

# 二维非线性光学材料与器件研究进展

王 俊<sup>1</sup>, 张晓艳<sup>1</sup>, 张赛锋<sup>1</sup>, 赵培均<sup>2</sup>, 张 龙<sup>1</sup>

<sup>1</sup>中国科学院上海光学精密机械研究所中科院强激光材料重点实验室, 上海 201800;

<sup>2</sup>西北大学化学与材料科学学院, 陕西 西安 710127

**摘要** 得益于独特的二维量子限制效应以及层与层之间耦合微扰的消除, 石墨烯、过渡金属硫化物  $\text{MX}_2$  ( $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}, \text{Ti}, \text{Nb}$  等;  $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$  等)、黑磷等二维层状半导体材料与其体材料相比, 在电子学、光子学等性能上都有本质的提高。以中国科学院上海光学精密机械研究所近几年的相关研究成果为主要对象, 结合国内外研究进展, 重点介绍了二维材料的制备方法、物理性质和超快非线性光学性能以及相关器件的研究进展, 并对其前景进行了展望。

**关键词** 材料; 非线性光学; 纳米结构; 过渡金属硫化物; 黑磷; 饱和吸收效应

中图分类号 O436

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201744.0703004

## Research Progress of Two-Dimensional Nonlinear Optical Materials and Devices

Wang Jun<sup>1</sup>, Zhang Xiaoyan<sup>1</sup>, Zhang Saifeng<sup>1</sup>, Zhao Peijun<sup>2</sup>, Zhang Long<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Key Laboratory of Materials for High-Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

<sup>2</sup>College of Chemistry and Materials, Northwestern University, Xi'an, Shaanxi 710127, China

**Abstract** Thanks to the unique two dimensional quantum confinement effect and elimination of coupling perturbation between layers in two-dimensional (2D) materials, graphene, transition metal chalcogenides (TMDs)  $\text{MX}_2$  ( $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}, \text{Ti}, \text{Nb}$ , et al.;  $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ , et al.) and black phosphorous (BP) exhibit unique performances in electronics and photonics (compared to their bulk materials). This review mainly introduces the research progress on 2D materials including synthesis, physical properties, and ultrafast nonlinear optical performance and the devices based on the research results in Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, and the prospect also is discussed.

**Key words** materials; nonlinear optics; nanostructure; transition metal chalcogenide; black phosphorous; saturable absorption effect

**OCIS codes** 160.4670; 190.4400; 190.7110; 140.7090

## 1 引言

近年来, 石墨烯以其独特的二维层状结构带动了诸如过渡金属硫化物和黑磷(BP)等二维层状材料在电子学、光子学及光电领域的研究热潮。过渡金属硫化物是由 IV~VI 副族过渡金属元素(如 Mo、W、Ti、Nb 等)和硫族元素(S、Se、Te 等)构成的化合物, 如  $\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoSe}_2$ 、 $\text{MoTe}_2$ 、 $\text{WS}_2$ 、 $\text{WSe}_2$  等, 是一类拥有独特层状纳米结构的二维半导体材料。该类层状半导体材料的单分子层内由强的共价键相互连接, 而层间则由较弱的范德瓦耳斯力连接, 因而可以较容易地制成二维单、寡分子层半导体<sup>[1-10]</sup>。BP 具有单寡层直接带隙的特点(0.3~1.7 eV), 其高的迁移率和合适的带隙使其可以与过渡金属硫化物形成互补<sup>[11-18]</sup>。与体材料相比, 二维半导体材料在电子学、光子学等性能上都有本质的提高, 这得益于其独特的二维量子限制效应以及层与层间耦合微扰的消除。研究表明, 二维层状半导体材料的光电子学等性质会随着材料层数的减少而发生显

收稿日期: 2017-03-17; 收到修改稿日期: 2017-04-19

基金项目: 国家自然科学基金(61522510, 61675217)、上海市优秀学术带头人计划(17XD1403900)、中国科学院先导专项(XDB16030700)、中科院前沿重点研究项目(QYZDB-SSW-JSC041)

作者简介: 王 俊(1979—), 男, 博士, 研究员, 主要从事纳米非线性光学方面的研究。E-mail: jwang@siom.ac.cn

著变化<sup>[1-2]</sup>。以自然界储量丰富的 MoS<sub>2</sub> (即辉钼) 为例, 其体材料是一种禁带宽度为 1.29 eV 的间接带隙半导体, 而单层 MoS<sub>2</sub> 的禁带宽度则可达 1.90 eV。更重要的是, 间接带隙半导体变为单层直接带隙半导体后, 大大提升了材料的应用价值。最新研究成果<sup>[19]</sup> 表明, 单层 MoS<sub>2</sub> 的光致发光量子效率比其体材料提高了 2~4 个数量级。在光电子学性质方面, 单层 MoS<sub>2</sub> 的优势更加明显, 比如它的载流子迁移率可达 200 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup><sup>[20]</sup>, 突破了体材料 MoS<sub>2</sub> 作为光电子材料应用的瓶颈。MoSe<sub>2</sub>、WS<sub>2</sub>、WSe<sub>2</sub> 等过渡金属硫化物具有类似的二维层状结构, 以及由间接带隙到直接带隙的转变<sup>[19,21]</sup>。MoX<sub>2</sub> (X=S、Se、Te) 单层结构的直接带隙为 1.2~1.9 eV, 对应器件的工作波段覆盖可见光区和近红外光区。WX<sub>2</sub> (X=S、Se、Te) 具有类似的特征, 其优势可以概括为以下几个方面: 1) 材料体系种类丰富; 2) 具有较大的本征直接带隙和可调带隙; 3) 反演对称性破缺; 4) 非常强的自旋-轨道耦合; 5) 适合于高功率和高温下应用。

近年来, 关于二维纳米材料的制备、应用以及物理性质、光电子学性质等方面的研究很多。以其中备受关注的 MoS<sub>2</sub> 为例, 2010 年 4 月, Matte 等<sup>[22]</sup> 采用插层法等 3 种不同的化学方法制备了层状 MoS<sub>2</sub> 和 WS<sub>2</sub> 纳米片。2011 年, Coleman 等<sup>[23]</sup> 报道了大批量、低成本制备分散层状材料的液相剥离技术, 这项技术使用常规的有机溶剂<sup>[23]</sup> 或表面活性剂<sup>[24]</sup> 成功制备出了数十种高品质的金属、半导体和绝缘体二维纳米片。在电子学应用研究方面, 2011 年 3 月, 瑞士洛桑联邦理工学院的研究者制造出了第 1 个 MoS<sub>2</sub> 单分子层场效应管, 与传统的硅场效应管相比, MoS<sub>2</sub> 单分子层场效应管的体积更小, 能耗更低<sup>[20]</sup>。5 个月后, 爱尔兰的研究小组也报道了采用液相剥离技术制备了性能优异的 MoS<sub>2</sub> 单分子层及薄膜场效应管<sup>[25]</sup>。2012 年, 新加坡南洋理工大学的研究小组制备了一种基于微机械力剥离 MoS<sub>2</sub> 单分子层的光电晶体管, 并发现这种晶体管比石墨烯晶体管具有更高的光学响应度<sup>[26]</sup>。在光子学性质研究方面, 2010 年, 美国加州大学伯克利分校以及哥伦比亚大学某研究小组分别报道了微机械力剥离 MoS<sub>2</sub> 单分子层在红色可见光波段具有优异的光致发光性能<sup>[19,21]</sup>。随后, 英国伦敦帝国学院的 Eda 等<sup>[27]</sup> 也报道了化学剥离 MoS<sub>2</sub> 二维纳米片的光致发光性质。2012 年 6 月, 北京大学、美国哥伦比亚大学和香港大学同时报道了单层 MoS<sub>2</sub> 对圆偏振光的谷偏振选择性<sup>[28-30]</sup>, 这是 MoS<sub>2</sub> 体系相对于石墨烯而言由于反演对称性破缺及强自旋-轨道相互作用而特有的性质。2013—2014 年, MoS<sub>2</sub> 等二维半导体的瞬态吸收<sup>[31]</sup>、非线性吸收<sup>[32]</sup>、二次谐波<sup>[33]</sup>、三次谐波<sup>[34]</sup> 产生等非线性光子学性质被陆续报道, 这些研究成果充分表明二维半导体材料在光电子学应用方面蕴含着特别的优势和巨大的潜力<sup>[10]</sup>。

综上所述, 二维材料特殊的结构和量子限制效应赋予了其独特的光电子学性能, 如易剪裁的二维结构和易于器件化, 这使得二维材料较半导体饱和吸收镜 (SESAM) 及碳纳米管在光调制器件、激光整形等领域具有更广阔的应用前景。

## 2 二维材料的制备

二维层状材料的合成技术主要分为: 剥离技术、激光减薄技术和化学合成技术<sup>[3-5]</sup>。

### 2.1 剥离技术

剥离技术是目前制备二维层状半导体材料的最简单的方法, 该技术的实现主要是基于层状材料的特殊结构, 即层间为较弱的范德瓦耳斯力, 层内为较强的共价键作用。根据剥离体系的不同, 剥离技术可分为微机械剥离技术和液相剥离技术。微机械剥离技术一般是用特殊的胶带直接将块体材料剥离成薄层纳米片。受石墨烯微机械剥离制备方法的启发<sup>[1,35]</sup>, Radisavljevic 等<sup>[20]</sup> 通过微机械剥离技术从体材料中成功获得了 MoS<sub>2</sub> 二维半导体单分子层, 如图 1(a) 和 (b) 所示。Liu 等<sup>[36-37]</sup> 采用微机械剥离技术从体材料中成功获得了 BP 二维半导体单分子层, 其原子力显微照片和荧光特性如图 1(c) 和 (d) 所示。尽管微机械剥离方法可以得到高品质的单分子层二维纳米材料, 但该制备方法效率低, 重复性差, 不易控制, 难以实现二维半导体材料的大面积和规模化制备, 因此主要适用于基础研究领域。

之后发展起来了液相剥离技术, 该技术具有简单、产率高、容易进行后续加工处理等优点。该技术可以分为锂插层剥离<sup>[38-40]</sup> 和溶剂 (或表面活性剂) 剥离<sup>[23,41-43]</sup> 两种。但由于锂易与 BP 反应生成 Li<sub>3</sub>P<sup>[44]</sup>, 因此锂插层剥离法不适用于黑磷的制备。早在 1975 年, Dines<sup>[38]</sup> 就提出通过金属锂离子插层法来获得层状结构,

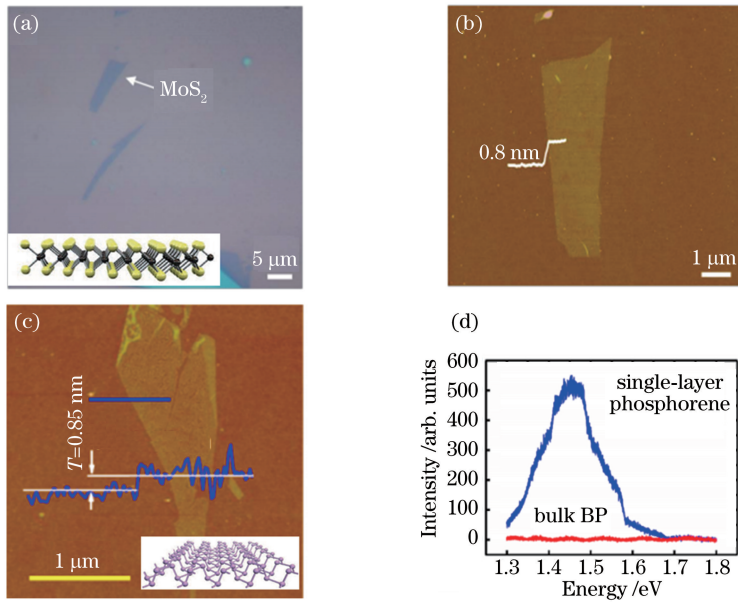


图 1 (a)微机械剥离法制备单层 MoS<sub>2</sub> 的光学照片及(b)原子力显微照片<sup>[20]</sup>,插图为单层 MoS<sub>2</sub> 的结构;

(c)微机械剥离法制备单层 BP 纳米片的原子力显微照片及(d)其荧光特性<sup>[36]</sup>,插图为 BP 的结构

Fig. 1 (a) Optical image and (b) atomic force microscopy image of single layer MoS<sub>2</sub> prepared by micromechanical cleavage method<sup>[20]</sup>, the inset is the structure of single layer MoS<sub>2</sub>; (c) atomic force microscopy image and

(d) photoluminescence of single layer BP nanosheet prepared by micromechanical cleavage method<sup>[36]</sup>, the inset is the structure of BP

该方法将层状结构原料粉末和金属有机锂试剂混合,使锂离子进入到原料的层与层之间,进而与水发生剧烈反应,生成氢气,从而使单层二维纳米片从大块晶体上迅速剥离。1986年,Joensen等<sup>[45]</sup>通过锂离子插层剥离方法制备出了MoS<sub>2</sub>片状结构。2010年,Matte等<sup>[39]</sup>采用丁基锂插层水浴超声剥离方法得到了层状二维半导体纳米片。该技术可以大量制备尺寸达亚微米级别的层状材料,并已经在MoS<sub>2</sub>、WS<sub>2</sub>、MoSe<sub>2</sub>、SnS<sub>2</sub>等二维半导体中获得了应用,但是这种方法的制备时间长,可控性差,制得的二维片层在结构和电学性能上容易发生改变,在后期的性能研究方面具有很大的局限性。

为了增加剥离技术的可控性,研究人员仿照碳纳米管和石墨烯的分散技术,在液相环境中通过超声处理制得了二维半导体纳米片,采用的溶剂一般为有机试剂、表面活性剂水溶液及高分子聚合物等。2011年,Coleman等<sup>[23]</sup>报道了采用液相剥离法批量制备二维MoS<sub>2</sub>、WS<sub>2</sub>等层状纳米片的方法,该方法利用有机溶剂甲基吡咯烷酮、表面活性剂胆酸钠等在超声辅助下剥离体相MoS<sub>2</sub>、WS<sub>2</sub>等制备二维纳米材料。2015年,Hanlon等<sup>[14]</sup>利用液相剥离法在有机溶剂甲基吡咯烷酮中剥离体相BP成功得到了BP纳米片的悬浮液,如图2所示。该方法操作简单,成本低,制备的悬浮液易与聚合物复合成膜,也可以通过真空抽滤再组装技术成膜<sup>[46]</sup>。

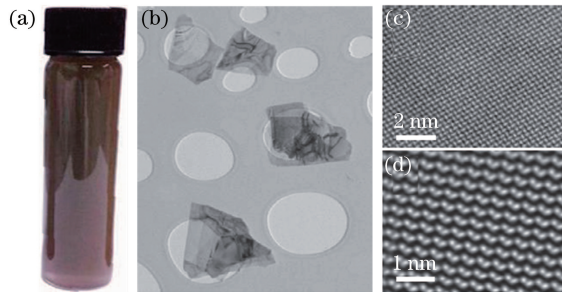


图 2 液相剥离法得到的 BP 纳米片。(a)悬浮液;(b)低分辨率透射电镜照片;

(c)扫描透射电镜明场像;(d)扫描透射电镜暗场像<sup>[14]</sup>

Fig. 2 BP nanosheet prepared by liquid cleavage method. (a) Suspension; (b) low-resolution transmission electron microscopy image of BP nanosheets; (c) bright-field scanning transmission electron microscopy (STEM) image; (d) dark field STEM image<sup>[14]</sup>

## 2.2 激光减薄技术

由激光科学发展起来的超快飞秒激光技术是近 20 年间最强有力的研究工具之一。目前,飞秒激光微纳制备技术已成为微纳制造领域的研究热点,它在表面微纳结构制备、微纳光学与微纳光子学、微-纳流体、微电子、微机械系统和生物医学等领域的应用已获得广泛的关注与深入研究,并体现了其在构筑复杂集成功能器件以及实现柔性曲面微纳制备等方面不可替代的优势。这项技术的发展对促进微纳光子器件向集成化、柔性化、规模化方向发展具有重要意义,并且是当前国际上微纳领域中的研究热点<sup>[47-49]</sup>。

激光减薄是一种方法简单、过程可控的制备二维纳米材料的激光辅助技术,其原理是利用高能量激光对寡层石墨烯、MoS<sub>2</sub> 等二维材料进行热烧蚀处理,去除顶层样品,逐渐得到更薄的样品。2011 年,Han 等<sup>[50]</sup>采用激光减薄的方法对机械剥离的石墨烯纳米片进行精控加工得到了单层石墨烯,且其性能可以与机械剥离的单层石墨烯相媲美。利用类似的原理,Castellanos-Gomez 等<sup>[51]</sup>于 2012 年首次采用激光减薄法获得了形状可控的单层 MoS<sub>2</sub> 纳米片,其谱图如图 3 所示,该单层 MoS<sub>2</sub> 纳米片的光电学性能与机械剥离所得的单层 MoS<sub>2</sub> 相当。然而,现有的连续激光束热熔式处理技术的效率、精度和极限分辨率均不高,无法达到快速、批量加工及高分辨率的要求。采用超快光场的多光子电离和隧穿电离效应对二维纳米材料表面进行处理,将大大提高二维半导体减薄的效率和速度,大大提升加工尺度的极限<sup>[47]</sup>。

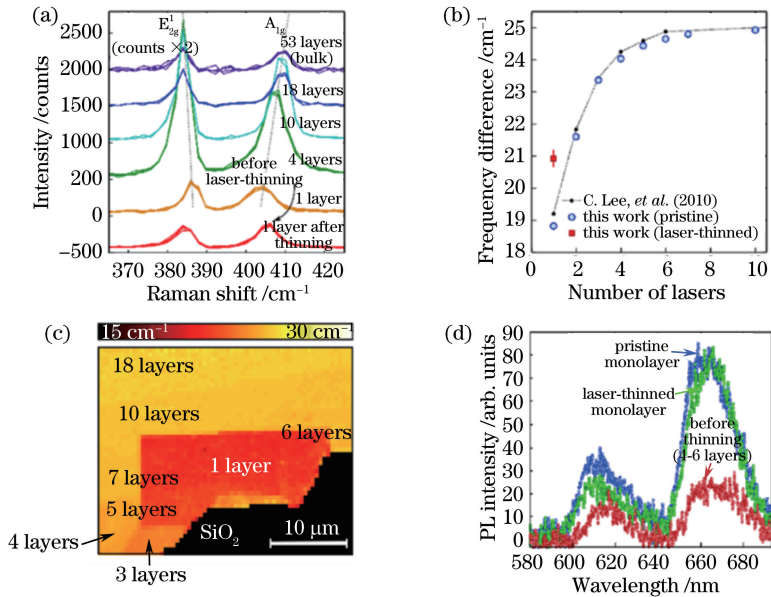


图 3 激光减薄技术制备单层 MoS<sub>2</sub> 的相关谱图<sup>[51]</sup>。(a)拉曼光谱;(b)拉曼特征峰 E<sub>2g</sub><sup>1</sup>和 A<sub>1g</sub>位移差随层数的变化;

(c)拉曼特征峰 E<sub>2g</sub><sup>1</sup>和 A<sub>1g</sub>位移差的空间 mapping 谱;(d)不同层数 MoS<sub>2</sub> 的荧光谱

Fig. 3 Spectra of single layer MoS<sub>2</sub> prepared by laser-thinning technology<sup>[51]</sup>. (a) Raman spectra; (b) change of frequency difference between the two characteristic peaks E<sub>2g</sub><sup>1</sup> and A<sub>1g</sub> with number of layers; (c) spatial mapping for frequency difference between the two characteristic peaks E<sub>2g</sub><sup>1</sup> and A<sub>1g</sub>; (d) photoluminescence of MoS<sub>2</sub> with different layers

## 2.3 化学合成技术

化学合成技术也能够得到层状半导体纳米材料。2001 年,Peng 等<sup>[52-53]</sup>通过水热合成技术,在水热反应釜中,于高温、高压条件下成功制备出了二维 MoS<sub>2</sub> 和 MoSe<sub>2</sub> 片状结构。2010 年,Matte 等<sup>[39,54]</sup>以钼酸盐、钨酸盐等为前驱体,在水热条件下分别制得了二维 MoS<sub>2</sub>、WS<sub>2</sub> 纳米片。2016 年,Xu 等<sup>[18]</sup>利用溶剂热法合成了 BP 量子点。液相化学合成技术虽然也可以得到高质量的二维半导体层状结构样品,但是层的厚度无法控制,且很难得到单层样品。

近几年发展起来的制备二维半导体材料的化学气相沉积(CVD)法,具有简单易行、二维半导体质量高、可实现大面积生长,以及较易于转移到各种基底上等优点,因此该方法被广泛用于制备各种二维半导体薄膜,目前已逐渐成为批量制备高质量二维半导体的主要方法。2012 年,Liu 等<sup>[55]</sup>以硫代钼酸铵和硫蒸气作为前驱体,在高温、稀有气体环境下,通过两步退火法在蓝宝石和硅片基底上得到了较大面积的 MoS<sub>2</sub> 二维

半导体。同年,Zhan 等<sup>[56]</sup>报道了利用气相生长的方法,通过硫化蓝宝石基底表面的钼原子层得到了寡层 MoS<sub>2</sub>。但是,上述两种方法制备的 MoS<sub>2</sub> 的质量与微机械剥离法制备的 MoS<sub>2</sub> 仍有一定差距。为了得到较高质量的单层 MoS<sub>2</sub>,Lee 等<sup>[57]</sup>以 MoO<sub>3</sub> 粉和硫粉作为前驱体,对生长衬底进行植入种子处理,通过 CVD 法在 SiO<sub>2</sub>/Si 基底上得到了较高质量的 MoS<sub>2</sub> 单晶和单层 MoS<sub>2</sub>。然而,这些采用 CVD 法制备二维半导体材料的方法还不能实现材料的可控生长,其制备工艺相对复杂,生长环境和条件要求苛刻,制备成本较高,在实际制备过程中也存在较大限制。

目前,二维半导体的结构还无法根据后期性能研究和实际应用的需求进行可控合成和结构裁剪,这在一定程度上阻碍了该体系的进一步发展。

### 3 二维半导体物性的研究进展

在石墨烯光电性质研究的带动下,基于二维层状半导体的光电应用研究发展迅速。二维半导体场效应管<sup>[20]</sup>、光电晶体管<sup>[26]</sup>、光伏器件<sup>[58]</sup>、光探测器<sup>[59]</sup>、传感器<sup>[60]</sup>、发光器件<sup>[61]</sup>等原型器件都已通过实验验证了它们的有效性,甚至有可能开发基于过渡金属硫化物的自旋电子器件<sup>[62]</sup>和谷电子器件<sup>[63]</sup>。在器件应用探究的同时,受材料本征能带结构和载流子行为的影响,发光已成为研究二维半导体材料光学性质的一个热点,不同层数的材料的发光性质已经有许多报道,对发光量子效率和峰位特点等的分析已经表明了电致/光致发光均来自直接带隙激子的贡献<sup>[64]</sup>。然而受构型的影响,二维层状材料的光电性质敏感地依赖于其表面状态(如层数、缺陷密度、吸附物)以及温度、应力等环境参数。例如,MoS<sub>2</sub> 场效应管在环境氧气和水分的作下,导通电流可降低 2 个数量级<sup>[65]</sup>;石墨烯的载流子迁移率明显受到(0001)SiO<sub>2</sub> 界面残余分子和外加电场的影响。2011 年,Korn 等<sup>[66]</sup>首次研究了变温条件下单层 MoS<sub>2</sub> 光生载流子的动力学特性(时间分辨发光谱),并观察到了发光和弛豫随温度变化而展现出的不同趋势。

载流子的弛豫和复合动力学性质是决定光电器件性能(如开关速率、响应时间等)的最重要因素。例如,载流子迁移率的大小、弛豫速率、开态/关态比、扩散速率等直接决定了光电子器件的光电响应时间和开关特性。Wang 等<sup>[67]</sup>研究了双层 MoS<sub>2</sub> 的超快时间和空间分辨载流子动力学,然而受限于高质量单层样品制备的难度,他们的研究并没有涉及单层 MoS<sub>2</sub> 的载流子动力学行为。2014 年,Lagarde 等<sup>[68]</sup>报道了单层 MoS<sub>2</sub> 中的载流子和偏振动力学,他们根据时间分辨荧光实验推断出偏振和辐射动力学过程在 4 ~ 300 K 温度下都不发生改变。2015 年,意大利的 Conte 等<sup>[69]</sup>利用非平衡光学技术测量了单层 MoS<sub>2</sub> 的谷电子超快弛豫动力学,他们得到了 77 K 下超快弛豫双指数模型的 2 个特征时间:200 fs 和 5 ps,能够与包含谷间电子-空穴库伦交换作用的模型很好地吻合。国外有人利用抽运探测和太赫兹探测等手段研究了单层和寡层 MoS<sub>2</sub> 激发态载流子的超快过程<sup>[70-71]</sup>。2016 年,法国的 Robert 等<sup>[72]</sup>利用时间分辨荧光光谱方法系统地研究了单层 MoS<sub>2</sub> 和 WSe<sub>2</sub> 由非热激子分布向热激子分布转变的动力学特性。

## 4 二维半导体超快非线性材料的光学现象及机理

### 4.1 石墨烯

2009 年,本课题组采用液相剥离技术制备出了无氧化、无晶格缺陷的石墨烯纳米片悬浮液,石墨烯纳米片的形貌如图 4(a)所示,并在该悬浮液中首次观察到了石墨烯在可见和近红外纳秒脉冲激光作用下的宽带非线性光学响应,如图 4(b)和(c)所示,还发现了该非线性光学响应起源于体系中溶剂气泡的非线性散射;通过建立理论模型,解释了散射子半径与溶剂热动力学性质之间的依赖关系<sup>[73]</sup>。接着,采用如图 4(d)所示的带有加压装置的 Z 扫描测试光路,研究了压力对石墨烯悬浮液体系光限幅性能的影响,发现石墨烯的光限幅性能可通过控制压力得以数量级的提升<sup>[74]</sup>,如图 4(e)和(f)所示。2015 年,本课题组研究了石墨烯聚合物在不同时间尺度(飞秒到纳秒)和光谱范围(可见光到近红外波段)的非线性吸收性能,结果发现,在相同的条件下,与飞秒脉冲相比,石墨烯聚合物对纳秒脉冲具有更优异的饱和调制;在飞秒脉冲作用下,该石墨烯聚合物饱和吸收体在近红外波段具有更出色的饱和吸收性能(与可见光波段相比)。通过对石墨烯进行慢饱和及快饱和吸收模拟,计算出了其基态和激发态的吸收截面,数量级约为  $10^{-17} \text{ cm}^2$ <sup>[75]</sup>。此外,还系统研究了聚

合物膜、沉积抽滤膜和悬浮液的非红外饱和吸收性能;结果表明,在石墨烯有效浓度一致的情况下,聚合物膜具有最佳的饱和响应和最低的饱和强度,而抽滤膜具有最大的饱和吸收系数和品质因子<sup>[76]</sup>。

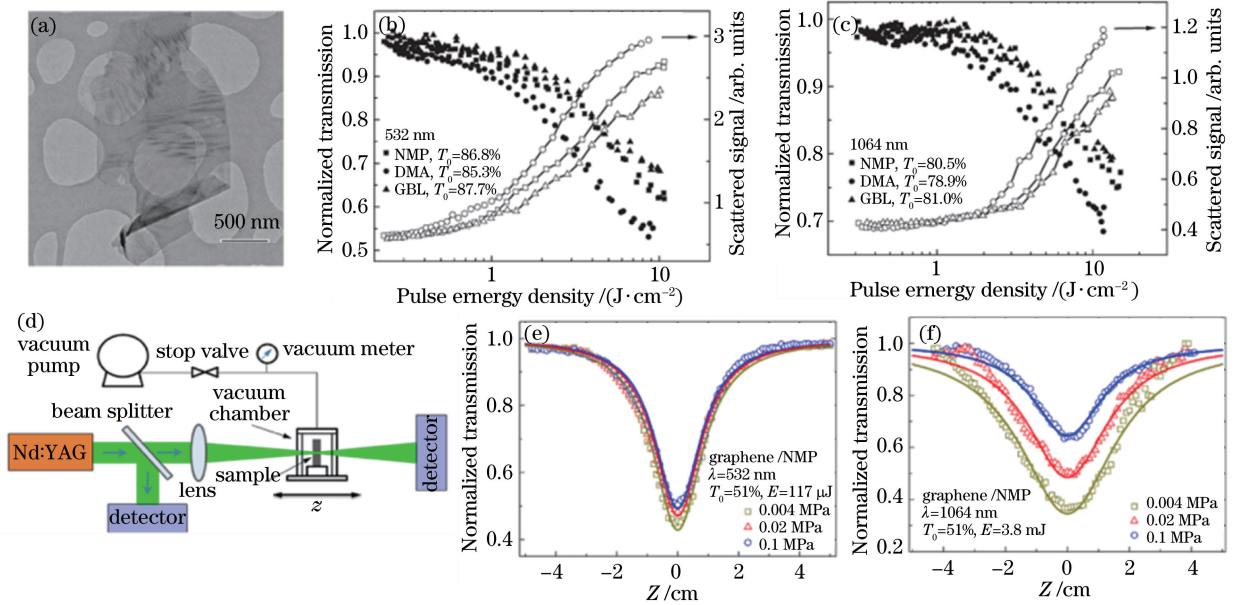


图 4 (a) 石墨烯纳米片的透射电镜照片; (b)(c) 石墨烯悬浮液分别在 532 nm 和 1064 nm 纳秒激光下的非线性行为<sup>[73]</sup>; (d) 带有加压装置的 Z 扫描测试装置; (e)(f) 不同压力下石墨烯纳米片悬浮液分别在 532 nm 和 1064 nm 纳秒激光下的非线性响应<sup>[74]</sup>

Fig. 4 (a) Transmission electron microscopy image of graphene nanosheet; (b)(c) nonlinear behavior of graphene suspension under irradiation of nanosecond laser with wavelength of 532 nm and 1064 nm, respectively<sup>[73]</sup>; (d) Z-scan set up with a vacuum chamber; (e)(f) nonlinear response of graphene suspension under irradiation of nanosecond laser with wavelength of 532 nm and 1064 nm under different pressures, respectively<sup>[74]</sup>

#### 4.2 过渡金属硫化物

石墨烯的研究热潮带动了其他二维材料的研究。2013 年,本课题组采用液相剥离技术成功制备出了 MoS<sub>2</sub> 纳米片悬浮液,并采用 Z 扫描技术研究了其在近红外飞秒激光脉冲下的非线性行为。研究发现,该半导体分子层对近红外飞秒激光脉冲表现出了优异的非线性吸收饱和特性;通过模拟计算出了 MoS<sub>2</sub> 的三阶非线性极化率、饱和强度、载流子吸收截面、弛豫时间等一系列重要的光子学参数<sup>[32]</sup>,如图 5(a) 所示。后续研究发现,过渡金属硫化物 MoS<sub>2</sub> 的非线性吸收效应具有强烈的层数依赖性<sup>[77]</sup>,并在 CVD 法及硫化法制备的 MoS<sub>2</sub> 中进一步证实了该结论<sup>[78-79]</sup>;在亚带隙-近红外飞秒激光脉冲作用下,CVD 法制备的单层 MoS<sub>2</sub> 表现出了双光子吸收效应,双光子吸收系数为  $(7.62 \pm 0.15) \times 10^3 \text{ cm} \cdot \text{GW}^{-1}$ ,高出传统半导体 3 个数量级;多层 MoS<sub>2</sub> 表现为饱和吸收效应,如图 5(b) 和 (c) 所示。采用真空抽滤再组沉积技术和溶剂热技术制备了晶圆级的 MoS<sub>2</sub> 纳米薄膜,并在该薄膜中观察到了 MoS<sub>2</sub> 优异的饱和吸收性能<sup>[46,80]</sup>。

#### 4.3 黑磷

与零带隙石墨烯和间接带隙半导体过渡金属硫化物不同,黑磷为直接带隙半导体,带隙可从体材的 0.3 eV 转变为单层的 1.7 eV<sup>[12,81]</sup>。鉴于黑磷独特的结构,本课题组也在这方面开展了一些研究工作。利用 Z 扫描技术,研究了图 6(a) 所示黑磷悬浮液分别在 515 nm 和 1030 nm 飞秒激光脉冲作用下饱和吸收性能的尺寸依赖效应,发现其饱和吸收幅度随黑磷尺寸和激发能量的减小而减小,如图 6(b) 所示;利用能带结构模型对饱和吸收幅度与尺寸、激发能量之间的依赖关系进行了合理解释,并以该黑磷为饱和吸收体实现了 1.55 μm 光纤激光锁模脉冲输出<sup>[82]</sup>。此外,还比较了黑磷悬浮液与石墨烯、MoS<sub>2</sub> 的饱和吸收性能。利用适用于半导体窄带能级的快慢饱和与弛豫模型,通过快慢饱和吸收体模型获得黑磷、石墨烯、MoS<sub>2</sub> 的基态与激发态吸收截面,发现黑磷具有最小的激发态/基态吸收截面比(大的基态跃迁速率与低的激发态吸收损耗),说明黑磷较石墨烯、MoS<sub>2</sub> 具有更优异的饱和吸收性能<sup>[83]</sup>,如图 6(c) 所示。

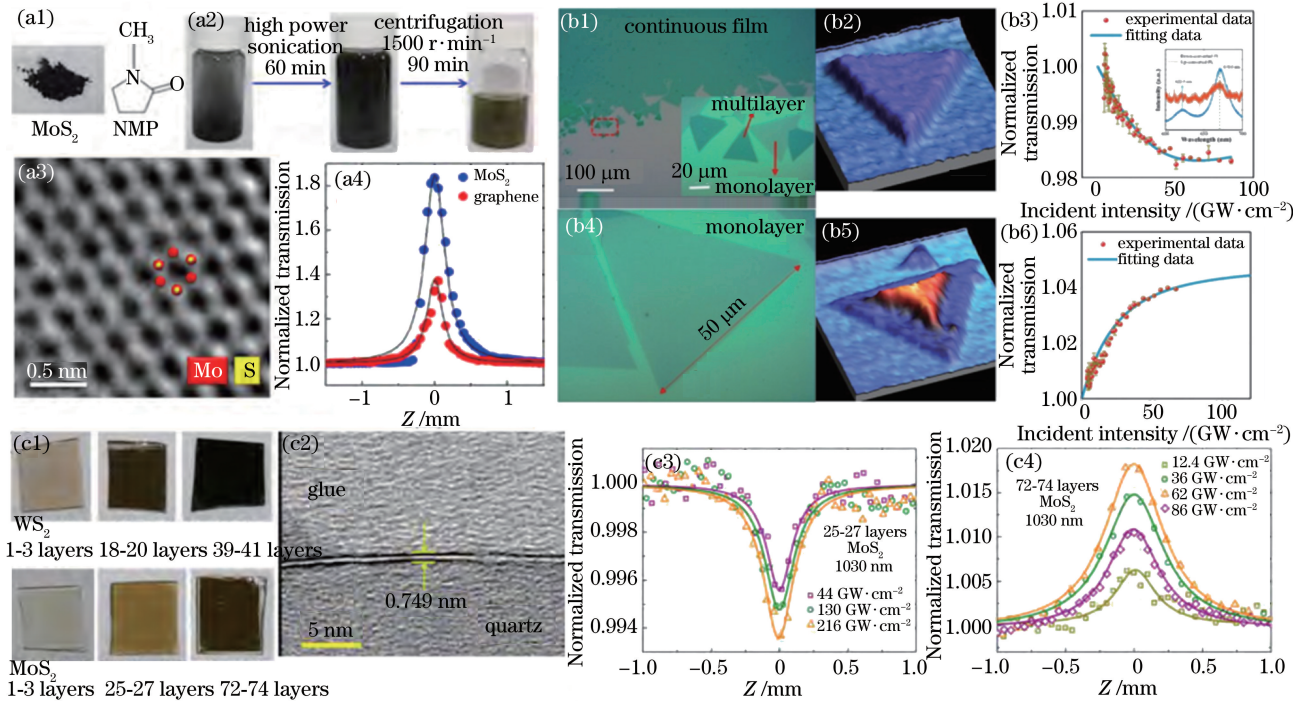


图 5 (a)液相剥离法制备的 MoS<sub>2</sub> 悬浮液及其在飞秒脉冲下的超快非线性饱和和吸收性能<sup>[32]</sup>; (b)化学气相沉积法制备的单层、多层 MoS<sub>2</sub>, 及其在飞秒脉冲下的非线性吸收响应<sup>[78]</sup>; (c)硫化法制备的 MoS<sub>2</sub>、WS<sub>2</sub>, 及其在飞秒脉冲作用下的超快非线性吸收响应<sup>[79]</sup>

Fig. 5 (a) MoS<sub>2</sub> suspension prepared by liquid exfoliation method and its ultrafast nonlinear saturable absorption performance under femtosecond laser pulse irradiation<sup>[32]</sup>; (b) single-layer and multi-layer MoS<sub>2</sub> prepared by chemical vapor deposition method, and its nonlinear absorption response under femtosecond laser pulse irradiation<sup>[78]</sup>; (c) MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> prepared by sulfurization method, and their ultrafast nonlinear absorption response under femtosecond laser pulse irradiation<sup>[79]</sup>

## 5 基于二维材料的光调制器件

超短脉冲激光在通信、医疗、国防等领域有着广泛的应用。利用可饱和吸收体对激光进行被动调 Q 和锁模是实现超短脉冲激光的一个简单易行的方法。目前常用的可饱和吸收体主要为 SESAM 以及碳纳米管, 其中 SESAM 存在稳定性差、工作波长范围窄以及制备工艺复杂等诸多缺陷, 极大地限制了超快激光的发展, 因此需要寻找一种新的可在宽波段工作的可饱和吸收体。石墨烯、黑磷以及过渡金属硫化物二维半导体等二维材料具有的优异宽带、超快饱和和吸收性能, 使得该类材料有望成为高性能饱和和吸收体材料。

在固体激光器中, 以真空抽滤再组沉积技术制备的 MoS<sub>2</sub> 为饱和吸收体, 成功实现了固体激光器 Nd<sup>3+</sup>: YVO<sub>4</sub> 在 1.0 μm 的锁模脉冲激光输出。当抽运功率为 2.1 W 时, 可得到最大的输出功率 89 mW, 相应的单脉冲能量为 1.0 nJ, 峰值功率为 83.3 W<sup>[84]</sup>。在光纤激光器中, 以过渡金属硫化物 MoS<sub>2</sub>、WS<sub>2</sub> 的 PVA(聚乙烯醇)膜为饱和吸收体, 分别实现了掺铒光纤激光器在 1.5 μm、935 fs 及 1.5 μm、595 fs 的超短锁模脉冲输出<sup>[85-86]</sup>; 使用过渡金属硫化物 WS<sub>2</sub>/PVA, 实现了 1.5 μm 环形光纤激光器的 595 fs 锁模和 125 kHz 调 Q 操作。此外, 以 BP 为饱和吸收体, 实现了掺铒光纤激光器在 1.5 μm 的调 Q 和锁模操作<sup>[82]</sup>。

## 6 结束语

主要综述了二维层状纳米材料的超快非线性光学响应特性及其在超短脉冲激光器中的应用。典型二维纳米材料包括零带隙石墨烯、半导体过渡金属硫化物及黑磷等, 几乎覆盖了整个可见光到近红外、中红外、乃至太赫兹波段, 其优越的非线性饱和和吸收性能使其成为良好的超宽带可调谐饱和和吸收体。尽管二维材料已广泛用于锁模、调 Q 等光调制器件中, 但其较低的抗激光损伤阈值等使得基于该类材料的光调制器件距离

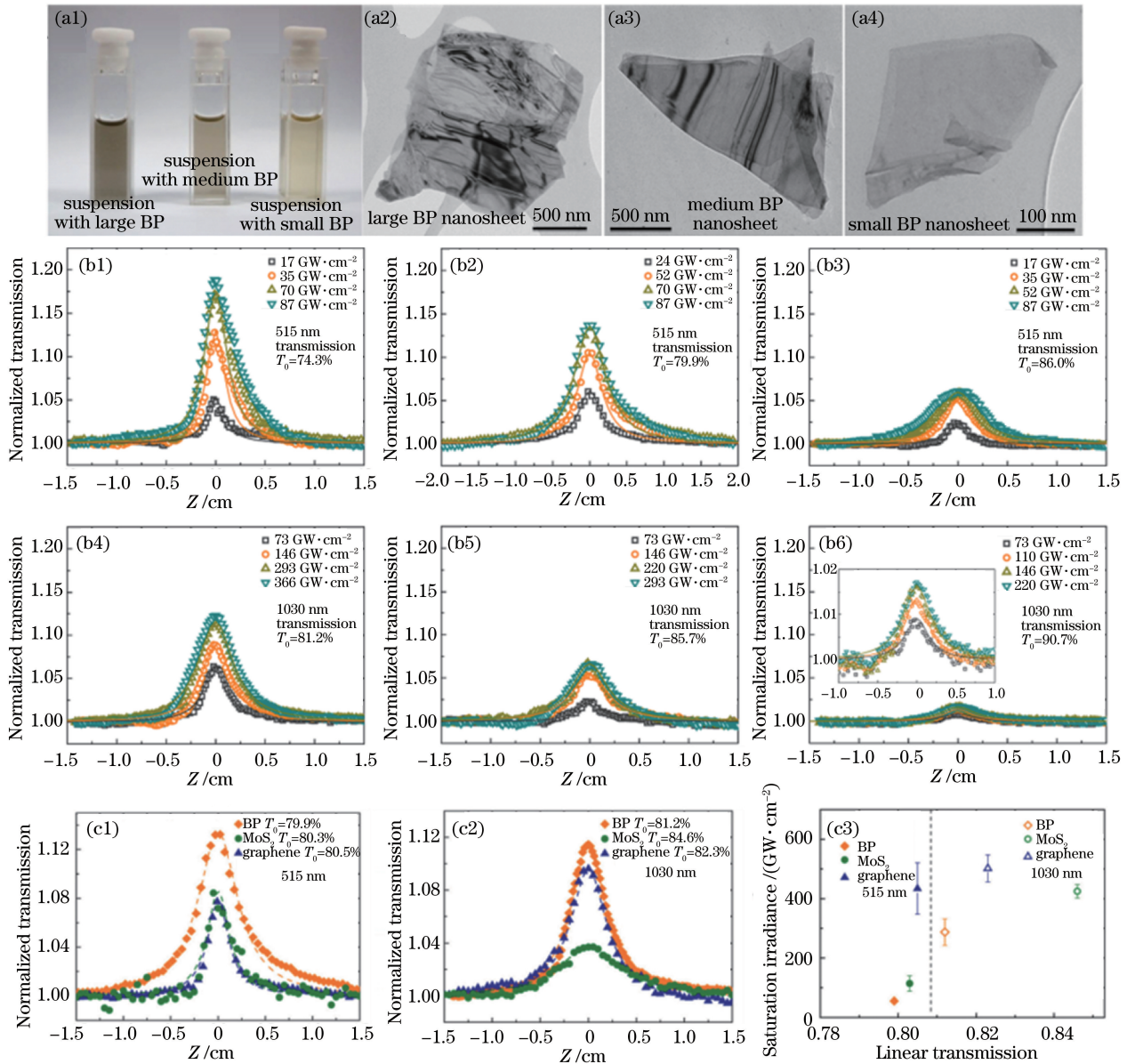


图 6 (a)液相剥离制备的不同尺寸的黑磷悬浮液及相应的纳米片透射电镜照片<sup>[82]</sup>; (b)在 515 nm 和 1030 nm 飞秒脉冲激光作用下,尺寸对非线性吸收性能的影响<sup>[82]</sup>; (c)在 515 nm 和 1030 nm 飞秒脉冲激光作用下,黑磷、石墨烯、MoS<sub>2</sub> 的非线性吸收性能比较<sup>[83]</sup>

Fig. 6 (a) Suspensions with different sizes of BP nanosheet prepared by liquid exfoliation method and transmission electron microscopy images of BP nanosheet with different sizes; (b) effect of nanosheets size on nonlinear absorption performance of BP under femtosecond laser with wavelength of 515 nm and 1030 nm, respectively; (c) comparison of nonlinear absorption performance of BP, graphene, and MoS<sub>2</sub> under femtosecond laser with wavelength of 515 nm and 1030 nm, respectively

应用还有很长的一段距离。因此,未来工作的重点应该是围绕高抗激光损伤阈值的二维可饱和吸收体材料进行开发。

### 参 考 文 献

[1] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. Nature Materials, 2007, 6(3): 183-191.  
 [2] Nicolosi V, Chhowalla M, Kanatzidis M G, *et al.* Liquid exfoliation of layered materials[J]. Science, 2013, 340 (6139): 1226419.



- [3] Chhowalla M, Shin H S, Eda G, *et al.* The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets[J]. *Nature Chemistry*, 2013, 5(4): 263-275.
- [4] Xu M S, Liang T, Shi M M, *et al.* Graphene-like two-dimensional materials[J]. *Chemical Review*, 2013, 113(5): 3766-3798.
- [5] Bonaccorso F, Sun Z, Hasan T, *et al.* Graphene photonics and optoelectronics[J]. *Nature Photonics*, 2010, 4(9): 611-622.
- [6] Geim A K, Grigorieva I V. Van der Waals heterostructures[J]. *Nature*, 2013, 499(7459): 419-425.
- [7] Eda G, Maier S A. Two-dimensional crystals: managing light for optoelectronics[J]. *ACS Nano* 2013, 7(7): 5660-5665.
- [8] Hsu A, Wang H, Shin Y C, *et al.* Large-area 2-D electronics: materials, technology, and devices[J]. *Proceedings of the IEEE*, 2013, 101(7): 1638-1652.
- [9] Mas-Balleste R, Gomez-Navarro C, Gomez-Herrero J, *et al.* 2D materials: to graphene and beyond[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(1): 20-30.
- [10] 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.
- [11] Sun Z P, Martinez A, Wang F. Optical modulators with 2D layered materials[J]. *Nature Photonics*, 2016, 10(4): 227-238.
- [12] Li L K, Kim J, Jin C. Direct observation of the layer-dependent electronic structure in phosphorene [J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(1): 21-25.
- [13] Morita A. Semiconducting black phosphorus[J]. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 1986, 39(4): 227-242.
- [14] Hanlon D, Backes C, Doherty E, *et al.* Liquid exfoliation of solvent-stabilized few-layer black phosphorus for applications beyond electronics[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8563.
- [15] Zhang X, Xie H M, Liu Z, *et al.* Black phosphorus quantum dots[J]. *Angewandte Chemie(International Edition)*, 2015, 54(12): 3653-3657.
- [16] Lewis E A, Brent J R, Derby B, *et al.* Solution processing of two-dimensional black phosphorus [J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(9): 1445-1458.
- [17] Wang Y, Huang G, Mu H, *et al.* Ultrafast recovery time and broadband saturable absorption properties of black phosphorus suspension[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107(9): 091905.
- [18] Xu Y, Wang Z, Guo Z, *et al.* Solvothermal synthesis and ultrafast photonics of black phosphorus quantum dots[J]. *Advanced Optical Materials*, 2016, 4(8): 1223-1229.
- [19] Mak K F, Lee C, Hone J, *et al.* Atomically thin MoS<sub>2</sub>: a new direct-gap semiconductor[J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105(13): 136805.
- [20] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, *et al.* Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors[J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(3): 147-150.
- [21] Splendiani A, Sun L, Zhang Y B, *et al.* Emerging photoluminescence in monolayer MoS<sub>2</sub> [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(4): 1271-1275.
- [22] Matte H S S R, Gomathi A, Manna A K, *et al.* MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> analogues of graphene[J]. *Angewandte Chemie (International Edition)*, 2010, 49(24): 4059-4062.
- [23] Coleman J N, Lotya M, O'Neill A, *et al.* Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials[J]. *Science*, 2011, 331(6017): 568-571.
- [24] 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(44): 3944-3948.
- [25] Lee K, Kim H Y, Lotya M, *et al.* Electrical characteristics of molybdenum disulfide flakes produced by liquid exfoliation[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(36): 4178-4182.
- [26] Yin Z, Li H, Li H, *et al.* Single-layer MoS<sub>2</sub> phototransistors[J]. *ACS Nano* 2012, 6(1): 74-80.
- [27] Eda G, Yamaguchi H, Voiry D, *et al.* Photoluminescence from chemically exfoliated MoS<sub>2</sub> [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(12): 5111-5116.
- [28] Cao T, Wang G, Han W P, *et al.* Valley-selective circular dichroism of monolayer molybdenum disulfide[J]. *Nature Communications*, 2012, 3: 887.
- [29] Mak K F, He K L, Shan J, *et al.* Control of valley polarization in monolayer MoS<sub>2</sub> by optical helicity[J]. *Nature*

- Nanotechnology, 2012, 7: 494-498.
- [30] Zeng H, Dai J F, Yao W, *et al.* Valley polarization in MoS<sub>2</sub> monolayers by optical pumping [J]. Nature Nanotechnology, 2012, 7: 490-493.
- [31] Kumar N, He J Q, He D W, *et al.* Charge carrier dynamics in bulk MoS<sub>2</sub> crystal studied by transient absorption microscopy[J]. Journal of Applied Physics, 2013, 113(13): 133702.
- [32] Wang K P, Wang J, Fan J T, *et al.* Ultrafast saturable absorption of two-dimensional MoS<sub>2</sub> nanosheets[J]. ACS Nano, 2013, 7(10): 9260-9267.
- [33] Malard L M, Alencar T V, Barboza A P M, *et al.* Observation of intense second harmonic generation from MoS<sub>2</sub> atomic crystals[J]. Physical Review B, 2013, 87(20): 201401.
- [34] Wang R, Chien H C, Kumar J, *et al.* Third-harmonic generation in ultrathin films of MoS<sub>2</sub> [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 6(1): 314-318.
- [35] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, *et al.* Two-dimensional atomic crystals[J]. Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America, 2005, 102(30): 10451-10453.
- [36] Liu H, Neal A T, Zhu Z, *et al.* Phosphorene: an unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility[J]. ACS Nano, 2014, 8(4): 4033-4041.
- [37] Li L, Yu Y J, Ye G J, *et al.* Black phosphorus field-effect transistors[J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(5): 372-377.
- [38] Dines M B. Lithium intercalation via n-butyllithium of the layered transition metal dichalcogenides [J]. Materials Research Bulletin, 1975, 10(4): 287-291.
- [39] Matte H S S R, Gomathi A, Manna A K, *et al.* MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> analogues of graphene [J]. Angewandte Chemie (International Edition), 2010, 122(24): 4153-4156.
- [40] Zeng Z Y, Yin Z Y, Huang X, *et al.* Single-layer semiconducting nanosheets: high-yield preparation and device fabrication[J]. Angewandte Chemie (International Edition), 2011, 50(47): 11093-11097.
- [41] Nicolosi V, Chhowalla M, Kanatzidis M G, *et al.* Liquid exfoliation of layered materials [J]. Science, 2013, 340 (6139): 1226419.
- [42] Huafeng Y, Withers F, Gebremedhn E, *et al.* Dielectric nanosheets made by liquid-phase exfoliation in water and their use in graphene-based electronics[J]. 2D Materials, 2014, 1(1): 011012.
- [43] Lotya M, Hernandez Y, King P J, *et al.* Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(10): 3611-3620.
- [44] Stan M C, von Zamory J, Passerini S, *et al.* Puzzling out the origin of the electrochemical activity of black P as a negative electrode material for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(17): 5293-5300.
- [45] Joensen P, Frindt R F, Morrison S R, *et al.* Single-layer MoS<sub>2</sub> [J]. Materials Research Bulletin, 1986, 21(4): 457-461.
- [46] Zhang X Y, Zhang S F, Chang C X, *et al.* Facile fabrication of wafer-scale MoS<sub>2</sub> neat films with enhanced third-order nonlinear optical performance[J]. Nanoscale, 2015, 7: 2978-2986.
- [47] Kawata S, Sun H B, Tanaka T, *et al.* Finer features for functional microdevices[J]. Nature, 2011, 412: 697-698.
- [48] Joglekar A P, Liu H H, Meyhofer E, *et al.* Optics at critical intensity: applications to nanomorphing[J]. Proceedings of National Academy of Science of the United States of America, 2004, 101(16): 5856-5861.
- [49] Gattass R R, Mazur E. Femtosecond laser micromachining in transparent materials[J]. Nature Photonics, 2008, 2: 219-225.
- [50] Han G H, Chae S J, Kim E S, *et al.* Laser thinning for monolayer graphene formation: heat sink and interference effect [J]. ACS Nano, 2011, 5(1): 263-268.
- [51] Castellanos-Gomez A, Barkelid M, Goossens A M, *et al.* Laser-thinning of MoS<sub>2</sub>: on demand generation of a single layer semiconductor[J]. Nano Letters, 2012, 12(6): 3187-3192.
- [52] Peng Y, Meng Z Y, Zhong C, *et al.* Hydrothermal synthesis of MoS<sub>2</sub> and its pressure-related crystallization [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2001, 159(1): 170-173.
- [53] Peng Y, Meng Z Y, Zhong C, *et al.* Hydrothermal synthesis and characterization of single-molecular-layer MoS<sub>2</sub> and MoSe<sub>2</sub> [J]. Chemistry Letters, 2001, 30(8): 772-773.
- [54] Matte H S S R, Plowman B, Datta R, *et al.* Graphene analogues of layered metal selenides[J]. Dalton Transactions, 2011, 40: 10322-10325.
- [55] Liu K K, Zhang W J, Lee Y H, *et al.* Growth of large-area and highly crystalline MoS<sub>2</sub> thin layers on insulating

- substrates[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(3): 1538-1544.
- [56] Zhan Y, Liu Z, Najmaei S, *et al.* Large-area vapor-phase growth and characterization of MoS<sub>2</sub> atomic layers on a SiO<sub>2</sub> substrate[J]. *Small*, 2012, 8(7): 966-971.
- [57] Lee Y H, Zhang X Q, Zhang W J, *et al.* Synthesis of large-area MoS<sub>2</sub> atomic layers with chemical vapor deposition[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(17): 2320-2325.
- [58] Shanmugam M, Bansal T, Durcan C A, *et al.* Molybdenum disulphide/titanium dioxide nanocomposite-poly 3-hexylthiophene bulk heterojunction solar cell[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(15): 153901.
- [59] Lee H S, Min S W, Chang Y G, *et al.* MoS<sub>2</sub> nanosheet phototransistors with thickness-modulated optical energy gap [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(7): 3695-3700.
- [60] Li H, Yin Z Y, He Q Y, *et al.* Fabrication of single- and multilayer MoS<sub>2</sub> film-based field-effect transistors for sensing NO at room temperature[J]. *Small*, 2012, 8: 63-67.
- [61] Carladous A, Coratger R, Ajustron F, *et al.* Light emission from spectral analysis of Au/MoS<sub>2</sub> nanocontacts stimulated by scanning tunneling microscopy[J]. *Physical Review B*, 2002, 66: 045401.
- [62] Zhu Z F, Coratger R, Ajustron F, *et al.* Giant spin-orbit-induced spin splitting in two-dimensional transition-metal dichalcogenide semiconductors[J]. *Physical Review B*, 2011, 84: 153402.
- [63] Xiao D, Liu G B, Feng W X, *et al.* Coupled spin and valley physics in monolayers of MoS<sub>2</sub> and other group-VI dichalcogenides[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108: 196802.
- [64] Sundaram R S, Engel M, Lombardo A, *et al.* Electroluminescence in single layer MoS<sub>2</sub> [J]. *Nano Letters*, 2013, 13: 1416-1421.
- [65] Qiu H, Pan L J, Yao Z N, *et al.* Electrical characterization of back-gated bi-layer MoS<sub>2</sub> field-effect transistors and the effect of ambient on their performances[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(12): 123104 .
- [66] Korn T, Heydrich S, Hirmer M, *et al.* Low-temperature photocarrier dynamics in monolayer MoS<sub>2</sub> [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99: 102109.
- [67] Wang R, Ruzicka B A, Kumar N, *et al.* Ultrafast and spatially resolved studies of charge carriers in atomically thin molybdenum disulfide[J]. *Physical Review B*, 2012, 86: 045406.
- [68] Lagarde D, Bouet L, Mari X, *et al.* Carrier and polarization dynamics in monolayer MoS<sub>2</sub> [J]. *Physical Review Letters*, 2014, 112: 047401.
- [69] Dal C S, Bottogoni F, Pogna E A A, *et al.* Ultrafast valley relaxation dynamics in monolayer MoS<sub>2</sub> probed by nonequilibrium optical techniques[J]. *Physical Review B*, 2015, 92: 235425.
- [70] Cabo A G, Miwa J A, Grosdashnorg S S, *et al.* Observation of ultrafast free carrier dynamics in single layer MoS<sub>2</sub> [J]. *Nano Letters*, 2015, 15: 5883-5887.
- [71] Kar S, Su Y, Nair R, *et al.* Probing photoexcited carriers in a few-layer MoS<sub>2</sub> laminate by time-resolved optical pump-terahertz probe spectroscopy[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(12): 12004-12010.
- [72] Robert C, Lagarde D, Cadiz F, *et al.* Exciton radiative lifetime in transition metal dichalcogenide monolayers [J]. *Physical Review B*, 2016, 93: 205423.
- [73] Wang J, Hernandez Y, Lotya M, *et al.* Broadband nonlinear optical response of graphene dispersions[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21: 2430-2435.
- [74] Cheng X, Dong N N, Li B, *et al.* Controllable broadband nonlinear optical response of graphene dispersions by tuning vacuum pressure[J]. *Optics Express*, 2013, 21: 16486-16493.
- [75] Feng Y Y, Dong N N, Wang G Z, *et al.* Saturable absorption behavior of free-standing graphene polymer composite films over broad wavelength and time ranges[J]. *Optics Express*, 2015, 23: 559-569.
- [76] Feng Y Y, Dong N N, Li Y X, *et al.* Host matrix effect on the near infrared saturation performance of graphene absorbers[J]. *Optical Materials Express*, 2015, 5: 802-808.
- [77] 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: 10530-10535.
- [78] Li Y X, Dong N N, Zhang S F, *et al.* Giant two-photon absorption in monolayer MoS<sub>2</sub> [J]. *Laser Photonics Reviews*, 2015, 9: 427-434.
- [79] Zhang S F, Dong N N, McEvoy N, *et al.* Direct observation of degenerate two photon absorption and its saturation of WS<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub> monolayer and few-layer films[J]. *ACS Nano*, 2015, 9: 7142-7150.
- [80] Zhang X Y, Zhang S F, Chen B H, *et al.* Direct synthesis of large-scale hierarchical MoS<sub>2</sub> films nanostructured with orthogonally oriented vertically and horizontally aligned layers[J]. *Nanoscale*, 2016, 8: 431-439.

- [81] Tran V, Soklaski R, Liang Y. Layer-controlled band gap and anisotropic excitons in few-layer black phosphorus[J]. *Physical Review B*, 2014, 89(23):5319.
- [82] Zhang S F, Zhang X Y, Wang H, *et al.* Size-dependent saturable absorption and mode-locking of dispersed black phosphorus nanosheets[J]. *Optical Materials Express*, 2016, 6: 3159-3168.
- [83] Li L K, Kim J, Jin C H, *et al.* Slow and fast absorption saturation of black phosphorus: experiment and modeling[J]. *Nanoscale*, 2016, 8: 17374-17382.
- [84] Feng C, Zhang X Y, Wang J, *et al.* Passively mode-locked Nd<sup>3+</sup>:YVO<sub>4</sub> laser using a molybdenum disulfide as saturable absorber[J]. *Optical Materials Express*, 2016, 6(4): 1358-1366.
- [85] Wu K, Zhang X Y, Wang J, *et al.* 463-MHz fundamental mode-locked fiber laser based on few-layer MoS<sub>2</sub> saturable absorber[J]. *Optics Letters*, 2015, 40: 1374-1377.
- [86] Wu K, Zhang X Y, Wang J, *et al.* WS<sub>2</sub> as a saturable absorber for ultrafast photonic applications of mode-locked and Q-switched lasers[J]. *Optics Express*, 2015, 23(9): 11453-11461.