. *Advanced Optical Materials*, 2014, 2(2): 131-136.
- [79] Piper W W, Polich S J. Vapor-phase growth of single crystals of II-VI compounds[J]. *Journal of Applied Physics*, 1961, 32(7): 1278-1279.
- [80] Li H, Cao J, Zheng W S, *et al.* Controlled synthesis of topological insulator nanoplate arrays on mica[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(14): 6132-6135.
- [81] Sun Z H, Chang H X. Graphene and graphene-like two-dimensional materials in photodetection: mechanisms and methodology[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(5): 4133-4156.
- [82] Kong D S, Dang W H, Cha J J, *et al.* Few-layer nanoplates of Bi₂Se₃ and Bi₂Te₃ with highly tunable chemical potential[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(6): 2245-2250.
- [83] Kim K K, Hsu A, Jia X T, *et al.* Synthesis of monolayer hexagonal boron nitride on Cu foil using chemical vapor deposition[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(1): 161-166.
- [84] Sutter P, Lahiri J, Albrecht P, *et al.* Chemical vapor deposition and etching of high-quality monolayer hexagonal boron nitride films[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(9): 7303-7309.
- [85] Lee K H, Shin H J, Lee J, *et al.* Large-scale synthesis of high-quality hexagonal boron nitride nanosheets for large-area graphene electronics[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(2): 714-718.
- [86] Ohuchi F S, Parkinson B A, Ueno K, *et al.* Vanderwaals epitaxial-growth and characterization of MoSe₂ thin-films on SnS₂ [J]. *Journal of Applied Physics*, 1990, 68(5): 2168-2175.
- [87] Ueno K, Saiki K, Shimada T, *et al.* Epitaxial-growth of transition-metal dichalcogenides on cleaved faces of mica[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surface, and Films*, 1990, 8(1): 68-72.
- [88] Lin Y C, Chang C Y S, Ghosh R K, *et al.* Atomically thin heterostructures based on single-layer tungsten diselenide and graphene[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(12): 6936-6941.
- [89] Yang W, Chen G R, Shi Z W, *et al.* Epitaxial growth of single-domain graphene on hexagonal boron nitride[J]. *Nature Materials*, 2013, 12(9): 792-797.
- [90] Yan A M, Velasco J, Kahn S, *et al.* Direct growth of single- and few-layer MoS₂ on h-BN with preferred relative rotation angles[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(10): 6324-6331.
- [91] Azizi A, Eichfeld S, Geschwind G, *et al.* Freestanding van der Waals heterostructures of graphene and transition metal dichalcogenides[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(5): 4882-4890.
- [92] Liu X L, Balla I, Bergeron H, *et al.* Rotationally commensurate growth of MoS₂ on epitaxial graphene[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(1): 1067-1075.

- [93] Listed N. The rise and rise of graphene[J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(11): 755.
- [94] Neto A H C, Guinea F, Peres N M R, *et al.* The electronic properties of graphene[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2009, 81(1): 109-162.
- [95] Zhang Y B, Tan Y W, Stormer H L, *et al.* Experimental observation of the quantum hall effect and Berry's phase in graphene[J]. *Nature*, 2005, 438(7065): 201-204.
- [96] Rangel N L, Seminario J M. Vibronics and plasmonics based graphene sensors[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2010, 132(12): 03B611.
- [97] Banerjee S K, Register L F, Tutuc E, *et al.* Graphene for CMOS and beyond CMOS applications[J]. *Proceedings of the IEEE*, 2010, 98(12): 2032-2046.
- [98] Schwierz F. Graphene transistors[J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(7): 487-496.
- [99] Bonaccorso F, Sun Z, Hasan T, *et al.* Graphene photonics and optoelectronics[J]. *Nature Photonics*, 2010, 4(9): 611-622.
- [100] Qin Xinmao, Xie Zhuocheng, Xie Quan. Research progress on the modification of graphene [J]. *Electronic Components and Materials*, 2014, 33(3): 1-4.
覃信茂, 谢卓成, 谢 泉. 石墨烯改性研究进展[J]. *电子元件与材料*, 2014, 33(3): 1-4.
- [101] Zhang H J, Liu C X, Qi X L, *et al.* Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface[J]. *Nature Physics*, 2009, 5(6): 438-442.
- [102] Xu M S, Liang T, Shi M M, *et al.* Graphene-like two-dimensional materials[J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113(5): 3766-3798.
- [103] Eda G, Yamaguchi H, Voiry D, *et al.* Photoluminescence from chemically exfoliated MoS_2 [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(1): 526-526.
- [104] Liu L T, Kumar S B, Ouyang Y, *et al.* Performance limits of monolayer transition metal dichalcogenide transistors [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2011, 58(9): 3042-3047.
- [105] Chang K, Chen W. L-cysteine-assisted synthesis of layered MoS_2 /grapheme composites with excellent electrochemical performance for lithium ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(6): 4720-4728.
- [106] Xie J F, Zhang H, Li S, *et al.* Defect-rich MoS_2 ultrathin nanosheets with additional active edge sites for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(40): 5807-5813.
- [107] Koenig S P, Doganov R A, Schmidt H, *et al.* Electric field effect in ultrathin black phosphorus[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(10): 103106.
- [108] Liu H, Du Y C, Deng Y X, *et al.* Semiconducting black phosphorus: synthesis, transport properties and electronic applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(9): 2732-2743.
- [109] 周炳琨, 陈侗嵘. 激光原理[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000: 256-340.
- [110] Wang J, Hernandez Y, Lotya M, *et al.* Broadband nonlinear optical response of graphene dispersions[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(23): 2430-2435.
- [111] Bao Q L, Zhang H, Wang Y, *et al.* Atomic-layer graphene as a saturable absorber for ultrafast pulsed lasers[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(19): 3077-3083.
- [112] Yu H H, Chen X F, Zhang H J, *et al.* Large energy pulse generation modulated by graphene bpitaxially grown on silicon carbide[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(12): 7582-7586.
- [113] Zhang H, Tang D Y, Knize R J, *et al.* Graphene mode locked, wavelength-tunable, dissipative soliton fiber laser[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(11): 111112.
- [114] Ma J, Xie G Q, Lv P, *et al.* Graphene mode-locked femtosecond laser at 2 μm wavelength[J]. *Optics Letters*, 2012, 37(11): 2085-2087.
- [115] Obratsova E D, Tausenev A V. Graphene for laser applications [EB/OL]. [2017-02-13]. https://www.researchgate.net/publication/267783284_Graphene_for_laser_applications.
- [116] Zheng Z W, Zhao C J, Lu S B, *et al.* Microwave and optical saturable absorption in graphene[J]. *Optics Express*, 2012, 20(21): 23201-23214.
- [117] Hendry E, Hale P J, Moger J, *et al.* Coherent nonlinear optical response of graphene[J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105(9): 097401.
- [118] Krishna M B M, Kumar V P, Venkatramaiah N, *et al.* Nonlinear optical properties of covalently linked graphene-metal porphyrin composite materials[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(8): 081106.
- [119] Chen W, Wang G, Qin S Q, *et al.* The nonlinear optical properties of coupling and decoupling graphene layers[J].

- AIP Advances, 2013, 3(4): 042123.
- [120] Zhang Y, Liu, T, Meng B, *et al.* Broadband high photoresponse from pure monolayer graphene photodetector[J]. Natcommun, 2013, 4: 1811-1821.
- [121] Li X, Wu K, Sun Z, *et al.* Single-wall carbon nanotubes and graphene oxide-based saturable absorbers for low phase noise mode-locked fiber lasers[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 25266-25274.
- [122] Li X, Yu X, Sun Z, *et al.* High-power graphene mode-locked Tm/Ho co-doped fiber laser with evanescent field interaction[J]. Scientific Reports, 2015, 5: 16624-16631.
- [123] Li X, Tang Y, Yan Z, *et al.* Broadband saturable absorption of graphene oxide thin film and its application in pulsed fiber lasers[J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2014, 20(5): 1101107.
- [124] Bernard F Z H, Gorza S P. Towards mode-locked fiber laser using topological insulators[C]. Optical Society of America, 2012: Nlh 1A.5.
- [125] Zhao C J, Zou Y H, Chen Y. Wavelength-tunable picosecond soliton fiber laser with topological insulator: Bi₂Se₃ as a mode locker[J]. Optics Express, 2012, 20(25): 27888-27895.
- [126] Zhao C J, Zhang H, Qi X, *et al.* Ultra-short pulse generation by a topological insulator based saturable absorber[J]. Applied Physics Letters, 2012, 101: 211106.
- [127] Lu S B, Zhao C J, Zou Y H, *et al.* Third order nonlinear optical property of Bi₂Se₃ [J]. Optics Express, 2013, 21(2): 2072-2082.
- [128] Tang P H, Zhang X Q, Zhao C J, *et al.* Topological insulator: Bi₂Te₃ saturable absorber for the passive Q-switching operation of an in-band pumped 1645-nm Er:YAG ceramiclaser[J]. IEEE Photonics Journal, 2013, 5(2): 1500707.
- [129] Luo Z Q, Liu C, Huang Y Z, *et al.* Topological-insulator passively Q-switched double-clad fiber laser at 2 μm wavelength[J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2014, 20(5): 1-8.
- [130] Jung M, Lee J, Koo J, *et al.* A femtosecond pulse fiber laser at 1935 nm using a bulk-structured Bi₂Te₃ topological insulator[J]. Optics Express, 2014, 22(7): 7865-7874.
- [131] He X, Zhang H, Lin W, *et al.* PVP-assisted solvothermal synthesis of high-yielded Bi₂Te₃ hexagonal nanoplates: application in passively Q-switched fiber laser[J]. Scientific Reports, 2015, 5: 15868.
- [132] Zhang H, He X, Lin W, *et al.* Ultrafast saturable absorption in topological insulator Bi₂SeTe₂ nanosheets[J]. Optics Express, 2015, 23(10): 13376-13383.
- [133] Wang K P, Wang J, Fan J T, *et al.* Ultrafast saturable absorption of two-dimensional MoS₂ Nanosheets[J]. ACS Nano, 2013, 7(10): 9260-9267.
- [134] Zhang X Y, Zhang, S, F, Chang C X, *et al.* Facile fabrication of wafer-scale MoS₂ neat films with enhanced third-order nonlinear optical performance[J]. Nanoscale, 2015, 7(7): 2978-2986.
- [135] Wang K P, Feng Y Y, Chang C X, *et al.* Broadband ultrafast nonlinear absorption and nonlinear refraction of layered molybdenum dichalcogenide semiconductors[J]. Nanoscale, 2014, 6(18): 10530-10535.
- [136] Duan S S, Yang K, Wang Z H, *et al.* Fabrication of highly stretchable conductors based on 3D printed porous poly (dimethylsiloxane) and conductive carbon nanotubes/graphene Network[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2016, 8(3): 2187-2192.
- [137] Zhang H, Lu S B, Zheng J, *et al.* Molybdenum disulfide (MoS₂) as a broadband saturable absorber for ultra-fast photonics[J]. Optics Express, 2014, 22(6): 7249-7260.
- [138] Zhou K G, Zhao M, Chang M J, *et al.* Size-dependent nonlinear optical properties of atomically thin transition metal dichalcogenide nanosheets[J]. Small, 2015, 11(6): 694-701.
- [139] Ouyang Q Y, Yu H L, Zhang K, *et al.* Saturable absorption and the changeover from saturable absorption to reverse saturable absorption of MoS₂ nanoflake array films[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2014, 2(31): 6319-6325.
- [140] Mao D, Wang Y D, Ma C J, *et al.* WS₂ mode-locked ultrafast fiber laser[J]. Scientific Reports, 2015, 5: 7965.
- [141] Wei R F, Zhang H, Hu Z L, *et al.* Ultra-broadband nonlinear saturable absorption of high-yield MoS₂ nanosheets[J]. Nanotechnology, 2016, 27(30): 305203.
- [142] Wei R F, Zhang H, Tian X L, *et al.* MoS₂ nanoflowers as high performance saturable absorbers for an all-fiber passively Q-switched erbium-doped fiber laser[J]. Nanoscale, 2016, 8(14): 7704-7710.
- [143] Wei R F, Zhang H, He X, *et al.* Versatile preparation of ultrathin MoS₂ nanosheets with reverse saturable absorption response[J]. Optics Materials Express, 2015, 5(8): 1807-1814.
- [144] Lu S B, Miao L L, Guo Z N, *et al.* Broadband nonlinear optical response in multi-layer black phosphorus: an emerging infrared and mid-infrared optical material[J]. Optics Express, 2015, 23(9): 11183-11194.

- [145] Chen Y, Jiang G B, Chen S Q, *et al.* Mechanically exfoliated black phosphorus as a new saturable absorber for both Q-switching and mode-locking laser operation[J]. *Optics Express*, 2015, 23(10): 12823-12833.
- [146] Xu Y H, Wang Z T, Guo Z N, *et al.* Solvothermal synthesis and ultrafast photonics of black phosphorus quantum dots[J]. *Advanced Optical Materials*, 2016, 4(8): 1223-1229.
- [147] Sotor J, Sobon G, Kowalczyk M, *et al.* Ultrafast thulium-doped fiber laser mode locked with black phosphorus[J]. *Optics Letters*, 2015, 40(16): 3885-3888.
- [148] Zhang B T, Lou F, Zhao R W, *et al.* Exfoliated layers of black phosphorus as saturable absorber for ultrafast solid-state laser[J]. *Optics Letters*, 2015, 40(16): 3691-3694.
- [149] Qin Z P, Xie G Q, Zhang H, *et al.* Black phosphorus as saturable absorber for the Q-switched Er:ZBLAN fiber laser at 2.8 μm [J]. *Optics Express*, 2015, 23(19): 24713-24718.
- [150] Yu H, Zheng X, Yin K, *et al.* Nanosecond passively Q-switched thulium/holmium-doped fiber laser based on black phosphorus nanoplatelets[J]. *Optical Materials Express*, 2016, 6(2): 603-609.
- [151] 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.
- [152] Tan D Z, Yamada Y, Zhou S F, *et al.* Carbon nanodots with strong nonlinear optical response[J]. *Carbon*, 2014, 69: 638-640.
- [153] Gieseck R L, Mukhopadhyay S, Risko C, *et al.* Impact of the nature of the excited-state transition dipole moments on the third-order nonlinear optical response of polymethine dyes for all-optical switching applications [J]. *ACS Photonics*, 2014, 1(3): 261-269.
- [154] Maier S A. *Plasmonics: fundamental and applications*[M]. Berlin: Springer Science and Business Media, 2007.
- [155] Li Z Y, Li J F. Recent progress in engineering and application of surface plasmon resonance in metal nanostructures [J]. *Chinese Science Bull*, 2011, 56: 2631-2661.
李志远, 李家方. 金属纳米结构表面等离子体共振的调控和利用[J]. *科学通报*, 2011, 56(32): 2631-2661.
- [156] Ricard D, Roussignol P, Flytzanis C. Surface-mediated enhancement of optical-phase conjugation in metal colloids[J]. *Optics Letters*, 1985, 10(10): 511-513.
- [157] Tanahashi I, Manabe Y, Tohda T, *et al.* Optical nonlinearities of Au/SiO₂ composite thin films prepared by a sputtering method[J]. *Journal of Applied Physics*, 1996, 79(3): 1244-1249.
- [158] Liao H B, Xiao R F, Wang H, *et al.* Large third-order optical nonlinearity in Au:TiO₂ composite films measured on a femtosecond time scale[J]. *Applied Physics Letters*, 1998, 72(15): 1817-1819.
- [159] Ballesteros J M, Serna R, Solis J, *et al.* Pulsed laser deposition of Cu:Al₂O₃ nanocrystal thin films with high third-order optical susceptibility[J]. *Applied Physics Letters*, 1997, 71(17): 2445-2447.
- [160] Karthikeyan B, Anija M, Philip R. *In situ* synthesis and nonlinear optical properties of Au:Ag nanocomposite polymer films[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(5): 053104.
- [161] Porel S, Singh S, Harsha S S, *et al.* Nanoparticle-embedded polymer: *in situ* synthesis, free-standing films with highly monodisperse silver nanoparticles and optical limiting[J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(1): 9-12.
- [162] Yang G C, Chen Z H. Large optical nonlinearities in Ag-doped BaTiO₃ nanocomposite films[J]. *Acta Physical Sinica*, 2007, 56(2): 1182-1187.
杨光陈, 陈正豪. 掺 Ag 纳米颗粒的 BaTiO₃ 复合薄膜的非线性光学特性[J]. *物理学报*, 2007, 56(2): 1182-1187.
- [163] Wang K, Long H, Fu M, *et al.* Size-related third-order optical nonlinearities of Au nanoparticle arrays[J]. *Optics Express*, 2010, 18(13): 13874-13879.
- [164] Fan D F, Mou C B, Bai X K, *et al.* Passively Q-switched erbium-doped fiber laser using evanescent field interaction with gold-nanosphere based saturable absorber[J]. *Optics Express*, 2014, 22(15): 18537-18542.
- [165] Jiang T, Xu Y, Tian Q J, *et al.* Passively Q-switching induced by gold nanocrystals[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(15): 151122.
- [166] Slocik J M, Stone M O, Naik R R. Synthesis of gold nanoparticles using multifunctional peptides[J]. *Small*, 2005, 1(11): 1048-1052.
- [167] Yan Ya, Li Jinru, Yang Yun. Synthesis of spherical monodisperse gold nanoparticles[J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(5): 971-981.
严 亚, 李津如, 杨 云. 单分散球状纳米金颗粒的合成[J]. *化学进展*, 2009, 21(5): 971-981.
- [168] Brioude A, Jiang X C, Pileni M P. Optical properties of gold nanorods: DDA simulations supported by experiments [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(27): 13138-13142.

- [169] Wu H Y, Huang W L, Huang M H. Direct high-yield synthesis of high aspect ratio gold nanorods[J]. *Crystal Growth and Design*, 2007, 7(4): 831-835.
- [170] De Boni L, Wood E L, Toro C, *et al.* Optical saturable absorption in gold nanoparticles[J]. *Plasmonics*, 2008, 3(4): 171-176.
- [171] 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): 263103.
- [172] Olesiak-Banska J, Gordel M, Kolkowski R, *et al.* Third-order nonlinear optical properties of colloidal gold nanorods[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(25): 13731-13737.
- [173] Jiao Y, Sun X Q, Wang Z R, *et al.* Nonlinear optical properties and applications of noble metal nanoparticles and nanocomposites[J]. *Materials Reviews*, 2006, 20(Z1): 188-192.
焦 洋, 孙晓泉, 王志荣, 等. 贵金属纳米粒子及其复合物的非线性光学性能和应用研究进展[J]. *材料导报*, 2006, 20(Z1): 188-192.
- [174] 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.
- [175] Wang K, Long H, Fu M, *et al.* Intensity-dependent reversal of nonlinearity sign in a gold nanoparticle array[J]. *Optics Letters*, 2010, 35(10): 1560-1562.
- [176] Lamarre J M, Billard F, Kerboua C H, *et al.* Anisotropic nonlinear optical absorption of gold nanorods in a silica matrix[J]. *Optics Communications*, 2008, 281(2): 331-340.
- [177] Tao J, Lu Y H, Chen J X, *et al.* Polarization-dependent surface-enhanced Raman scattering via aligned gold nanorods in poly (vinyl alcohol) film[J]. *Plasmonics*, 2011, 6(4): 785-789.
- [178] 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.
- [179] 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.
- [180] Kang Z, Gao X J, Zhang L, *et al.* Passively mode-locked fiber lasers at 1039 and 1560 nm based on a common gold nanorod saturable absorber[J]. *Optical Materials Express*, 2015, 5(4): 794-801.
- [181] Koo J, Lee J, Shin W, *et al.* All-fiberized Q-switched pulse laser using a GNRs/PVA saturable absorber[J]. *Optical Materials Express*, 2015, 5(8): 1859-1867.
- [182] Wang X, 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.
- [183] Zhang H, Hu Z L, Ma Z J. Anisotropically enhanced nonlinear optical properties of ensembles of gold nanorods electrospun in polymer nanofiber film[J]. *ACS Applied Materials and Interface*, 2016, 8(3): 2048-2053.
- [184] Cao W, Song X M, Wang B, *et al.* Research progress in carbon nanotube[J]. *Materials Reviews*, 2007, 21(Special VIII): 77-82.
曹 伟, 宋雪梅, 王 波, 等. 碳纳米管的研究进展[J]. *材料导报*, 2007, 21(专辑 VIII): 77-82.
- [185] Yamashita S, Set S Y, Goh C S, *et al.* Ultrafast saturable absorbers based on carbon nanotubes and their applications to passively mode-locked fiber lasers[J]. *Electronics and Communications in Japan*, 2007, 90(2): 17-24.
- [186] Tausenev A V, Obraztsova E D, Lobach A S, *et al.* 177 fs erbium-doped fiber laser mode locked with a cellulose polymer film containing single-wall carbon nanotubes[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(17): 171113.
- [187] Mou C B, Rozhin A G, Arif R, *et al.* Polarization insensitive in-fiber mode-locker based on carbon nanotube with N-methyl-2-pyrrolidone solvent filled fiber microchamber[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(10): 101110.
- [188] Bindra K S, Oak S M, Rustagi K C. Degenerate four-wave mixing in semiconductor-doped glasses below the absorption edge[J]. *Phys Rev B*, 1999, 59(4): 2968-2974.
- [189] Prasanth R, Haverkort J E M, Deepthy A, *et al.* All-optical switching due to state filling in quantum dots[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84(20): 4059-4061.
- [190] Arnold C, Loo V, Lemaitre A, *et al.* Optical bistability in a quantum dots/micropillar device with a quality factor exceeding 200 000[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(11): 111111.
- [191] Xing G C, Ji W, Zheng Y G, *et al.* Two- and three-photon absorption of semiconductor quantum dots in the vicinity of half of lowest exciton energy[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(24): 241114.
- [192] Papagiannouli I, Maratou E, Koutselas I, *et al.* Synthesis and characterization of the nonlinear optical properties of novel hybrid organic-inorganic semiconductor lead iodide quantum wells and dots[J]. *The Journal of Physical Chemistry*

- C, 2014, 118(5): 2766-2775.
- [193] Du K, Zhang J H, Wang F, *et al.* Progress in preparation and nonlinear optical properties of II-VI semiconductor quantum dots[J]. Materials Review, 2013, 27(17): 38-42.
杜 凯, 张金花, 王 峰, 等. II-VI族量子点的制备和非线性性质研究进展[J].材料导报, 2013, 27(17): 38-42.
- [194] Guo Q B, Ji M X, Yao Y H, *et al.* Cu-Sn-S plasmonic semiconductor nanocrystals for ultrafast photonics[J]. Nanoscale, 2016, 8(43): 18277-18281.
- [195] 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.