

## 二维非线性材料 MXene 增强的全光波长转换器

王聪<sup>1</sup>, 杨飒<sup>2</sup>, 段敏<sup>3</sup>, 王子聪<sup>1</sup>, 周仁龙<sup>2</sup>, 宋宇锋<sup>3\*</sup><sup>1</sup>深圳大学物理与光电工程学院, 广东 深圳 518000;<sup>2</sup>广东第二师范学院物理与信息工程学院, 广东 广州 510303;<sup>3</sup>深圳大学电子与信息工程学院, 广东 深圳 518000

**摘要** 作为一种新兴的二维材料, MXene 是一种具有潜力的非线性光学材料, 为此制备 Nb<sub>2</sub>C 纳米片并使用分光光度计测量其吸收谱。首先通过氢氟酸刻蚀和液相剥离来制备 Nb<sub>2</sub>C 纳米片, 然后使用扫描电子显微镜来表征其形貌, 最后通过实验对其进行讨论。实验结果表明, MXene 所修饰的微纳光纤器件可以在通信波段实现四波混频现象, 四波混频的转换效率增强 5 dB; 对于恒定的泵浦光, 信号光的波长变化范围约为 4 nm; 当波长间隔为 0.4 nm 时, 逐渐增加信号光和泵浦光的放大功率, 则四波混频的转换效率会逐渐增加, 转换效率和入射功率呈线性关系, 转换效率并未出现饱和, 为此其具有进一步提升的空间。

**关键词** 非线性光学; MXene; 四波混频

中图分类号 O436

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202141.1419001

## Two-Dimensional Nonlinear Material MXene-Enhanced All-Optical Wavelength Converter

Wang Cong<sup>1</sup>, Yang Sa<sup>2</sup>, Duan Min<sup>3</sup>, Wang Zicong<sup>1</sup>, Zhou Renlong<sup>2</sup>, Song Yufeng<sup>3\*</sup><sup>1</sup> College of Physics and Optoelectronic Engineering, Shenzhen University, Shenzhen, Guangdong 518000, China;<sup>2</sup> School of physics and Information Engineering, Guangdong University of Education, Guangzhou, Guangdong 510303, China;<sup>3</sup> College of Electronic and Information Engineering, Shenzhen University, Shenzhen, Guangdong 518000, China

**Abstract** As an emerging two-dimensional material, MXene is a potential nonlinear optical material. For this purpose, Nb<sub>2</sub>C nanosheets are prepared and their absorption spectrum is measured with a spectrophotometer. Firstly, Nb<sub>2</sub>C nanosheets are prepared by hydrofluoric acid etching and liquid phase exfoliation. Then, the morphology of Nb<sub>2</sub>C nanosheets is characterized by scanning electron microscopy. Finally, it is discussed through experiments. Experimental results show that the micro-nano fiber device modified by MXene can achieve four-wave mixing in the communication band, and the conversion efficiency of four-wave mixing is increased by 5 dB; for a constant pump light, the wavelength range of signal light is about 4 nm; when the wavelength interval is 0.4 nm, gradually increase the amplification power of the signal light and pump light, the conversion efficiency of the four-wave mixing will gradually increase, the conversion efficiency and the incident power are linear, and the conversion efficiency does not appear to be saturated, so there is room for further improvement.

**Key words** nonlinear optics; MXene; four-wave mixing

**OCIS codes** 190.4360; 190.4223; 160.4330

收稿日期: 2020-12-29; 修回日期: 2021-01-20; 录用日期: 2021-02-23

基金项目: 广东省自然科学基金(2018A030313684)、广东省教育厅科研项目(2019KZDXM061, 2019KQNCX099, 2020ZDZX2059)

通信作者: \*yfsong@szu.edu.cn

## 1 引言

随着电信号的处理速度逐渐达到极限,全光信号的处理对实现超快传输速率的通信系统具有至关重要的作用<sup>[1-4]</sup>,但实现小尺寸和高性能的器件仍具有挑战,而选取合适的非线性材料是全光处理技术进一步发展的一个因素。常见的非线性材料有铌酸锂和光纤,虽然均被广泛研究,但均展现出较弱的非线性极化率,而且难以承受高效的全光信号处理,如小的相移以及大的散射损耗和光吸收损耗<sup>[3]</sup>,因此探究具有大非线性系数的非线性材料仍是研究热点之一<sup>[1,5-10]</sup>。

MXene 作为一种新兴的二维材料体系,因其具有超快光响应、宽带光吸收、高效能量转化和可调谐光电特性等优势而被广泛关注<sup>[11-15]</sup>。MXene 的化学通式为  $M_{n+1}X_nT_x$  ( $n=1,2,3,4$ ),其中  $M$  代表过渡金属元素, $T$  代表表面官能团, $X$  代表碳或/与氮,例如  $Ti_3C_2$ 、 $Ti_2C$ 、 $Nb_2C$  和  $V_2C$ <sup>[16-19]</sup>。MXene 具有较小的带隙,为此具有类似石墨烯的宽带吸收特性。MXene 的天然带隙结构也表明其在光电器件领域中比石墨烯具有更大的开关比,其具备高达  $10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  的电子迁移率<sup>[19]</sup>,相比于其他二维材料具有竞争优势。另外,单层 MXene 对光的吸收度约为  $1 \text{ \%}/\text{nm}$ <sup>[20]</sup>,这比单层石墨烯的吸收度还小,说明其具备更好的透光性。目前,采用氢氟酸刻蚀方法获得的多层 MXene 结构可通过离子掺杂等手段来调节光电特性。MXene 的光热转化效率高达  $100 \text{ \%}$ <sup>[21]</sup>,表明其在太阳能电池和海水净化方面具有潜在的优势<sup>[22]</sup>。2013 年, $Nb_2C$  被成功制备并展现出更强的光响应和更高的光热转化效率<sup>[23-24]</sup>,另外具有约为  $40 \text{ fs}$  的超快弛豫时间以及饱和吸收与反饱和吸收的现象<sup>[25]</sup>,其载流子的弛豫时间比石墨烯快,这表明  $Nb_2C$  在宽带、超快光子学

和光电器件具有潜在的应用。根据第一性原理,计算得到少层  $Nb_2C$  的带隙约为  $1 \text{ eV}$ ,表明  $Nb_2C$  具有宽带光吸收特性<sup>[25]</sup>。目前, $Nb_2C$  可作为电极材料并应用于超级电容器以及析氢光催化<sup>[26-27]</sup>,但在非线性光学领域的应用较缺乏。

本文采用简易的液相剥离法制备  $Nb_2C$  纳米片并使用分光光度计测量其吸收谱,其展现出宽带光响应特性。使用 Z 扫描装置测量  $Nb_2C$  的非线性光学特性,其在  $1550 \text{ nm}$  波段表现出反饱和和吸收现象,非线性吸收系数为  $0.02 \text{ cm}/\text{GW}$ 。使用  $Nb_2C$  修饰微纳光纤,则四波混频的转换效率增强  $5 \text{ dB}$ 。当波长间隔为  $0.4 \text{ nm}$  和入射功率为  $85 \text{ mW}$  时,转换效率为  $-51 \text{ dB}$ 。实验结果表明, $Nb_2C$  是一种优秀的非线性材料,在非线性应用领域具有潜在的优势。

## 2 MXene 的制备和表征

将  $10 \text{ g}$  的  $Nb_2AlC$  粉末缓慢添加到  $60 \text{ mL}$  且质量分数为  $40 \text{ \%}$  的氢氟酸(HF)水溶液中,室温下搅拌  $48 \text{ h}$  后使用去离子水反复洗涤以去除多余的 HF,直到 pH 值达到  $6$  左右。使用离心机(转速为  $3000 \text{ r}/\text{min}$ ,  $5 \text{ min}$ )去除块状材料,从而获得  $Nb_2C$  纳米片。将合成的多层  $Nb_2C$  分散在  $30 \text{ mL}$  的四丙基氢氧化铵(TPAOH)溶液中,室温下剧烈搅拌  $72 \text{ h}$  后使用去离子水以  $15000 \text{ r}/\text{min}$  的转速离心洗涤  $10 \text{ min}$ ,用来除去 TPAOH 分子,将沉淀物重新分散于  $30 \text{ mL}$  的去离子水中并离心  $1 \text{ min}$ 。以  $3000 \text{ r}/\text{min}$  的转速离心  $10 \text{ min}$  以去除未分层的  $Nb_2C$ 。收集含有少量  $Nb_2C$  纳米片的上清液,并离心  $10 \text{ min}$ (转速为  $15000 \text{ r}/\text{min}$ )后将沉淀物重新分散在乙醇中,并将其储存在冰箱(约为  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ )中以供进一步研究。图 1(a)为被 HF 刻蚀掉 Al 离子后获得的层状  $Nb_2C$ 。从图 1(a)可以看到,本课题组成功制备了  $Nb_2C$  纳米片。图 1(b)为少层的  $Nb_2C$  在

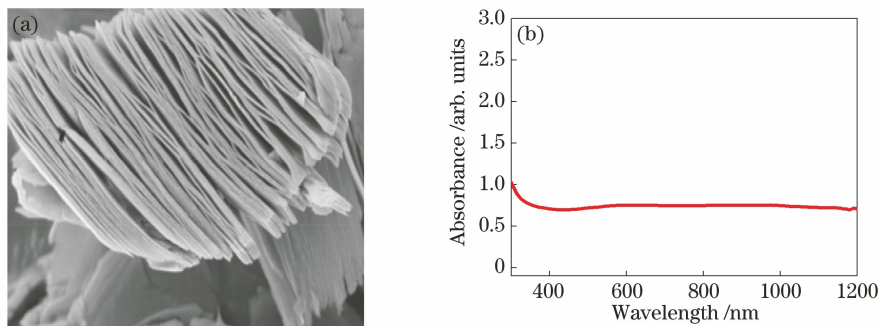


图 1  $Nb_2C$  的光学表征结果。(a)  $Nb_2C$  的 SEM 图像;(b)  $Nb_2C$  纳米片的线性吸收谱

Fig. 1 Optical characterization of  $Nb_2C$ . (a) SEM image of  $Nb_2C$ ; (b) linear absorption spectra of  $Nb_2C$  nanosheet

紫外到红外之间的线性吸收曲线。从图 1(b) 可以看到, 少层的  $\text{Nb}_2\text{C}$  具有宽带吸收特性。

使用 Z 扫描装置来研究  $\text{Nb}_2\text{C}$  在 1550 nm 波长处的非线性吸收特性, 结果如图 2 所示。实验使用钛宝石飞秒激光器(脉宽为 100 fs, 频率为 1 kHz)和光参量放大器(OPA)作为光源, 使用光衰减器来调节入射光的功率。入射光通过分束器后分成两束, 一束光被用作参考光, 另一束光通过透镜后聚焦在材料上。通过改变透镜的位置可以使光与材

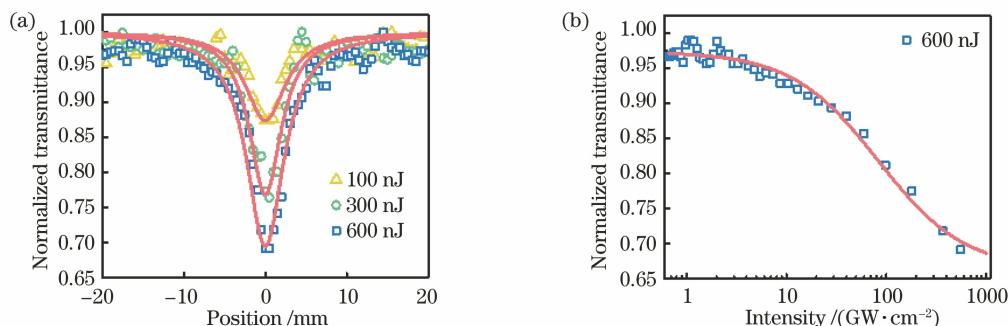


图 2 少层的  $\text{Nb}_2\text{C}$  纳米片在 1550 nm 波长处的非线性吸收特性。(a) Z 扫描实验结果;(b)归一化透过率与入射光强度的关系

Fig. 2 Nonlinear absorption characteristics of few layers of  $\text{Nb}_2\text{C}$  nanosheets at wavelength of 1550 nm.

(a) Z-scan experimental results; (b) relationship between normalized transmittance and intensity of incident light

### 3 实验结果与讨论

波长转换器的机理是基于材料的四波混频效应实现的, 四波混频效应是由材料的三阶非线性系数决定的。当两束不同波长的光在非线性介质中传输时, 若满足相位匹配条件便会出现四波混频现象, 相位匹配条件为  $\Delta k = \Delta k_M + \Delta k_W + \Delta k_{NL} = 0$ , 其中  $\Delta k_M$ 、 $\Delta k_W$  和  $\Delta k_{NL}$  分别为材料色散、波导色散和非线性效应所导致的相位失配。基于单模光纤的四波混频实验中,  $\Delta k_M$  值取决于光纤的材料特性; 对于一定的入射功率,  $\Delta k_{NL}$  值是不变的, 其可以通过偏振控制器来调节。综上可知, 四波混频响应是偏振敏感的, 为此可通过偏振控制器来调节入射光的偏振态以实现高效的相位匹配。四波混频效应的发生

料相互作用的光功率密度发生变化, 为此可以用来测量  $\text{Nb}_2\text{C}$  的非线性特性。使用双通道功率计来实时监测两束光的功率, 从而计算出不同透镜处的光透过率。 $\text{Nb}_2\text{C}$  在 800 nm 波长处具有饱和吸收特性, 在 1550 nm 波长处具有反饱和吸收特性, 其中反饱和吸收特性可以认为由双光子吸收引起的。使用非线性吸收模型测量  $\text{Nb}_2\text{C}$  的线性吸收系数、调制深度、饱和强度和 nonlinear 吸收系数, 值分别为  $4.61 \text{ cm}^{-1}$ 、21%、 $83.1 \text{ GW/cm}^2$  和  $0.0193 \text{ cm/GW}$ 。

会伴随新波长的产生, 因此四波混频现象可用于构建波长转换器, 基于四波混频的波长转换器的转换效率定义为新波光功率与入射信号功率之比。

全光波长转换的实验装置如图 3 所示, 其中 RF 为射频源, EDFA 为掺铒光纤放大器, PC 为偏振控制器, OC 为光耦合器, MF 为微纳光纤。实验中光源选用可调谐外腔激光器, 分别用作泵浦光源 (source 1) 和信号光源 (source 2), 泵浦光源通过掺铒光纤放大器来放大功率, 偏振控制器用于调节两个人射光源的偏振态, 并通过 50:50 的光耦合器将光束耦合进光放大器中, 最后注入到包裹有  $\text{Nb}_2\text{C}$  的微纳光纤中, 最后输出泵浦光和信号光。采用拉锥机中火焰加热的方式将单模光纤拉制成直径为  $7 \mu\text{m}$  的微纳光纤。当微纳光纤通入功率为  $30 \text{ mW}$

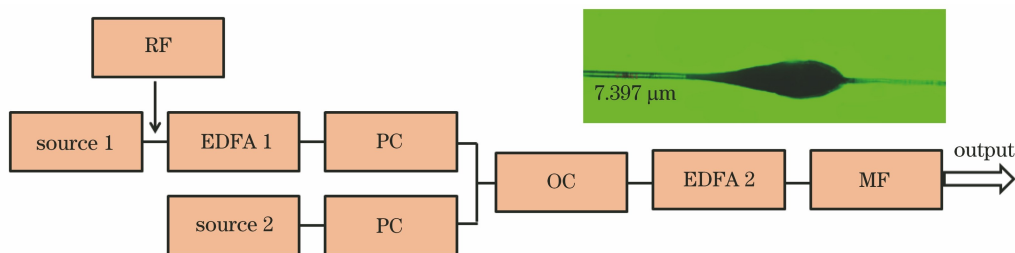


图 3 全光波长转换的实验装置

Fig. 3 Experimental apparatus for all-optical wavelength conversion

且波长为 1550 nm 的激光时,在微纳光纤处的 Nb<sub>2</sub>C 纳米片会被吸附到微纳光纤的强倏逝场处,此时一根基于 Nb<sub>2</sub>C 的微纳光纤制备完成,其损耗约为 6 dB。

利用 Nb<sub>2</sub>C 的三阶非线性光学效应,实现了基于 Nb<sub>2</sub>C 的微纳光纤波长转换器件的构建。无射频信号下的四波混频光谱如图 4(a) 所示。从图 4(a) 可以看到,当入射的泵浦光和信号光经过未修饰后的微纳光纤时,由于放大器的原因会产生强度较弱的新波长,而当微纳光纤被 Nb<sub>2</sub>C 修饰后,新波长的强度

会有所增强,转换效率增加了 5 dB,从而证明了 Nb<sub>2</sub>C 的非线性效应对四波混频的增强效果。10 GHz 射频下的四波混频光谱如图 4(b) 所示。从图 4(b) 可以看到,当入射的泵浦光和信号光的波长分别为 1550.0 nm 和 1550.4 nm 时,则产生的新波长分别为 1549.7 nm 和 1550.9 nm,这符合  $1/\lambda_1 + 1/\lambda_2 = 1/\lambda_3 + 1/\lambda_4$ ,其中  $\lambda_1$  为泵浦光的波长, $\lambda_2$  为信号光的波长, $\lambda_3$  为变换光的波长, $\lambda_4$  为闲频光的波长;当入射的泵浦光被射频调制器调制时,则重复频率为 10 GHz,所携带的信息会成功加载到两个新波长上。

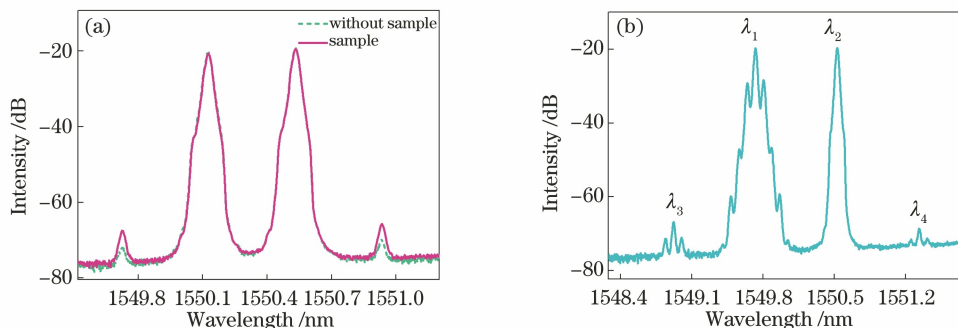


图 4 不同信号下的四波混频光谱。(a)无射频信号;(b) 10 GHz 的射频

Fig. 4 Four-wave mixing spectra of different signals. (a) No radio frequency signal; (b) radio frequency at 10 GHz

四波混频的转换效率会受到功率和波长间隔的影响,不同功率和波长间隔下的性能曲线如图 5 所示。从图 5(a)和图 5(b)可以看到,当信号光与泵浦

光的波长间隔大于 2 nm 时,转换效率会下降 3 dB,因此对于恒定的泵浦光,信号光的波长变化范围约为 4 nm;当波长间隔为 0.4 nm 时,逐渐增加信号光

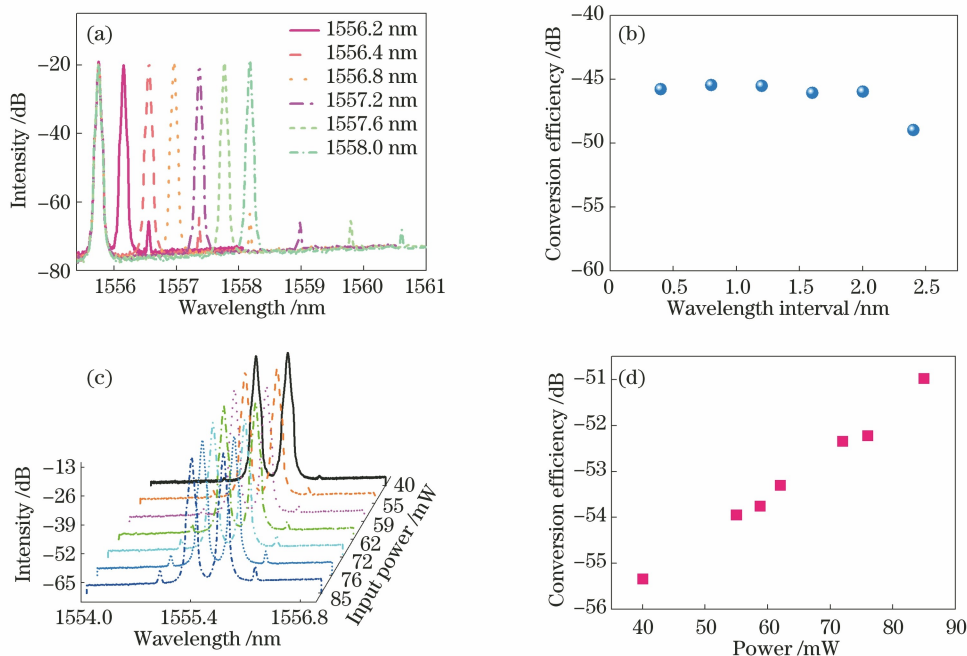


图 5 不同泵浦波长间隔和泵浦功率下的性能曲线。不同泵浦波长间隔下, (a)输出光谱,(b)转换效率;不同泵浦功率下,(c)输出光谱,(d)转换效率

Fig. 5 Performance curves at different pump wavelength intervals and pump power. Under different pump wavelength intervals, (a) output spectrum, (b) conversion efficiency; under different pump power, (c) output spectrum, (d) conversion efficiency



和泵浦光的放大功率,则四波混频的转换效率会逐渐增加。从图 5(c)和图 5(d)可以看到,当入射功率为 85 mW 时,转换效率为 -51 dB;转换效率和功率呈线性关系,转换效率还可进一步增加。

## 4 结 论

制备具有优良非线性光学特性的少层  $\text{Nb}_2\text{C}$ , 并将其涂覆在微纳光纤上。实验结果表明,基于  $\text{Nb}_2\text{C}$  的微纳光纤可作为全光波长转换器的微纳器件之一,该装置可转换高达频率为 10 GHz 的调制信号,转换效率为 -51 dB。 $\text{Nb}_2\text{C}$  等二维材料在光信号处理方面是有效的,可以进一步发展成为下一代光信号处理系统中稳定的非线性光学器件之一。

**致谢** 感谢深圳大学张晗教授在论文修改中给予指导和帮助。

## 参 考 文 献

- [1] Ferrari A C. Graphene photonics and optoelectronics [C]//Advanced Solid State Lasers 2016, October 30-November 3, 2016, Boston, Massachusetts, United States. Washington, DC: OSA, 2016: ATu3A.1.
- [2] Richardson D J, Fini J M, Nelson L E. Space-division multiplexing in optical fibres [J]. Nature Photonics, 2013, 7(5): 354-362.
- [3] Ellis A D, McCarthy M E, Al Khateeb M A Z, et al. Performance limits in optical communications due to fiber nonlinearity [J]. Advances in Optics and Photonics, 2017, 9(3): 429-503.
- [4] Cheng Q X, Bahadori M, Glick M, et al. Recent advances in optical technologies for data centers: a review[J]. Optica, 2018, 5(11): 1354-1370.
- [5] Xia F N, Wang H, Xiao D, et al. Two-dimensional material nanophotonics[J]. Nature Photonics, 2014, 8(12): 899-907.
- [6] Sun Z P, Martinez A, Wang F. Optical modulators with 2D layered materials [J]. Nature Photonics, 2016, 10(4): 227-238.
- [7] Wang C, Liu J, Zhang H. Ultrafast pulse lasers based on two-dimensional nanomaterials [J]. Acta Physica Sinica, 2019, 68(18): 188101.  
王聪, 刘杰, 张晗. 基于二维纳米材料的超快脉冲激光器[J]. 物理学报, 2019, 68(18): 188101.
- [8] Lin Q W, Zhou R L, Yang S, et al. Third-order nonlinearity and optical bistability regulation characteristic of graphene [J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(6): 0624001.  
林洽武, 周仁龙, 杨飒, 等. 石墨烯的三阶非线性和光双稳态调控特性 [J]. 光学学报, 2020, 40(6): 0624001.
- [9] Wei C, Shi H X, Luo H Y, et al. Research progress of pulsed mid-infrared fiber lasers using two-dimensional materials [J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(7): 0703009.  
韦晨, 史红霞, 罗鸿禹, 等. 基于二维材料调制的中红外脉冲光纤激光器的研究进展 [J]. 中国激光, 2017, 44(7): 0703009.
- [10] Zhou X, Zhai T Y. Fresh blood of two-dimensional materials: group IV-VI semiconductors [J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(7): 0703006.  
周兴, 翟天佑. 二维材料新起之秀: IV-VI 族半导体 [J]. 中国激光, 2017, 44(7): 0703006.
- [11] Zhao M Q, Ren C G, Ling Z, et al. Flexible MXene/carbon nanotube composite paper with high volumetric capacitance [J]. Advanced Materials, 2015, 27(2): 339-345.
- [12] Hantanasirisakul K, Gogotsi Y. Electronic and optical properties of 2D transition metal carbides and nitrides (MXenes) [J]. Advanced Materials, 2018, 30(52): e1804779.
- [13] Jhon Y I, Koo J, Anasori B, et al. Metallic MXene saturable absorber for femtosecond mode-locked lasers [J]. Advanced Materials, 2017, 29(40): 1702496.
- [14] Lin H, Wang X, Yu L, et al. Two-dimensional ultrathin MXene ceramic nanosheets for photothermal conversion [J]. Nano Letters, 2017, 17(1): 384-391.
- [15] Wang X, Kajiyama S, Iinuma H, et al. Pseudocapacitance of MXene nanosheets for high-power sodium-ion hybrid capacitors [J]. Nature Commun, 2015, 6: 6544.
- [16] Naguib M, Saito T, Lai S, et al.  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  (MXene)-polyacrylamide nanocomposite films [J]. RSC Advances, 2016, 6(76): 72069-72073.
- [17] Lei J C, Zhang X, Zhou Z. Recent advances in MXene: preparation, properties, and applications [J]. Frontiers of Physics, 2015, 10(3): 276-286.
- [18] Hong N V M, Huang H, Zhou K, et al. Recent progress in layered transition metal carbides and/or nitrides (MXenes) and their composites: synthesis and applications [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(7): 3039-3068.
- [19] Lai S, Jeon J, Jang S K, et al. Surface group modification and carrier transport properties of layered transition metal carbides ( $\text{Ti}_2\text{CT}_x$ , T: -OH, -F and -O) [J]. Nanoscale, 2015, 7(46): 19390-19396.
- [20] Shi C Y, Beidaghi M, Naguib M, et al. Structure of

- nanocrystalline  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene using atomic pair distribution function [J]. *Physical Review Letters*, 2014, 112(12): 125501.
- [21] Li R, Zhang L, Shi L, et al. MXene  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ : an effective 2D light-to-heat conversion material [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(4): 3752-3759.
- [22] Ying Y L, Liu Y, Wang X Y, et al. Two-dimensional titanium carbide for efficiently reductive removal of highly toxic chromium (VI) from water [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(3): 1795-1803.
- [23] Naguib M, Halim J, Lu J, et al. New two-dimensional niobium and vanadium carbides as promising materials for Li-ion batteries [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(43): 15966-15969.
- [24] Lin H, Gao S, Dai C, et al. A two-dimensional biodegradable niobium carbide (MXene) for photothermal tumor eradication in NIR-I and NIR-II biowindows [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(45): 16235-16247.
- [25] Gao L F, Chen H L, Zhang F, et al. Ultrafast relaxation dynamics and nonlinear response of few-layer niobium carbide MXene [J]. *Small Methods*, 2020, 4(8): 2000250.
- [26] Guo Z L, Zhou J, Zhu L G, et al. MXene: a promising photocatalyst for water splitting [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(29): 11446-11452.
- [27] Su T M, Peng R, Hood Z D, et al. One-step synthesis of  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}/\text{Nb}_2\text{C}$  (MXene) composites and their use as photocatalysts for hydrogen evolution [J]. *ChemSusChem*, 2018, 11(4): 688-699.