

铋纳米材料制备、表征和非线性光学特性研究进展

褚宏伟, 李德春*

山东大学信息科学与工程学院, 山东 青岛 266237

摘要 自石墨烯发现以来, 新型单元素纳米材料以其新奇的光电特性备受关注。特别是近几年来, 第五主族元素纳米材料(砷烯、锑烯、铋烯)更是激发了研究人员的极大兴趣。作为一种过渡金属, 铋纳米材料一直是材料和光学研究领域的热点之一, 在电子器件、光电器件和非线性光学等领域的应用中表现出巨大的潜力和良好的前景。首先, 着重从制备、表征和非线性光学特性研究等方面介绍铋纳米材料的相关理论和实验研究工作。接着, 总结铋纳米材料的非线性光学性质及其光子学应用规律。最后, 对铋纳米材料的发展前景和趋势进行展望和分析。

关键词 纳米材料; 铋烯; 非线性光学性质; 锁模; 调 Q

中图分类号 O472 **文献标志码** A

doi: 10.3788/CJL202148.1208002

1 引言

自 2004 年诺贝尔物理学奖获得者康斯坦丁·诺沃肖罗夫(Konstantin Novoselov)和安德烈·盖姆(Andre Geim)制备了世界上第一个单层石墨烯样品以来^[1], 二维光电材料就激发了众多研究者的研究热情。石墨烯具有良好的导电性、导热性以及透光性^[2-6], 这些特点促使石墨烯在电子器件、能源、气敏传感、非线性光学等领域有广泛的应用前景^[7]。但是, 随着时间的推移, 人们逐渐意识到由于零带隙结构, 石墨烯在某些方面的应用并不尽如人意^[8-9]。以单层 MoS₂ 为代表的过渡金属硫系化合物二维材料, 可以解决石墨烯场效应管沟道材料的局限^[10], 可应用在光电器件、传感等领域^[11-12]。但 MoS₂ 仅在单层时表现为直接带隙半导体^[13-14]且电子迁移率较低^[14-16], 这些缺点严重制约了 MoS₂ 的应用发展前景。因此, 人们仍在积极寻求更高性能的二维材料。

2014 年, 第五主族单元素二维材料——黑磷(磷烯)被成功制备并应用于场效应管中^[17], 展现出了优异的电子输运特性。尽管黑磷是一种高电子迁移率、快光电响应的直接半导体^[18], 但是其化学稳定性较差, 即容易被氧化^[19-20], 从而限制了它的应

用。与磷同一主族的铋则是一种过渡金属, 稳定的三维块体结构使其可以被认为是一种半金属, 并且具有和磷类似的层状结构, 从而可以很容易地实现沿着(111)面的解理^[21-22]。另外, 铋的热导率较低, 进而其也是一种很好的热电材料, 因此, 铋纳米材料近年来受到了人们越来越多的关注。

本文着重从制备、表征和非线性光学性能方面介绍和总结铋纳米材料的研究成果, 从第一性原理理论研究和实验研究两方面论述铋纳米材料作为新型光电材料应用于非线性光学和超快光子学领域的基本情况。讨论和分析铋烯纳米材料光电特性, 并对铋烯纳米材料的发展前景和应用方向进行展望。

2 制备与表征研究

2.1 理论研究进展

受新型二维材料发展动力的驱使, 早在 2015 年澳大利亚昆士兰理工大学 Kou 等^[23]就采用密度泛函理论预言并理论验证了四方晶系双层铋薄膜拓扑绝缘体的稳定性。随即, Zhang 等^[24]利用基于第一性原理计算的模拟方法, 从理论上研究包括单层二维铋烯在内的第五主族烯(VAene)的稳定结构和能带结构。在自然界, 块体铋材料只有三角晶系结构才能稳定存在, 如图 1(a)中 β 相所示。但是在少数

收稿日期: 2021-01-26; 修回日期: 2021-02-23; 录用日期: 2021-03-11

基金项目: 国家自然科学基金(12004213)、山东大学青年学者未来计划项目

*E-mail: dechun@sdu.edu.cn

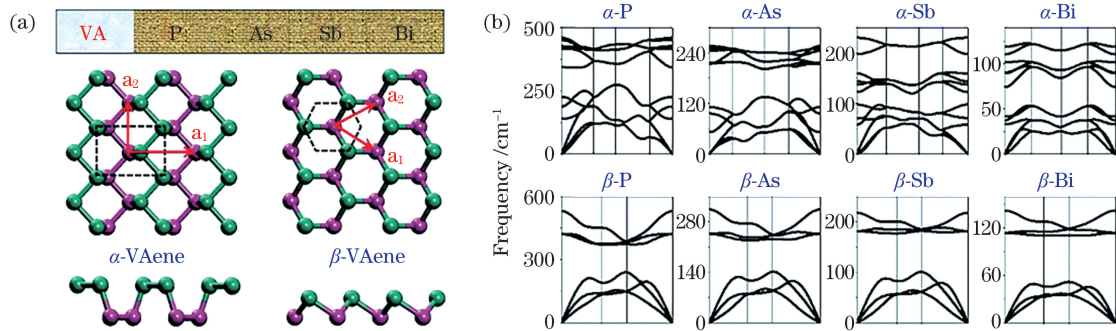


图 1 二维 VAene 稳定结构^[24]。(a) α 和 β 相结构简图；(b) α 和 β 相声子谱

Fig. 1 Stable structures of two-dimensional VAene^[24]. (a) Schematic structures of α and β phases; (b) phonon spectra of α and β phases

层二维铋烯材料中,正如图 1(a)所示,正交晶系结构的 α 相和三角晶系的 β 相都可以稳定存在。Zhang 等^[24]还计算了 α 相和 β 相的单层铋烯材料的声子谱。从图 1(b)中并没有看到虚频部分,从理论上表明铋烯除了最稳定的 β 相,其亚稳定态 α 相亦可从实验中制备且稳定存在。同时, Zhang 等也研究了单层铋烯的能带结构和载流子迁移率,采用 Heyd-Scuseria-Ernzerhof(HSE)杂化泛函理论计算发现亚稳态 α 相的带隙宽度为 0.36 eV,而更为稳定的三角晶系 β 相的带隙宽度为 0.99 eV,电子迁移率可达到 $10^2 \sim 10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

几乎同时,土耳其 Aktürk 等^[25]也利用第一性原理声子谱以及有限温度分子动力学证实了即使在较高温度下铋烯正交晶系结构的 α 相和三角晶系的 β 相都是稳定存在的。同时,考虑自旋轨道耦合(SOC)效应,研究人员进一步计算了单层和双层铋

烯的原子结构、力学和电学性质,发现单层铋烯生长为双层铋烯时,晶格略有增加,而带隙变小,进而可以推理出,在某个厚度下,少数层铋烯的能带结构将会过渡到半金属结构。除了较为稳定结构的 α 相和 β 相外,研究人员还利用密度泛函理论重点研究了第五主族单元素烯包括铋烯的四方形/八方形结构的四方晶系结构^[26],具体的结构如图 2(a)和图 2(b)所示。他们使用有限温度分子动力学从头算的方法,理论上证实了四方晶系结构铋烯的动态和热稳定性,表明单层四方晶系铋烯在室温下是可以稳定存在并正常应用的。正如图 2(c)所示,即使在 700 K 的温度下,四方晶系的单层铋烯结构虽然稍有变形,但是基本上保持不变。同时,研究人员使用 HSE、HSE+SOC、Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)交换关联泛函、PBE+SOC 等方法分别计算了四方晶系单层铋烯的能带结构,如图 2(d)所示,发现考虑自

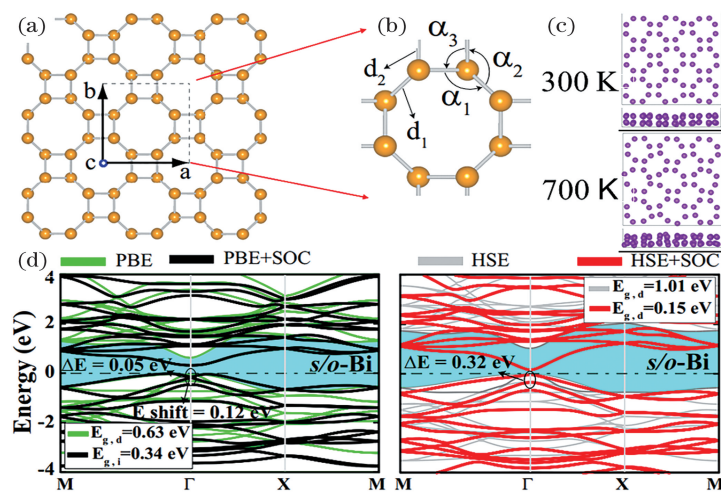


图 2 四方晶系铋烯稳定性和能带结构^[26]。(a)和(b)四方晶系结构简图；(c)分子动力学；(d)利用 PBE, PBE+SOC, HSE 和 HSE+SOC 计算得到的能带结构

Fig. 2 Stability and band structures of tetragonal system bismuthene^[26]. (a) and (b) Schematic of tetragonal system structures; (c) molecular dynamics; (d) band structures calculated by PBE, PBE+SOC, HSE and HSE+SOC

旋轨道耦合效应后其带隙宽度有所减小。

2017 年,该工作小组进一步揭示了点吸收和空位缺陷是如何改变铋的二维、单层结构的电子结构、磁性结构和拓扑相的,并成功证明了单层 β 相铋烯具有非平凡的能带拓扑结构。此外,还研究了单个外来吸附原子和铋结构之间的相互作用,包括稳定性、键合、电子结构和磁性结构^[27]。在不同吸附原子的吸附作用下,铋的带隙中不同位置的局域态和能带连续体中的共振态被诱导,从而改变了铋的电学和磁学性质。同时,研究人员还发现铋烯结构中容易形成单空位和双空位,这些空位即使在高温条件下也可保持稳定。

同年,云南大学 Liu 等^[28]基于第一性原理密度泛函理论系统地研究了二维单层 β 相铋烯(b-铋烯)的性质。研究团队主要采用 PBE+SOC 方法讨论了单层 β 相铋烯的结构、稳定性和电子性质,并用混合泛函 HSE06 方法进一步修正其带隙,研究发现优化后的 b-铋烯是具有间接带隙的半导体,并且是动态和热稳定的。研究团队还发现在价带顶位置出现了一种特殊的拉什巴自旋分裂,并且发现通过在层内施加双轴应变可以有效地调制拉什巴自旋分裂和能量大小。在层内施加双轴应变的过程中,可以发现单层 β 相铋烯可以实现间接-直接带隙和半导体-半金属的转变,而双层 β 相铋烯的能带结构则与层间距离有关。这项研究表明 β 相铋烯是一种可应用于电子和自旋电子器件的潜在材料。

单分子膜铋的光激发呈现出丰富而独特的吸收光谱。2018 年底中国台湾的高雄科技大学 Chen 等^[29]发现当外加电场时,单层 β 相铋烯吸收结构的频率、数目、强度和形状都发生了显著的变化。特别是在 8.2 V/nm 的电场强度下,单层 β 相铋烯可以变成和石墨烯类似的狄拉克锥结构。这些都直接反映了该材料不寻常的电子性质,表明 β 相铋烯的光学性质很容易被电场控制,因此可以在光电子学中找到许多不同的应用。此外,其还可以与现在的二维材料体系如石墨烯系统相结合或互补。

Chu 等^[30]在 β 相铋烯的理论模拟方面做了大量的有益工作。其使用 PBE 近似方法,考虑自旋轨道耦合效应,重点研究了层内应变、层间应力、同族元素替换和空位等对 β 相铋烯能带和光学性质的作用规律。研究发现,在层内双轴应变为 6% 时,单层 β 相铋烯呈现为一个带隙为 39 meV 的狄拉克锥形式;而在空位和同族元素替换的点缺陷研究中,理论计算表明,从铋元素到氮元素随着替换原子的尺寸不断变小,掺杂铋烯的能带结构也在不断变小,如图 3 所示,而中红外光学吸收能力则在不断增强。而双层铋烯在垂直应力的作用下,其能带结构也会发生一些有趣的变化,在远离平衡位置 0.14 nm 处,双层铋烯将从半金属变成带隙为 57 meV 的间接半导体。理论研究表明,单层铋烯可以作为一种应用于应力传感、光电探测器和光电子的其他领域的新型光电材料,特别是在中红外波段有广阔的应用前景。

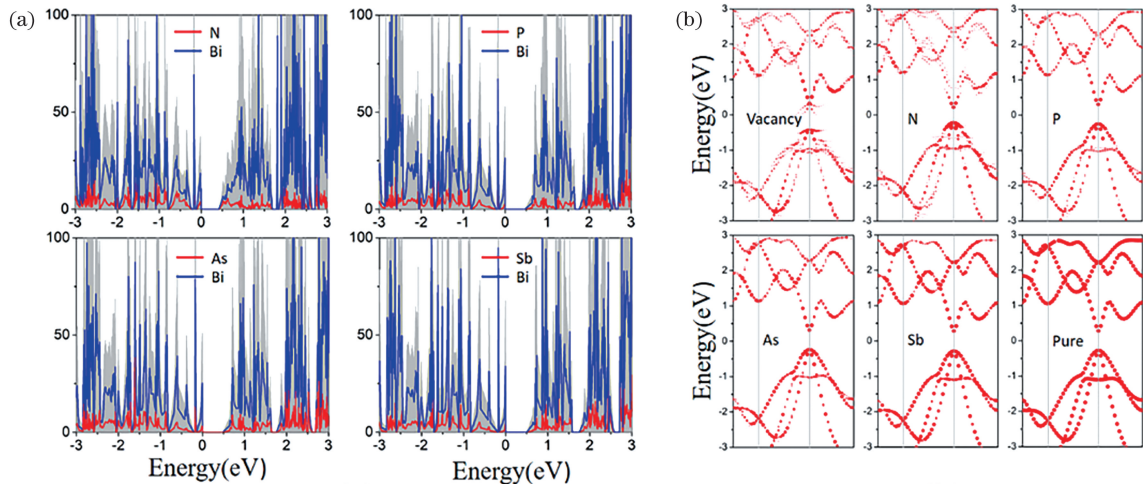


图 3 单层铋烯点替换缺陷结构^[30]。(a)态密度;(b)能带结构

Fig. 3 Point substituted defect structure monolayer bismuthene^[30]. (a) Density of states; (b) band structures

2.2 实验研究进展

实际上在铋烯这一概念提出之前,在二维铋薄膜方面研究人员就已经进行了很多研究工作。早在 1966 年,前苏联科学院无线电工程与电子学研究所

Ogrin 等^[31]采用溅射法获得了不同厚度的超薄铋膜样品,发现这些样品的电阻率、霍尔系数和磁阻均展示出了极强的量子尺寸相关特性。1999 年,美国约翰霍普金斯大学 Yang 等^[32]将 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 水

溶液作为电解液,使用电沉积方法获得了微米量级的铋薄膜,其中电解槽由铂对电极、银离子/氯化银参考电极和金电极组成,铋薄膜的横向尺寸正是由印在硅(100)微片晶圆上的金底层电极确定。此外,电沉积法直接制备得到的是多晶态的铋薄膜,其晶界约为 $0.1 \mu\text{m}$ 至几微米大小,在氩气中经过 268°C 高温以及 6 h 的退火处理,制备的铋薄膜可完全成为单晶态。研究发现,即使在室温下,磁阻现象依然存在。

2000 年,日本东京大学 Nagao 等^[33] 重点关注基于分子束外延技术的硅(111)表面上铋薄膜的生长规律。他们使用原位反射高能电子衍射仪和扫描隧道显微镜(STM)观察到,在生成 7×7 二聚体吸附原子堆积错位结构后,二维铋纳米晶体在经过 15 层左右的生长将最终形成长程有序的铋(0001)表面。其研究表明,硅(111)表面 7×7 二聚体吸附原子堆积错位结构将有助于随后的铋二维晶体的横向生长,同时也能有效抑制铋的三维团聚现象。

分子束外延技术是目前生长少数层铋薄膜的主要方式之一。2012 年复旦大学应用表面物理国家重点实验室金晓峰教授团队^[34] 采用(111)氟化钡作为衬底,成功使用分子束外延技术实现了 $4 \sim 540 \text{ nm}$ 厚的铋(111)薄膜。其发现在不同温度下随着铋(111)薄膜厚度的变化,铋薄膜的电导率呈现出十分奇特的规律。特别在 5 K 下,如图 4 所示,随着铋膜厚度从 15 nm 增加到 25 nm,电导几乎保持不变;这也意味着,额外的 10 nm 铋膜对电导完全没有贡献;推理可发现,铋薄膜的低温电输运以金属表面态为主,且相应的薄膜内部是绝缘的。

2016 年,美国得克萨斯大学奥斯汀分校

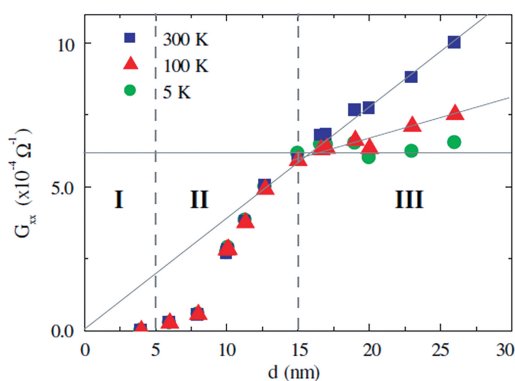


图 4 在 300 K、100 K 和 5 K 下,铋薄膜电导率随薄膜厚度的变化规律^[34]

Fig. 4 Electrical conductance as a function of the bismuth thin film thickness at 300 K, 100 K and 5 K^[34]

Walker^[35] 等采用分子束外延技术在硅(111)的 7×7 重建结构上进行铋薄膜的生长。与文献[33]所描述的过程类似,在硅(111)面上铋会首先形成一个初始的无序润湿层,然后形成具有(012)取向的中间褶皱层伪立方晶体结构。立方铋薄层在沉积 $4 \sim 6$ 层后转变为块状铋[001]取向六方晶体结构。尽管铋和硅(111)之间的晶格失配非常大(约 18%),但六角形铋(001)薄膜还是可以以平面逐层堆积的方式生长。最近,东南大学和美国德克萨斯大学奥斯汀分校联合科研团队^[36] 侧重研究在硅(111)上采用分子束外延生长的铋烯(厚度不超过 30 nm 的二维铋)的热电效应和器件。研究发现,铋烯呈现出各向异性的塞贝克系数,沿不同的晶体取向变化达 $2 \sim 5$ 倍之多,这意味着铋烯也存在着像黑磷一样的折叠原子结构。

事实上,其他绝缘材料如碳化硅(SiC)也是铋薄膜理想的衬底。在 2017 年,德国维尔茨堡大学 Reis 等^[37] 从理论和实验上研究了铋烯的量子自旋霍尔效应。其采用 SiC(0001)面作为衬底,利用分子束外延技术获得了 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 二维蜂窝状晶格结构的铋烯,结构如图 5(a)所示。由此得到的晶格常数 $5.35 \times 10^{-10} \text{ m}$ 远大于弯曲铋(111)双层膜的晶格常数,进而使得二维蜂窝层呈现完全平面结构,这在能量上是有利的。采用 STM 可以清晰地观察到,如图 5(b)所示,整个表面光滑地覆盖着典型直径约为 25 nm 的铋纳米薄片,其由相滑边界隔开(与铋诱导的表面重建有关),并且包括偶发缺陷。或者,如图 5(c)所示,铋纳米薄片的生长终止也有可能是由 SiC(0001)面上台阶状形变而导致的。仔细观察图 5(d)不难发现,在较小的尺度下铋薄膜呈现出了与石墨烯类似的二维蜂窝状结构。从图 5(e)STM 提供的二维蜂窝状的详细图样中可以看到,无论是占据态还是非占据态下,铋烯都呈现出蜂窝状晶格结构。

另一种常用的铋薄膜生长方法是真空热蒸发法。2005 年,日本东北大学 Nagao 等^[38] 在超高真空中采用真空热蒸发法,通过半金属铋膜的二维异构体转变来实现强的横向生长和结晶。研究人员发现厚度较小时的(012)相实际上具有非常独特的二维结构,类似于块状黑磷。该膜通过采用所谓的“褶皱层结构”来稳定,而该相的晶胞尺寸和层间距保持与本体(012)结构相同,这种新结构是一种畸形结构,除了黑磷外,在任何其他单组分块状晶体中都找不到这种类似的结构。因此,这种不寻常的二维

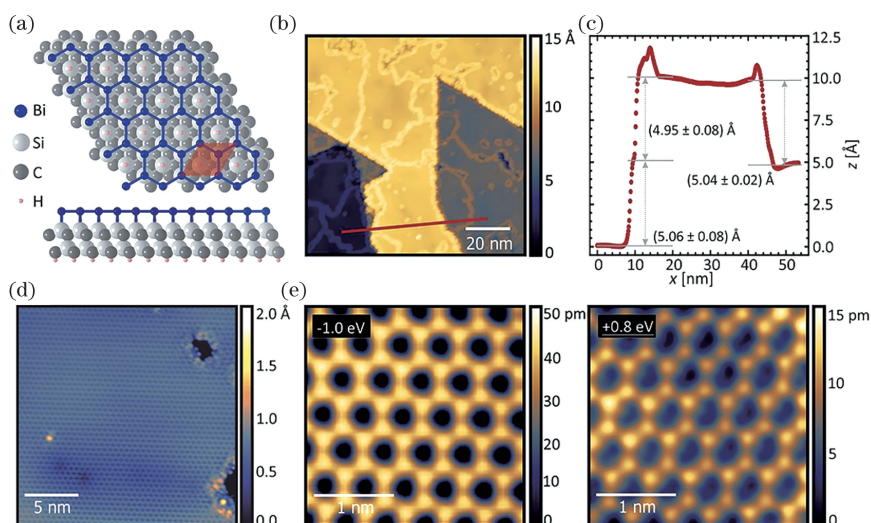


图 5 SiC(0001)面上铋烯^[37]。(a) SiC 上的铋烯模型;(b) 铋烯 STM 图;(c) 台阶状高度分布图;(d) 高分辨率 STM 显示的蜂窝结构;(e) 占据态和非占据态铋烯蜂窝状结构

Fig. 5 Bismuthene on SiC(0001)^[37]. (a) Sketch model of bismuthene on SiC; (b) STM image of bismuthene; (c) step height distribution map; (d) STM image with high resolution to show the honeycomb structure; (e) bismuthene honeycomb structure of the occupied states and the non-occupied states

分层结构可以称为“新的二维同素异形体”，其只有在超薄状态下才能稳定下来。在大约 7 层时，研究发现铋膜(001)强度急剧增加，而(012)强度则减小，这表明铋膜经历了从(012)相到(001)相的结构转变。同时也表明，此时电导率的快速增加也与晶体结构从(012)到(001)阶段的转变密切相关。

2015 年，日本东京大学 Kawakami 等^[39]在压力低于 1.33322×10^{-12} Pa 的超高真空室内采用真空热蒸发法实现了在硅(111)表面成长少数层铋薄膜，STM 结果显示铋膜的层间距为 0.39 nm，而晶格常数为 0.45 nm。另外，研究人员确认在铋膜边缘存在两种形态，一种是仅有上层铋原子的 Z 型边缘，另一种是上下层铋原子杂化的边缘，仅有前者可以支持一维边缘态，与 Drozdov 等^[40]的设想不谋而合。

另外，高定向热解石墨也常常被用作铋薄膜的衬底^[41-43]。特别是，浙江大学和新加坡国立大学的国际联合工作小组在高定向热解石墨衬底上研究了自组装铋膜的高温(77 K)二维拓扑绝缘性质^[43]。结果证明具有平面结构(黑磷结构, α 相)的 2 层和 4 层铋(110)薄膜是具有非平凡拓扑性质的良好的二维材料，其拓扑性质对原子屈曲很敏感。

但是，上述的制备方法显然存在产量低、成本高的缺点。液相剥离法相比于其他方法较为简单、成本低且剥离的效果较好，从而液相剥离法有着较为广泛的应用，也是较为有前景的方法之一^[44-46]。

2017 年，深圳大学张晗教授团队^[47]将块状铋研磨成铋粉溶液，加入适量异丙醇后超声 10 h，得到的悬浊液在 5000 r/min 下离心 20 min，即可获得少数层铋烯二维材料。图 6(a)和图 6(b)分别表示制备的铋烯原子结构的俯视图和侧视图。采用超声化学剥落法合成大尺寸的几层铋烯，实验过程如图 6(c)所示。在图 6(d)中，透射电子显微镜(TEM)图像显示铋烯的横向尺寸约为 0.8 μm ，高分辨率 TEM(HRTEM)图像显示晶格面的刚性排列，如图 6(e)所示。根据菱形 A7 结构的(111)面间距离，观察到的晶格条纹间距为 0.322 nm。扫描电子显微镜(SEM)显示了图 6(f)中铋烯的晶体结构。少数层铋烯的原子力显微镜(AFM)图像如图 6(g)所示，纳米片的高度为 4 nm，表面光滑，轮廓不规则。铋粉的高分辨率 X 射线衍射(HR XRD)如图 6(h)所示，其空间群确定为 $R\bar{3}m$ 。图 6(i)给出了少层铋烯的线性吸收光谱。图 6(j)则对少数层铋烯纳米片的拉曼光谱与块状铋进行了进一步的表征。X 射线光电电子能谱(XPS)显示了 23.6 eV、25.9 eV 和 28.8 eV 这三个锐峰，其分别对应于铋-铋 5d_{5/2}、5d 和 5d_{3/2} 轨道键合，如图 6(k)所示。25.4 eV 处氧 2s 锐峰则表明少数层铋烯具有非氧化特性。

此后，众多课题组均采用这种经济方便且铋烯制备质量不俗的液相剥离法以获得铋烯二维材料^[48-58]。特别是，兰州大学功能有机分子化学国家重点实验室 Yang 等^[59]采用酸插层辅助液相剥离的

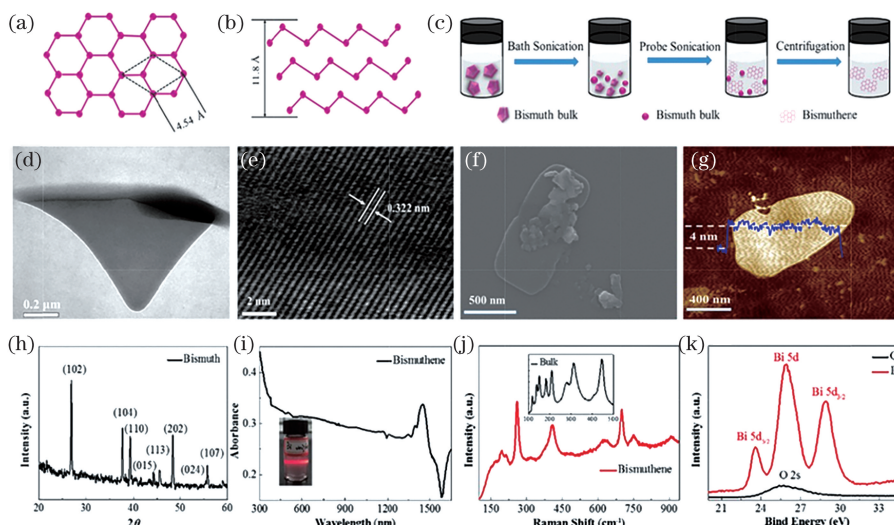


图 6 铋烯原子结构^[47]。(a)俯视图;(b)侧视图;(c)铋烯制备流程图;(d) TEM 图;(e) HRTEM 图;(f) SEM 图;
(g) AFM 图;(h) HRXRD 图;(i)吸收谱;(j)块状铋和少层铋烯拉曼谱;(k) XPS

Fig. 6 Atomic structure of bismuthene^[47]. (a) Top view; (b) side view; (c) schematic illustration of bismuthene preparation; (d) TEM image; (e) HRTEM image; (f) SEM image; (g) AFM image; (h) HRXRD image; (i) absorption spectrum; (j) Raman spectra of the bulk bismuth and the few-layer bismuthene; (k) XPS

新策略,成功地将金属体铋转变为少数层半导体铋烯。图 7(a)中的示意图说明了将大块铋颗粒剥离成二维铋烯纳米片的过程。首先,将大块铋球磨成粉末,然后用浓硫酸/过硫酸铵渗透得到插层化合物。

大块铋颗粒、硫酸插层铋粉和铋纳米片的 SEM 图像分别如图 7(b)~图 7(d)所示,显然,N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液中的深灰色铋烯纳米片和显示的丁达尔效应提供了成功剥离的初步证据。

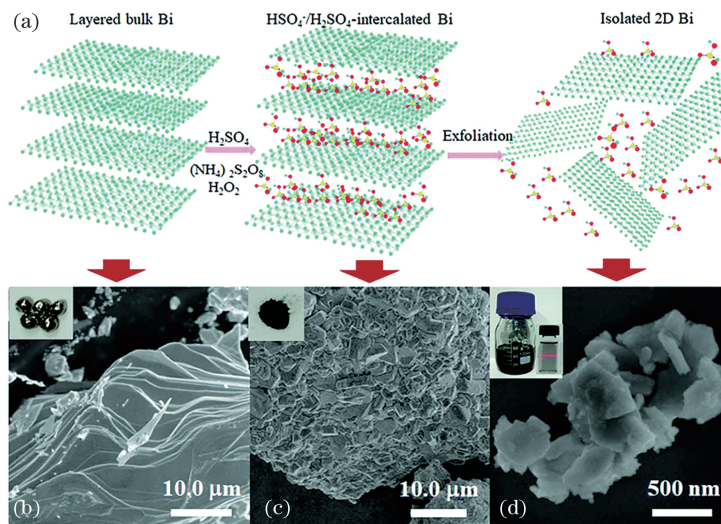


图 7 硫酸插层辅助液相剥离法^[59]。(a)流程图;(b)块状铋颗粒 SEM 图;(c)硫酸辅助铋粉末 SEM 图;(d)铋烯纳米片 SEM 图

Fig. 7 Sulfuric acid intercalation-assisted liquid exfoliation^[59]. (a) Schematic progress; (b) SEM image of bulk bismuth particle; (c) SEM image of sulfuric acid-intercalated bismuth powder; (d) SEM image of bismuthene nanosheets

另外,贵州铜仁学院 Yang 等^[60]采用电化学腐蚀法,以金属铋棒为阴极、铂片电极为阳极,以 0.1 mol/L 四丁基六氟磷酸铵 N 和 N-二甲基甲酰胺溶液为电解质溶液,−4.0 V 阴极极化,铋电极被

腐蚀分散出黑色溶胶。电解 1 h 离心分离,并用乙醇清洗数遍,在真空中干燥获得铋纳米颗粒,尺寸在 30 nm 量级。

3 非线性光学特性及激光应用研究

非线性光学可以追溯到 1961 年, Franken 等^[61]使用石英晶体实现红宝石激光的倍频紫外光输出。1981 年, 诺贝尔物理学奖得主荷裔美国人 Bloembergen 的研究团队创立的光波混频理论^[62], 标志着非线性光学的正式建立。非线性光学的发展离不开非线性光学材料的发展, 例如, 世界上最早的倍频实验其效率之低是令人难以接受的, 而最主要的原因是石英晶体其实并不适合作为倍频晶体。事实上, 非线性光学材料在强光场作用下其光学性质(频率、相位、振幅等)会相应发生变化^[63-64], 因此可以进行光频变换和信号处理等, 进而可以广泛应用于激光、通信和电子仪器设备等领域^[65-73]。近年来, 石墨烯、过渡金属硫化物、铋基拓扑绝缘体和过渡金属氧化物等低维纳米材料的非线性光学特性研究均取得了一系列较大的成就^[71-76]。零带隙的石墨烯不具有较强的光与物质相互作用, 而过渡金属硫化物具有与层数相关的光学性质, 不同的制备方法也会影响其非线性光学性质^[77], 可见上述二维材料非线性光学性质研究仍具有特定的局限性。

实际上, 2017 年科研人员就开始对二维铋纳米材料的非线性光学特性进行研究。深圳大学张晗教授课题组^[49]采用液相超声剥离法成功地合成了平均厚度约为 3 nm、横向尺寸约为 0.2 μm 的少数层铋烯, 并对其单层到六层的能带结构进行了理论计算, 发现铋烯的能带结构随厚度(层数)的变化而变化(0~0.55 eV), 说明铋烯在太赫兹、中红外到红外光学领域有独特的应用前景。利用激光 Z 扫描和空间相位调制测量技术分别对二维铋烯材料的非线性光学吸收和折射参数进行了表征, 研究发现其饱和光强约为 120 $\text{GW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 调制深度约为 2.5%。利用其强烈的非线性折射效应, 最终实现了基于空间互相位调制效应的两束激光全光开关。

此外, 该团队还研究了少数层铋烯的自相位调制效应^[47], 发现其非线性折射率高达约 $1 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ 。实验还发现铋烯二维材料在 1.5 μm 处的饱和光强约为 30 $\text{MW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 调制深度约为 2.03%。研究人员使用典型的光纤激光环形腔结构, 获得了中心波长为 1559.18 nm 的锁模激光输出, 输出频率为 8.83 MHz, 脉冲宽度为 652 fs, 信噪比高达 55 dB, 如图 8 所示。

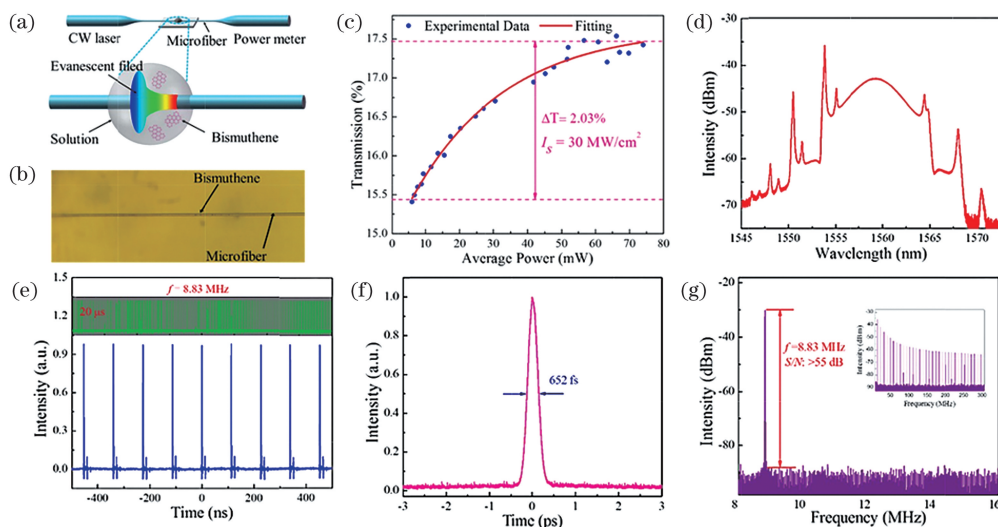


图 8 少数层铋烯锁模激光器^[47]。(a) 铋烯沉积简图; (b) 铋烯饱和吸收体显微图; (c) 非线性透射率; (d) 锁模光谱; (e) 脉冲序列; (f) 自相关信号; (g) 射频频谱

Fig. 8 Few-layered bismuthene mode-locked lasers^[47]. (a) Schematic diagram of bismuthene deposition; (b) microscope image of bismuthene saturable absorber; (c) nonlinear transmittance; (d) spectrum of mode-locking; (e) pulse train; (f) autocorrelation signal; (g) radio frequency spectrum

2018 年, 该研究团队采用类似光纤拉锥结构, 利用倏逝波相互作用, 实现了 1 μm 波段耗散孤子掺铋锁模光纤激光器的运转输出^[50], 优化后的铋烯二维材料饱和吸收体的饱和吸收光强降低为 13 $\text{MW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 而调制深度维持在 2.2%。采用此

铋烯材料作为饱和吸收体, 获得了中心波长为 1034.4 nm、重复频率为 21.74 MHz 的典型耗散孤子, 其脉冲宽度为 30.25 ps。

同年, 哈尔滨工程大学的郭波等与深圳大学张晗教授团队^[53]合作, 使用铋烯饱和吸收体实现了亚

200 fs 孤子锁模掺铒光纤激光输出。研究人员同样使用液相超声剥离法合成的铋烯纳米片,并用光学沉积法将其转移到光纤拉锥区,在 1561 nm 处获得了稳定的孤子脉冲,其最短脉冲宽度约为 193 fs。这将铋烯材料锁模脉冲推进到 200 fs 以内,足以证明铋烯的非线性光学性能是可以和半导体饱和吸收镜 (SESAM) 相媲美的。图 9(a) 显示了孤子脉冲的光谱,中心波长为 1561 nm, 3 dB 带宽为 14.4 nm。很明显,光谱上对称分布着一对 Kelly 边带,表明状态处于孤子区。图 9(b) 显示了时间跨度为 2 μ s 的孤子脉冲的示波器轨迹。可以看出,

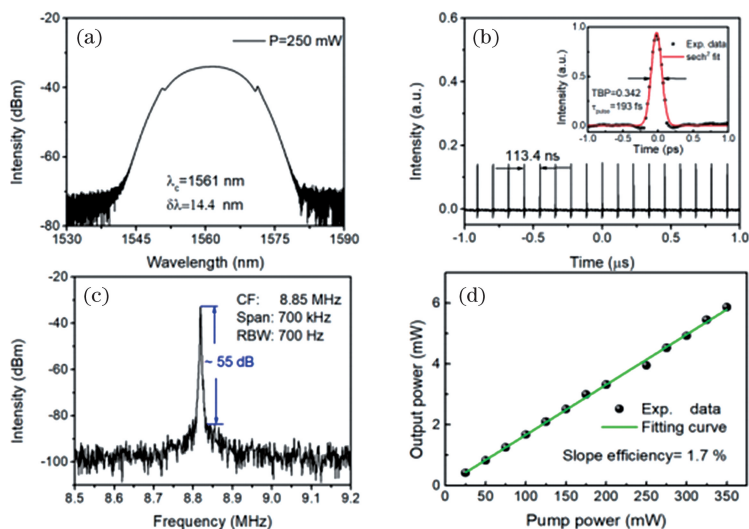


图 9 铋烯锁模掺铒光纤激光器^[53]。(a)光谱;(b)脉冲序列,插图:自相关信号;(c)射频谱;(d)输出功率与入射泵浦功率的关系
Fig. 9 Bismuthene mode-locking erbium-doped fiber laser^[53]. (a) Laser spectrum; (b) pulse train, inset: autocorrelation signal; (c) radio frequency spectrum; (d) output power versus the incident pump power

2019 年,陕西师范大学 Guo 等^[54]采用少数层铋烯二维材料作为饱和吸收体,实现了 1531 nm (C-band) 的锁模激光输出。实验中使用的铋烯材料具有 2.5% 的调制深度,饱和光强也仅为 113 MW · cm⁻²。最终,研究人员获得了 1.3 ps 的稳定锁模脉冲。后来该工作小组,在 1 μ m 波段掺铋光纤激光器中也实现了稳定的锁模脉冲^[55]。制备的铋烯材料饱和光强为 0.4 MW · cm⁻²,调制深度为 3.8%。但由于铋烯饱和吸收体锁模的掺铋光纤激光器工作在正常色散区,脉冲宽度也被限定在 76 ps。

兰州大学功能有机分子化学国家重点实验室 Yang 等^[59]不仅研究了铋烯纳米材料的调制深度,还研究了铋烯光生载流子的超快动力学过程,揭示了中间缺陷态的重要作用,如图 10 所示。实际上在铋烯这种宽光谱吸收二维材料中,载流子的弛豫过程分为带内载流子弛豫、带间载流子弛豫和中间缺陷态弛豫。其中带内载流子弛豫和载流子声子散射

有一个孤子脉冲在腔中传播,其周期为 113.4 ns,对应基频为 8.85 MHz。之后,如图 9(b)插图所示,使用商用自相关器测量了皮秒时间尺度下孤子脉冲的自相关信号。假设脉冲为 sech² 型,其脉冲宽度约为 193 fs,其时间带宽积为 0.342,说明实验中得到的孤子脉冲几乎没有啁啾。射频谱说明孤子锁模激光脉冲信噪比约为 55 dB,如图 9(c)所示。而输出脉冲的平均输出功率随泵浦能量的变化如图 9(d)所示,在 350 mW 的最大泵浦功率下可以获得最高的输出功率为 5.6 mW,对应的斜率效率为 1.7%。

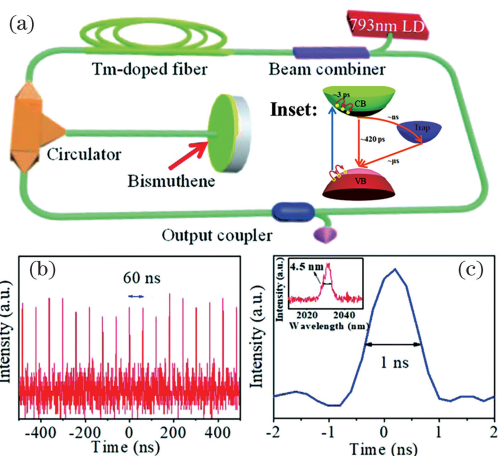


图 10 铋烯锁模掺铊光纤激光^[59]。(a)激光腔结构,插图:缺陷能级结构;(b)脉冲序列;(c)脉冲宽度;插图:光谱

Fig. 10 Bismuthene mode-locked thulium-doped fiber laser^[59]. (a) Schematic diagram of laser cavity structure, inset: energy band structure with trap states; (b) pulse train; (c) pulse width, inset: spectrum

过程最快,约为 3 ps;带间载流子弛豫过程较慢,约在 400 ps 量级;而中间缺陷态参与的过程最为漫长,可以到 μs 量级。该小组随之用铋烯二维材料实现掺铊光纤锁模,最终实现了 2030 nm 的锁模激光输出,受铋烯长饱和和恢复时间的影响锁模脉冲宽度在 1 ns 量级。

超快光纤激光器中产生的锁模脉冲也被认为是一种孤子,其不仅具有光波的特性,同时也会表现出粒子的特性。孤子之间相互作用可形成具有多脉冲结构的孤子复合体,比如双脉冲孤子、多脉冲孤子和孤子分子。2019 年,使用调制深度为 2.4% 的铋烯饱和和吸收体,西安邮电大学、陕西师范大学和深圳大学的科研人员^[52]发现除了孤子锁模,还可以获得稳定的双脉冲孤子和多脉冲孤子分子。

除了产生锁模脉冲,利用铋烯纳米材料的非线性光学性能还可以获得较为稳定的调 Q 脉冲输出。2018 年,山东师范大学刘杰教授和深圳大学张晗教授团队^[78]联合制备了铋纳米片,利用 $2.8 \mu\text{m}$ 纳秒激光脉冲、脉冲宽度为 50 ns 的激光 Z 扫描确定了其调制深度为 1.82%,饱和光强更是低至 $3.59 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。刘杰教授团队采用平凹腔结构,使用 $\text{Er} : \text{SrF}_2$ 作为激光工作物质,获得了最高输出功率为 226 mW 的中红外调 Q 脉冲输出,输出波长在 $2.75 \mu\text{m}$,输出最短脉冲宽度为 980 ns。2019 年,湖南大学赵楚军教授团队联合湘潭大学和深圳大学的科研人员^[79]采用气相沉积法合成了单晶铋纳米薄膜,并使用掺铊光纤分别实现了 1569 nm 锁模激光脉冲和 2789 nm 调 Q 激光脉冲的输出,如图 11 所示,进一步表明了铋纳米材料的宽带非线性光学调制特性。

在 2019 年,山东大学何京良教授与深圳大学张晗教授^[80]合作制备了铋量子点,铋量子点材料在 $1.3 \mu\text{m}$ 处调制深度和饱和光强分别为 8.7% 和 $17.6 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。使用这种铋量子点材料作为饱和吸收体,研究人员实现了最短脉冲宽度为 510 ns,最高重复频率为 135 kHz 的高稳定 1341 nm 激光输出,如图 12 所示。

在 $1 \mu\text{m}$ 波段,山东师范大学刘杰教授课题组^[57]制备了少数层铋纳米片,调制深度高达 22.1%,饱和光强则为 $21.5 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。使用 880 nm 激光二极管泵浦 $\text{Nd} : \text{BGO}$ 晶体,实验获得了最高输出功率为 126 mW,最大输出脉冲重复频率约为 223 kHz 的 1065 nm 激光输出,最小脉冲宽度为 256 ns。2019 年,该小组使用 $\text{Nd} : \text{BGSO}$ 激光晶体,

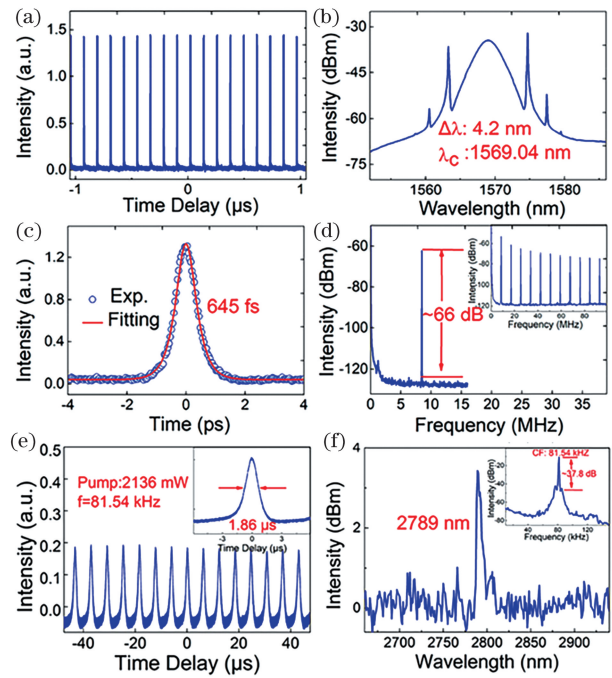


图 11 铋薄膜锁模掺铊光纤激光^[79]。(a) 脉冲序列; (b) 输出锁模光谱; (c) 自相关信号; (d) 射频谱; (e) 铋薄膜调 Q Er : ZBLAN 光纤激光输出的脉冲序列; (f) 输出调 Q 光谱

Fig. 11 Bismuth thin film mode-locked erbium-doped fiber laser^[79]. (a) Pulse train; (b) output mode-locked spectrum; (c) autocorrelation signal; (d) radio frequency spectrum; (e) pulse train from bismuth thin film Q-switched Er : ZBLAN fiber laser; (f) output Q-switched spectrum

获得了瓦级调 Q 激光输出,最小脉冲宽度为 376.5 ns,最高重复频率为 136.6 kHz,相应的脉冲能量和峰值功率最高分别为 $0.94 \mu\text{J}$ 和 2.48 W ^[81]。

Chu 等^[56, 58]在使用铋烯纳米材料产生红外脉冲激光方面也做了不少工作。研究人员使用液相剥离法制备了铋烯量子点,量子点的尺寸小于 4 nm,厚度为 10~12 层。同时使用常规的 Z 扫描技术确定铋烯量子点在 1、1.34、2 μm 的饱和光强和调制深度分别为 $32 \text{ MW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 18.1%、 $190 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 5.1%,以及 $180 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 15.4%。可以看出,该团队制备的铋烯量子点的饱和光强相对较小,而调制深度相对较大。这意味着在同样泵浦条件下,使用铋烯量子点获得的调 Q 脉冲宽度会变窄。实验中,在 1、1.34、2 μm 获得的最小脉冲宽度分别为 150、155、440 ns,基本上可以说明饱和吸收体大的调制深度对产生短调 Q 脉冲的作用规律。另外,使用铋烯量子点的光热效应,深圳大学王云征等^[51]还实现了全光开关,这对推动铋烯纳米材料在

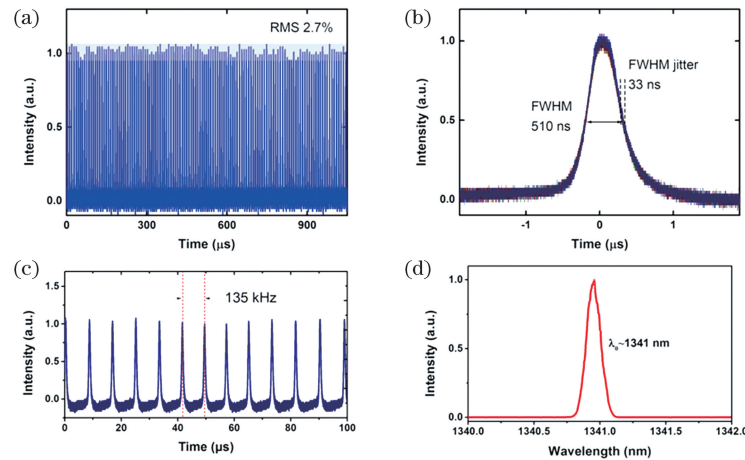


图 12 铋烯调 Q 激光^[80]。(a)~(c)不同时间尺度的脉冲图;(d)输出光谱

Fig. 12 Bismuthene Q-switched laser^[80]. (a)~(c) Pulses with different time scales; (d) output spectrum

光通信和光计算等领域的发展有重要的指导意义。

4 总结与展望

铋纳米材料具有很多传统材料不具备的优异光电性质,特别是其卓越的非线性光学性质在构建新型光电材料与器件方面有着巨大的应用前景。概述了铋纳米材料的制备表征、非线性光学性质,特别是光调制深度和饱和吸收特性的研究进展和激光应用,介绍了铋纳米材料在光电信息领域的应用潜力。

但不可否认的是,铋纳米材料的发展相较于石墨烯等材料起步较晚,其光学性质的研究也刚刚开始。未来的铋纳米材料的研究方向,可能有以下几个方面:

1) 理论研究方面,铋纳米材料的电子能带结构已基本清晰,但光生载流子与其光学性质的研究较少,对理论模型和微观机制的研究仍需要进一步深入;

2) 虽然生长在硅上的铋纳米材料制备工艺已经较为成熟,但铋纳米材料硅基光子学方面的应用仍亟待开发;

3) 铋纳米材料展现出良好的非线性光学吸收特性,也已实现了锁模光纤激光输出,但固体锁模激光尚未报道,而且在中红外波段锁模脉冲宽度高达 ns 量级,显然研究者需要进一步优化铋烯纳米材料非线性光学特性,实现上述锁模激光的突破。

相信随着铋烯纳米材料在制备工艺和性质研究方面的不断深入,铋烯材料必然会在光电信息技术和材料科学技术领域发挥更大的优势。

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] Schedin F, Geim A K, Morozov S V, et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene [J]. *Nature Materials*, 2007, 6(9): 652-655.

[3] Novoselov K S, Fal'ko V I, Colombo L, et al. A roadmap for graphene [J]. *Nature*, 2012, 490(7419): 192-200.

[4] Georgakilas V, Otyepka M, Bourlinos A B, et al. Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(11): 6156-6214.

[5] 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.

[6] Chu H W, Zhao S Z, Li T, et al. Dual-wavelength passively Q-switched nd, mg : LiTaO₃ laser with a monolayer graphene as saturable absorber [J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2015, 21(1): 343-347.

[7] Xu M S, Liang T, Shi M M, et al. Graphene-like two-dimensional materials [J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113(5): 3766-3798.

[8] 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.

[9] Kim K, Choi J Y, Kim T, et al. A role for graphene in silicon-based semiconductor devices [J]. *Nature*, 2011, 479(7373): 338-344.

[10] Pan L X, Xia Q L. Research progress of novel 2D semiconductor material arsenene [J]. *Materials Reports*, 2019, 33(S1): 22-27.

潘留仙, 夏庆林. 新型二维半导体材料砷烯的研究进展 [J]. *材料导报*, 2019, 33(S1): 22-27.

- [11] Li H, Wu J, Yin Z Y, et al. Preparation and applications of mechanically exfoliated single-layer and multilayer MoS₂ and WSe₂ nanosheets[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2014, 47(4): 1067-1075.
- [12] Peng B, Ang P K, Loh K P. Two-dimensional dichalcogenides for light-harvesting applications [J]. *Nano Today*, 2015, 10(2): 128-137.
- [13] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, et al. Single-layer MoS₂ transistors [J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(3): 147-150.
- [14] Mak K F, Lee C, Hone J, et al. Atomically thin MoS₂: a new direct-gap semiconductor [J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105(13): 136805.
- [15] Splendiani A, Sun L, Zhang Y B, et al. Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂ [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(4): 1271-1275.
- [16] Butler S Z, Hollen S M, Cao L Y, et al. Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(4): 2898-2926.
- [17] Li L K, Yu Y J, Ye G J, et al. Black phosphorus field-effect transistors [J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(5): 372-377.
- [18] Huang Y X, Zhang S L, Guo S Y, et al. Group V materials: from bulk to monolayer [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2017, 62(20): 2233-2251.
黄雅歆, 张胜利, 郭诗颖, 等. 第五主族材料: 从三维到单层材料 [J]. *科学通报*, 2017, 62(20): 2233-2251.
- [19] Island J O, Steele G A, van der Zant H S J, et al. Environmental instability of few-layer black phosphorus [J]. *2D Materials*, 2015, 2(1): 011002.
- [20] Castellanos-Gomez A, Vicarelli L, Prada E, et al. Isolation and characterization of few-layer black phosphorus [J]. *2D Materials*, 2014, 1(2): 025001.
- [21] Yao M Y, Zhu F, Han C Q, et al. Topologically nontrivial bismuth(111) thin films [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 21326.
- [22] Takayama A, Sato T, Souma S, et al. Anomalous Rashba effect of bismuth(111) thin films studied by high-resolution spin- and angle-resolved photoemission spectroscopy [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2012, 30(4): 04E107.
- [23] Kou L Z, Tan X, Ma Y D, et al. Tetragonal bismuth bilayer: a stable and robust quantum spin hall insulator [J]. *2D Materials*, 2015, 2(4): 045010.
- [24] Zhang S L, Xie M Q, Li F Y, et al. Semiconducting group 15 monolayers: a broad range of band gaps and high carrier mobilities [J]. *Angewandte Chemie*, 2016, 128(5): 1698-1701.
- [25] Aktürk E, Aktürk O Ü, Ciraci S. Single and bilayer bismuthene: stability at high temperature and mechanical and electronic properties [J]. *Physical Review B*, 2016, 94: 014115.
- [26] Ersan F, Aktürk E, Ciraci S. Stable single-layer structure of group-V elements [J]. *Physical Review B*, 2016, 94(24): 245417.
- [27] Kadioglu Y, Kilic S B, Demirci S, et al. Modification of electronic structure, magnetic structure, and topological phase of bismuthene by point defects [J]. *Physical Review B*, 2017, 96(24): 245424.
- [28] Liu M Y, Huang Y, Chen Q Y, et al. Strain and electric field tunable electronic structure of buckled bismuthene [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(63): 39546-39555.
- [29] Chen R B, Jang D J, Lin M C, et al. Optical properties of monolayer bismuthene in electric fields [J]. *Optics Letters*, 2018, 43(24): 6089-6092.
- [30] Sun Z L, Chu H W, Zhao S Z, et al. Optical properties enhancement of buckled bismuthene in mid-infrared region: a theoretical first-principle study [J]. *Molecular Simulation*, 2020, 46(13): 1004-1010.
- [31] Ogrin Y F, Lutskii V N, Elinson M I. Observation of quantum size effects in thin bismuth films [J]. *JETP Letters*, 1966, 3: 71-73.
- [32] Yang F Y, Liu K, Hong K, et al. Large magnetoresistance of electrodeposited single-crystal bismuth thin films [J]. *Science*, 1999, 284(5418): 1335-1337.
- [33] Nagao T, Doi T, Sekiguchi T, et al. Epitaxial growth of single-crystal ultrathin films of bismuth on Si(111) [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2000, 39(7S): 4567-4570.
- [34] Xiao S H, Wei D H, Jin X F. Bi(111) thin film with insulating interior but metallic surfaces [J]. *Physical Review Letters*, 2012, 109(16): 166805.
- [35] Walker E S, Na S R, Jung D, et al. Large-area dry transfer of single-crystalline epitaxial bismuth thin films [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(11): 6931-6938.
- [36] Zhao W, Zhao Y, Zhu B B, et al. Anisotropic thermoelectric effect and field-effect devices in epitaxial bismuthene on Si(111) [J]. *Nanotechnology* 2020, 31(47): 475202.
- [37] Reis F, Li G, Dudy L, et al. Bismuthene on a SiC substrate: a candidate for a high-temperature quantum spin Hall material [J]. *Science*, 2017, 357(6348): 287-290.
- [38] Nagao T, Yaginuma S, Saito M, et al. Strong lateral growth and crystallization via two-dimensional allotropic transformation of semi-metal Bi film [J]. *Surface Science*, 2005, 590(1): 247-252.
- [39] Kawakami N, Lin C L, Kawai M, et al. One-

- dimensional edge state of Bi thin film grown on Si(111)[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107(3): 031602.
- [40] Drozdov I K, Alexandradinata A, Jeon S, et al. One-dimensional topological edge states of bismuth bilayers[J]. *Nature Physics*, 2014, 10(9): 664-669.
- [41] Pumera M, Sofer Z. 2D monoelemental arsenene, antimonene, and bismuthene: beyond black phosphorus[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(21): 1605299.
- [42] Scott S A, Kral M V, Brown S A. A crystallographic orientation transition and early stage growth characteristics of thin Bi films on HOPG[J]. *Surface Science*, 2005, 587(3): 175-184.
- [43] Lu Y H, Xu W T, Zeng M G, et al. Topological properties determined by atomic buckling in self-assembled ultrathin Bi(110) [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(1): 80-87.
- [44] Tian J, Guo L, Shen S, et al. Research progress on preparation of graphene by liquid exfoliation method [J]. *China Powder Science and Technology*, 2017, 23(3): 45-49.
田杰, 郭丽, 沈嵩, 等. 液相剥离法制备石墨烯研究进展[J]. *中国粉体技术*, 2017, 23(3): 45-49.
- [45] Lou H, Qin D X, Wang Z Z, et al. The progress in preparation of graphene by liquid phase exfoliation [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2019, 46(15): 95-96.
娄昊, 秦登雪, 汪贞贞, 等. 液相剥离法制备石墨烯进展[J]. *广东化工*, 2019, 46(15): 95-96.
- [46] Yuan Z Z, Liu D M, Tian N, et al. Structure, preparation and properties of phosphorene[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2016, 74(6): 488-497.
袁振洲, 刘丹敏, 田楠, 等. 二维黑磷的结构、制备和性能[J]. *化学学报*, 2016, 74(6): 488-497.
- [47] Lu L, Liang Z M, Wu L M, et al. Few-layer bismuthene: sonochemical exfoliation, nonlinear optics and applications for ultrafast photonics with enhanced stability[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2018, 12(1): 1870012.
- [48] Zhou J, Chen J C, Chen M X, et al. Few-layer bismuthene with anisotropic expansion for high-areal-capacity sodium-ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(12): 1807874.
- [49] Lu L, Wang W H, Wu L M, et al. All-optical switching of two continuous waves in few layer bismuthene based on spatial cross-phase modulation [J]. *ACS Photonics*, 2017, 4(11): 2852-2861.
- [50] Chai T, Li X H, Feng T C, et al. Few-layer bismuthene for ultrashort pulse generation in a dissipative system based on an evanescent field [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(37): 17617-17622.
- [51] Wang Y Z, Huang W C, Zhao J L, et al. A bismuthene-based multifunctional all-optical phase and intensity modulator enabled by photothermal effect[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(4): 871-878.
- [52] Wang C, Wang L, Li X H, et al. Few-layer bismuthene for femtosecond soliton molecules generation in Er-doped fiber laser [J]. *Nanotechnology*, 2019, 30(2): 025204.
- [53] Guo B, Wang S H, Wu Z X, et al. Sub-200 fs soliton mode-locked fiber laser based on bismuthene saturable absorber [J]. *Optics Express*, 2018, 26(18): 22750-22760.
- [54] Guo P L, Li X H, Chai T, et al. Few-layer bismuthene for robust ultrafast photonics in C-band optical communications [J]. *Nanotechnology*, 2019, 30(35): 354002.
- [55] Feng T, Li X, Chai T, et al. Few-layer bismuthene for 1- μm ultrafast laser applications [EB/OL]. (2019-05-23) [2021-01-22]. <https://doi.org/10.3762/bxiv.2019.28.v1>.
- [56] Pan H, Huang W C, Chu H W, et al. Bismuthene quantum dots based optical modulator for MIR lasers at 2 μm [J]. *Optical Materials*, 2020, 102: 109830.
- [57] Feng X Y, Hao Q Q, Lin Y K, et al. Bismuth nanosheets Q-switched Nd : BGO laser operating at 1065 nm with 880 nm laser-diode pumping [J]. *Optics & Laser Technology*, 2020, 127: 106152.
- [58] Dong L, Huang W C, Chu H W, et al. Passively Q-switched near-infrared lasers with bismuthene quantum dots as the saturable absorber [J]. *Optics & Laser Technology*, 2020, 128: 106219.
- [59] Yang Q Q, Liu R T, Huang C, et al. 2D bismuthene fabricated via acid-intercalated exfoliation showing strong nonlinear near-infrared responses for mode-locking lasers [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(45): 21106-21115.
- [60] Yang Y C, Niu Y. Fabrication of Bi nanoparticles through electrochemical method and investigation on its lithium storage property [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2019, 46(7): 50-51.
杨应昌, 牛雨. 铋纳米材料的电化学制备及储锂性能研究 [J]. *广东化工*, 2019, 46(7): 50-51.
- [61] Franken P A, Hill A E, Peters C W, et al. Generation of optical harmonics [J]. *Physical Review Letters*, 1961, 7(4): 118-121.
- [62] Armstrong J A, Bloembergen N, Ducuing J, et al. Interactions between light waves in a nonlinear dielectric [J]. *Physical Review*, 1962, 127(6): 1918-1939.

- [63] Sun Y L, Wang X, Liu J, et al. Research progress in nonlinear optical materials[J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2011, 19(5): 51-54.
孙玉玲, 王新, 刘杰, 等. 非线性光学材料研究现状与应用前景[J]. 化工科技, 2011, 19(5): 51-54.
- [64] Ma Z J, Wei R F, Hu Z L, et al. 2D materials and quasi-2D materials: nonlinear optical properties and corresponding applications [J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(7): 0703002.
马志军, 魏荣妃, 胡忠亮, 等. 2D 材料和准 2D 材料的非线性光学特性及应用[J]. 中国激光, 2017, 44(7): 0703002.
- [65] Shi J C, Chu H W, Li Y, et al. Synthesis and nonlinear optical properties of semiconducting single-walled carbon nanotubes at 1 μm [J]. Nanoscale, 2019, 11(15): 7287-7292.
- [66] Pan H, Cao L H, Chu H W, et al. Broadband nonlinear optical response of InSe nanosheets for the pulse generation from 1 to 2 μm [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(51): 48281-48289.
- [67] Chu H W, Li Y, Wang C, et al. Recent investigations on nonlinear absorption properties of carbon nanotubes [J]. Nanophotonics, 2020, 9(4): 761-781.
- [68] Ling W J, Sun R, Chen C, et al. Passively Q-switched mode-locked Tm : LuAG laser with reflective MoS₂ saturable absorber [J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(8): 0808002.
令维军, 孙锐, 陈晨, 等. 基于反射式 MoS₂ 可饱和吸收体调 Q 锁模 Tm : LuAG 激光器[J]. 中国激光, 2019, 46(8): 0808002.
- [69] Liu H Y, Chang J H, Feng X X, et al. Research on double passively Q-switched laser based on graphene quantum dots and molybdenum disulfide[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(11): 1101001.
刘海洋, 常建华, 冯潇潇, 等. 基于石墨烯量子点与二硫化钼的双被动调 Q 激光器研究[J]. 中国激光, 2020, 47(11): 1101001.
- [70] Zhang Y J, Liu J, Cai Y W, et al. Research on vibration performance of all-polarization-maintaining erbium-doped mode-locked fiber laser based on carbon nanotube [J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(9): 0901003.
张亚静, 刘杰, 蔡娅雯, 等. 碳纳米管锁模全保偏掺铒光纤激光器的振动性能的研究[J]. 中国激光, 2020, 47(9): 0901003.
- [71] Hu Y T, Chu H W, Li D Z, et al. Enhanced Q-switching performance of magnetite nanoparticle via compositional engineering with Ti₃C₂ MXene in the near infrared region [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 81: 51-57.
- [72] Zhang T, Chu H W, Dong L, et al. Synthesis and optical nonlinearity investigation of novel Fe₃O₄ @ Ti₃C₂ MXene hybrid nanomaterials from 1 to 2 μm [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2021, 9(5): 1772-1777.
- [73] Pan H, Chu H W, Pan Z B, et al. Large-scale monolayer molybdenum disulfide (MoS₂) for mid-infrared photonics [J]. Nanophotonics, 2020, 9(16): 4703-4710.
- [74] Zhang J, Jiang T, Zhou T, et al. Saturated absorption of different layered Bi₂Se₃ films in the resonance zone [J]. Photonics Research, 2018, 6(10): C8-C14.
- [75] Jiang T, Yin K, Wang C, et al. Ultrafast fiber lasers mode-locked by two-dimensional materials: review and prospect [J]. Photonics Research, 2020, 8(1): 78-90.
- [76] Zhang C X, Ouyang H, Miao R L, et al. Anisotropic nonlinear absorption: anisotropic nonlinear optical properties of a SnSe flake and a novel perspective for the application of all-optical switching [J]. Advanced Optical Materials, 2019, 7(18): 1970068.
- [77] Bai R X, Yang J H, Wei D H, et al. Research progress of low-dimensional semiconductor materials in field of nonlinear optics [J]. Acta Physica Sinica, 2020, 69(18): 184211.
白瑞雪, 杨珏哈, 魏大海, 等. 低维半导体材料在非线性光学领域的研究进展 [J]. 物理学报, 2020, 69(18): 184211.
- [78] Liu J J, Huang H, Zhang F, et al. Bismuth nanosheets as a Q-switcher for a mid-infrared erbium-doped SrF₂ laser [J]. Photonics Research, 2018, 6(8): 762-767.
- [79] Du L, Lu D L, Li J, et al. Broadband nonlinear optical response of single-crystalline bismuth thin film [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(39): 35863-35870.
- [80] Su X C, Wang Y R, Zhang B T, et al. Bismuth quantum dots as an optical saturable absorber for a 1.3 μm Q-switched solid-state laser [J]. Applied Optics, 2019, 58(7): 1621-1625.
- [81] Feng X Y, Lin Y K, Yu X R, et al. Continuous-wave and Q-switched Nd : BGSO lasers based on bismuth nanosheets absorber [J]. Applied Optics, 2019, 58(24): 6545-6548.

Recent Progress on Fabrication, Characterization and Nonlinear Optical Properties of Bismuth-Based Nanomaterials

Chu Hongwei, Li Dechun*

School of Information Science and Engineering, Shandong University, Qingdao, Shandong 266237, China

Abstract

Significance Since the discovery of graphene in 2004, new mono-element based two-dimensional opto-electronic nanomaterials have received a great attention owing to the novel and excellent optoelectronic, electronic and mechanical features. Especially in recent years, it has stimulated the researchers to investigate the group-VA nanomaterials because of the excellent physiochemical properties. As a transition metal in group-VA, bismuth-based nanomaterials have been one of the research hot spots in the fields of materials and optics, which show great potential in the applications of electronics, opto-electronics and nonlinear optics, etc.

Progress Generally speaking, the optical and electronic properties of the bismuth based nanomaterials (including bismuthene) are related to the band structures and the carrier mobility in the nanomaterial systems. Normally, the design, fabrication and characterization have important impacts on the optical and electronic applications of the bismuth based nanomaterials. It is no doubt that the theoretical simulation, experimental study and the final application of the bismuth based nanomaterials have attracted a lot of attentions. Therefore, we briefly introduce the theoretical and experimental studies in terms of the simulation, fabrication, characterization and nonlinear optical applications in the recent years in this review. Theoretically, the first-principle simulation is the most powerful tool to understand the stability, band structures and carrier mobility. Up to date, both Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) hybrid-density functional theory (DFT) calculation and Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) exchange-correlation functional calculation are used to simulate the monolayer bismuthene bandstructures and densities of states no matter taking the spin-orbit coupling (SOC) effect into account or not. Experimentally, different fabrication strategies of the bismuth based nanomaterials are reported. In 1960s, the physically sputtering method was taken to make the high quality bismuth ultrathin film in the micro-nano scale. With the development of the technology, molecular beam epitaxy (MBE) technology, ultrahigh vacuum (UHV) evaporation technology and the liquid-phase exfoliation (LPE) technology were proposed to obtain the few-layered bismuth ultrathin membranes. It was found that with different substrates, owing to the different lattice mismatching, the initial disordered wetting layer owing to the bismuth substrate interaction at the interface was observed, following by the stack of the bismuth layers until the normal lattice formation of the bismuth film. Obviously, the bismuth-based nanomaterials have the different topological insulating features. Thus the bismuth based nanomaterials are expected to possess a large nonlinear optical susceptibility like other topological insulators. Since 2017, researchers have investigated the nonlinear optical properties of few-layered bismuth based nanomaterials with different Z-scan and spatial phase modulation measurements. Currently, with the bismuthene in the fiber evanescent field as the saturable absorber, the minimum pulse duration of as short as 200 fs was realized in an Er-doped fiber at 1561 nm. While for the Yb or Tm doped fiber lasers, the mode-locking pulse duration was much longer. For the Q-switched operation, the shortest pulse durations at 1, 1.3 and 2 μm were measured as 150, 155 and 440 ns, respectively. However, in the mid-infrared optical region, no matter the gain medium was a bulk crystal (Er : SrF₂) or an Er : ZBLAN gain fiber, the pulse duration was as long as $\sim 1 \mu\text{s}$. In addition, owing to the thermo-optical effect of bismuth, the bismuth nanomaterials could be used to realize the all-optical modulation with another manipulating beam. The recent investigations confirmed that the bismuth nanomaterials, synthesized by a lot of methods with different structures and thicknesses, possessed the excellent nonlinear optical features so that they could be used to produce the stable pulses in the optical region from the near-infrared to the mid-infrared.

Conclusion and Prospect In conclusion, we briefly review the recent progress in the preparation, characterization and the nonlinear optical properties of bismuth-based nanomaterials, and highlight the research of the optical absorption features and the applications in the laser pulse generation. We believe that with the continuous in-depth research on preparation technology and properties of bismuthene nanomaterials, bismuthene materials will inevitably exert greater advantages in the fields of optoelectronic information technology and material science and technology.

However, the future research of bismuth nanomaterials should be emphasized in these three aspects:

1) In terms of theoretical research, the electronic band structure of bismuth nanomaterials has been basically clear, but there are few studies on photogenerated carriers and their optical properties, therefore, the theoretical model and micro-mechanism still need further research;

2) Although the preparation process of bismuth nanomaterials grown on silicon has been relatively mature, the application of bismuth nanomaterials in silicon-based photonics is still in urgent need of development;

3) The bismuth nanomaterials exhibit good nonlinear optical absorption characteristics and have achieved mode-locked fiber laser output. However, solid-state mode-locked lasers have not been reported, and the mode-locked pulse width in the mid-infrared band is as high as nanosecond. Obviously, researchers need to further study the effect of the anisotropy and topological properties of bismuthene materials on the nonlinear optical properties, and further optimize the nonlinear optical properties of bismuthene nanomaterials to achieve the breakthrough of the above-mentioned mode-locked laser.

Key words nanomaterials; bismuthene; nonlinear optical properties; mode-locking; Q-switching

OCIS codes 160.4236; 160.4330