

层间电荷转移增强二硫化铼/石墨烯异质结薄膜的反饱和吸收特性

徐翔, 张莹, 刘增辉, 白杏, 王骏, 闫庆, 华灯鑫*

西安理工大学机械与精密仪器工程学院, 陕西 西安 710048

摘要 提高二维纳米材料的非线性光学响应, 推动非线性光学在光电子领域的应用, 是当前的一项巨大挑战, 而构建高质量的范德瓦耳斯异质结, 研究其非线性光学响应的内在机理, 是解决途径之一。本文采用液相剥离结合真空抽滤技术, 选择不同的混合方式(粉末混合、超声后混合、离心后混合), 构建了三种二硫化铼/石墨烯异质结薄膜, 并利用拉曼光谱仪、近红外吸收光谱仪以及原子力显微镜等对其进行了光学表征。采用自主搭建的高重复频率、窄脉宽飞秒 Z 扫描系统, 重点研究了上述异质结薄膜在 800 nm 处的非线性光学特性, 得到了其三阶非线性极化率虚部、品质因数等重要的非线性光学参数。结果表明: 异质结的成功构建使得材料的非线性光学响应显著增强, 超声后混合的二硫化铼/石墨烯薄膜的品质因数是纯二硫化铼薄膜的 3.5 倍, 纯石墨烯的 1.6 倍; 超声后混合的二硫化铼/石墨烯薄膜具有最高的反饱和和吸收特性, 其品质因数相较于粉末混合、离心后混合的异质结薄膜分别提高了 44% 和 27%。本文为范德瓦耳斯异质结的制备提供了新思路, 同时也为飞秒光限幅器件的研究打下了理论基础。

关键词 材料; 范德瓦耳斯异质结; 二硫化铼; 石墨烯; 非线性光学; 反饱和吸收

中图分类号 O437

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202141.2016002

Enhancement of Reverse Saturable Absorption of Rhenium Disulfide/Graphene Heterojunctions by Interlayer Charge Transfer

Xu Xiang, Zhang Ying, Liu Zenghui, Bai Xing, Wang Jun, Yan Qing, Hua Dengxin*

School of Mechanical and Precision Instrument Engineering, Xi'an University of Technology,

Xi'an, Shaanxi 710048, China

Abstract Improving the nonlinear optical (NLO) response of two-dimensional nanomaterials and motivating the NLO applications in optoelectronics are still highly challenging at present. One of the solutions is to construct van der Waals heterojunctions with high quality and clarify the internal mechanism in NLO response. In this study, rhenium disulfide (ReS_2)/graphene heterojunction films are successfully fabricated by liquid exfoliation combining vacuum filtration, with different mixing approaches adopted, including powder mixing, mixing after ultrasonic treatment, and mixing after centrifugation. A Raman spectrometer, a near-infrared spectrometer, and an atomic force microscope are utilized to characterize the optical properties of the heterojunctions. The NLO properties of these films are investigated by a self-developed open-aperture Z-scan system with a high repetition frequency and a narrow pulse width which is equipped with an 800 nm femtosecond laser. The imaginary part of the third-order nonlinear polarizability and figure of merit (FOM) of these films are obtained. The results show that the NLO response of ReS_2 /graphene films is significantly enhanced owing to the successful heterojunction construction. The FOM of ReS_2 /graphene films prepared by mixing after ultrasonic treatment is 3.5 times that of ReS_2 film and 1.6 times that of graphene. The ReS_2 /graphene films in the case of mixing after ultrasonic treatment show the strongest

收稿日期: 2021-06-16; 修回日期: 2021-07-06; 录用日期: 2021-07-19

基金项目: 中国博士后科学基金(2020M673611XB)、陕西省教育厅科研基金(20JK0781)

通信作者: *xauthdx@163.com

reverse saturable absorption characteristics, and their FOM is 44% and 27% higher than that of films prepared by powder mixing and mixing after centrifugation, respectively. This paper provides a new idea for the fabrication of van der Waals heterojunctions and lays a theoretical foundation for the research of femtosecond optical limiters.

Key words materials; van der Waals heterojunction; ReS_2 ; graphene; nonlinear optics; reverse saturable absorption

OCIS codes 160.4330; 230.0250

1 引言

近年来,二维层状材料以其诸多有别于传统材料的独特的、优异的光电性能(如超快载流子迁移率、可调的电子结构)吸引了科研人员的广泛关注。一方面,相较于其块体结构,二维层状材料具有更适合的能带结构、更优异的电子学及光子学特性,以及更大的比表面积^[1-2];另一方面,相比于传统的异质结,两种二维层状材料不需要考虑晶格匹配,通过范德瓦耳斯力就可构建范德瓦耳斯异质结^[3-5]。范德瓦耳斯异质结以其在线性光学领域展现出的层间电荷转移、邻近诱导自旋弛豫及层间激子等协同作用^[6-7],被广泛应用于光电探测器^[8-9]、发光二极管^[10-11]等光电子器件中,显著提高了此类器件的载流子迁移率^[12]和开关比^[13-14]。然而,这些范德瓦耳斯异质结在非线性光学(NLO)方面的性质和应用并未得到充分的系统研究。Lu等^[15]通过液相剥离法制备了石墨烯/ WS_2 异质结薄膜,获得了增强的非线性光学响应,并重点研究了异质结界面处的层间电荷转移。Quan等^[16]采用液相剥离法制备了 $\text{MoTe}_2/\text{MoS}_2$ 薄膜,随后对其非线性光学特性进行了研究。Ma等^[17]成功构建了 $\text{ZnSnO}_3/\text{MoS}_2$ 异质结,并研究了此种异质结的能带排列。上述工作均采用液相剥离法构建了范德瓦耳斯异质结,然而,在非线性光学领域研究中,对于此类异质结仍存在一个有趣的问题尚未得到关注,即:在范德瓦耳斯异质结构建过程中,改变两种材料的混合方式,其非线性光学特性是否会受到影响?同时,不同的材料混合方式对范德瓦耳斯异质结非线性光学特性的增强机理也有待阐明。

自2004年被发现以来,石墨烯就以超高的载流子迁移率、超快的载流子动力学特性以及超大的比表面积,成为最具代表性的二维材料^[18-19]。随后,石墨烯被证明具有优异的宽带非线性光学特性^[20-22],已被广泛应用于多波段的锁模器件、调Q器件以及光限幅器等非线性光学器件中^[23-24]。二硫化铼(ReS_2)作为过渡金属硫化物(TMDs)家族中的一员,不仅继承了过渡金属硫化物的优点(如具有可调

的禁带宽度等),还具有独特的1T相结构,因而展现出了诸多独特、优异的光学、电子学性能:1) ReS_2 具有类单层特性,即材料的光学、电子学性能与其层数无关,特别是 ReS_2 始终为直接带隙半导体,电子跃迁时无需声子辅助,因此相较于其他二维材料具有更优异的非线性光学响应,如高的非线性极化率、品质因数(FOM)和调制深度等^[25-27];2) ReS_2 与其他二维材料混合形成范德瓦耳斯异质结后,在界面场的作用下,电子迁移率明显增大,载流子动力学特性显著增强^[28]。然而,构建的 ReS_2 基异质结是否能够提高非线性光学特性始终是一个开放式问题。

本文采用液相剥离法结合真空抽滤转移技术制备 ReS_2 /石墨烯异质结薄膜,在制备过程中选择不同的材料混合方式,得到了三种 ReS_2 /石墨烯异质结薄膜,并采用拉曼光谱仪、近红外吸收光谱仪以及原子力显微镜等对其进行了光学表征;随后,使用自主搭建的飞秒Z扫描系统对制备得到的 ReS_2 、石墨烯以及三种异质结薄膜的非线性光学性能进行了系统研究,并计算得到了三阶非线性极化率虚部 $\text{Im}\chi^{(3)}$ 、品质因数等重要的非线性光学参数。

2 材料制备及Z扫描系统搭建

2.1 ReS_2 /石墨烯异质结的制备

液相剥离法是制备异质结材料使用最广、操作最为简便的方法,共有三个重要阶段:1)粉末准备阶段。准备高质量的粉末材料,以备后续使用。2)超声阶段。将粉末材料与合适的溶液混合后在超声剥离机中进行超声处理。超声处理过程中,块体粉末层间的范德瓦耳斯力被破坏,形成片层结构。3)离心阶段。将超声处理后的悬浮液置于高速离心机中进行离心处理,由于质量不同,层数较多的材料以及未被超声剥离的块体结构会率先沉积在离心管的管壁或管底,取上清液即可得到含有少层纳米片的分散液。在制备异质结材料时,两种材料可在上述三个阶段中的任意阶段混合,然而采用不同混合方式制备的异质结薄膜,其光谱学、非线性光学等特性的差异还尚不清晰。因此,本文采用液相剥离法,选择三种混合方法,制备三种 ReS_2 /石墨烯异质结。

三种不同混合方法(粉末混合、超声后混合和离心后混合)制备 ReS_2 /石墨烯异质结薄膜的方法如图 1 所示。

1) 粉末混合。将 150 mg ReS_2 粉末与 150 mg 石墨烯粉末直接与 500 mL N-甲基吡咯烷酮(NMP)进行混合,然后将混合粉末置于功率为 550 W 的超声剥离机中超声处理 3 h,随后将超声处理后的悬浮液置于高速离心机中,以 6000 r/min 的转速离心 20 min,取上清液即可得到第一种 ReS_2 /石墨烯异质结纳米片。

2) 超声后混合。将 150 mg ReS_2 粉末与 150 mg 石墨烯粉末分别与 250 mL NMP 溶液混合,

然后分别进行超声处理,超声参数不变;将超声后的悬浮液混合,再进行离心处理,离心参数不变,取上清液即可得到第二种 ReS_2 /石墨烯异质结纳米片。

3) 离心后混合。将 150 mg ReS_2 粉末与 150 mg 石墨烯粉末分别与 250 mL NMP 溶液混合,然后分别依次进行超声、离心处理,参数均不变。取离心处理后的上清液混合,即可得到第三种 ReS_2 /石墨烯异质结纳米片。

之后,使用真空抽滤转移法将三种不同混合方法制备的 ReS_2 /石墨烯异质结抽滤成膜,通过控制抽滤体积获得厚度大致相同的薄膜,然后将薄膜转移至 0.1 mm 厚的玻璃基片上,以备后续使用。

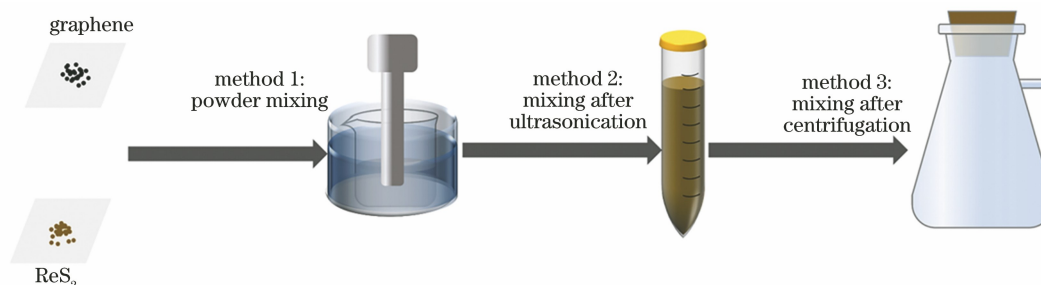


图 1 不同混合方法制备 ReS_2 /石墨烯异质结薄膜的过程

Fig. 1 Preparation process of ReS_2 /graphene heterostructure films with different mixing methods

2.2 飞秒 Z 扫描系统的搭建

为了研究三种不同混合方法制备的 ReS_2 /石墨烯薄膜的非线性光学特性,本课题组自主搭建了一套宽波段、高重复频率的开孔飞秒 Z 扫描系统^[29-31]。该系统的部分光路如图 2 所示,其中激光器选用的是一台中心波长为 800 nm、重复频率为 1 kHz,脉冲宽度为 35 fs 的钛宝石激光器。激光器发出的光源经过衰减器和斩波器后通过一个焦距为 175 mm 的透镜聚焦,用刀口法测得光斑半径约为 30 μm 。随后,光线通过放置在平台上的待测样品后被光电探测器(Thorlabs, PAD100A, 美国)接收。使用 CS_2 溶液对系统进行标定,根据 CS_2 的 Z 扫描拟合曲线,计算得到 CS_2 溶液的非线性吸收系数为 10^{11} cm/W,这一结果与他人的报道接近^[32]。此外,采用该系统对玻璃基底进行测试,未发现明显信号,可以确保后续实验中的非线性光学响应均来自材料与飞秒激光的相互作用。

3 实验结果与讨论

3.1 异质结纳米片及薄膜的表征

首先,采用透射电子显微镜(TEM)对制备得到的 ReS_2 /石墨烯纳米片进行表征,表征结果如图 3

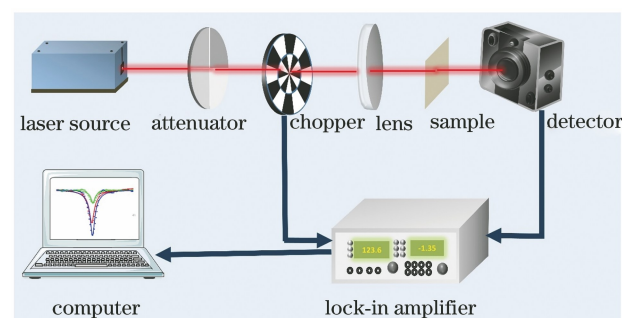


图 2 Z 扫描实验装置示意图

Fig. 2 Schematic of Z-scan experimental system

所示。图 3(a)为低分辨率下的 TEM 结果,可以发现 ReS_2 与石墨烯已彻底被剥离为层数较少的纳米片,并且表面平坦。为了进一步区分两种材料,对其进行了高分辨率 TEM 测试,结果如图 3(b)所示。由图 3(b)可以看出,用实线标出的间距为 0.607 nm 的晶格条纹与 ReS_2 的(001)晶面一致^[33],用虚线标出的间距为 0.340 nm 的晶格条纹与石墨烯的(002)晶面相符合^[34]。这一结果验证了 ReS_2 及石墨烯纳米片的共存以及范德瓦耳斯异质结的形成。

为证明异质结已成功构建,对其在 633 nm 进行了拉曼光谱表征,表征结果如图 4(a)所示。由于 ReS_2 晶体的低对称性,可在 $100\sim 300\text{ cm}^{-1}$ 范围内

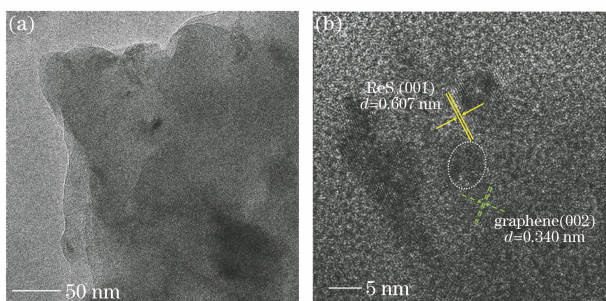
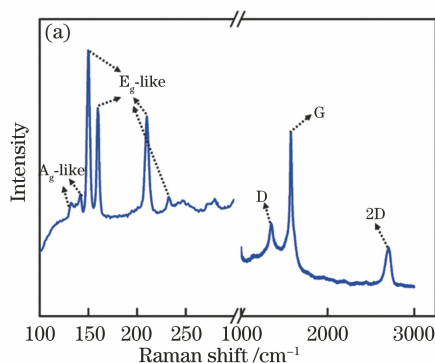


图 3 ReS₂/石墨烯异质结纳米片的 TEM 图。(a)低分辨率；(b)高分辨率

Fig. 3 TEM images of ReS₂/graphene heterojunction nanosheets. (a) Low-resolution; (b) high-resolution

观察到多个峰位。铼原子在平面内振动引起的 4 个 E_g 峰分别位于 149, 159, 210, 233 cm⁻¹ 处。硫原子在平面内振动引起的 2 个 A_g 峰分别位于 131 cm⁻¹



和 142 cm⁻¹。位于 1347, 1577, 2708 cm⁻¹ 处的 3 个峰分别为石墨烯的 D 峰、G 峰、2D 峰。上述结果与文献报道高度一致,说明 ReS₂/石墨烯异质结已成功制备^[35-36]。

为进一步表征制备得到的三种异质结薄膜的光学特性,以及计算材料的非线性吸收系数、Imχ⁽³⁾ 以及品质因子等重要的非线性参数,对制备得到的材料进行了近红外吸收光谱表征,表征结果如图 4(b) 所示。从图 4(b)中可以发现,吸光度随着波长的增加而减小,并且在 865 nm 左右出现了一个小的吸收峰,该峰为 ReS₂ 激子峰^[35]。

三种不同混合方法制备的 ReS₂/石墨烯异质结的原子力显微镜(AFM)测试结果如图 5 所示,可以观察到纳米片均匀地沉积在玻璃基底上。通过分析高度曲线可知粉末混合、超声后混合、离心后混合的

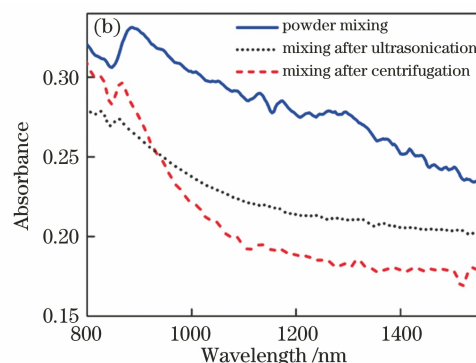


图 4 光学表征。(a) ReS₂/石墨烯异质结薄膜的拉曼光谱图;(b) 不同混合方法制得的 ReS₂/石墨烯异质结薄膜的近红外吸收光谱图

Fig. 4 Optical characterization. (a) Raman spectra of ReS₂/graphene heterostructure films; (b) near-infrared absorption spectra of ReS₂/graphene heterostructure films prepared with different mixing methods

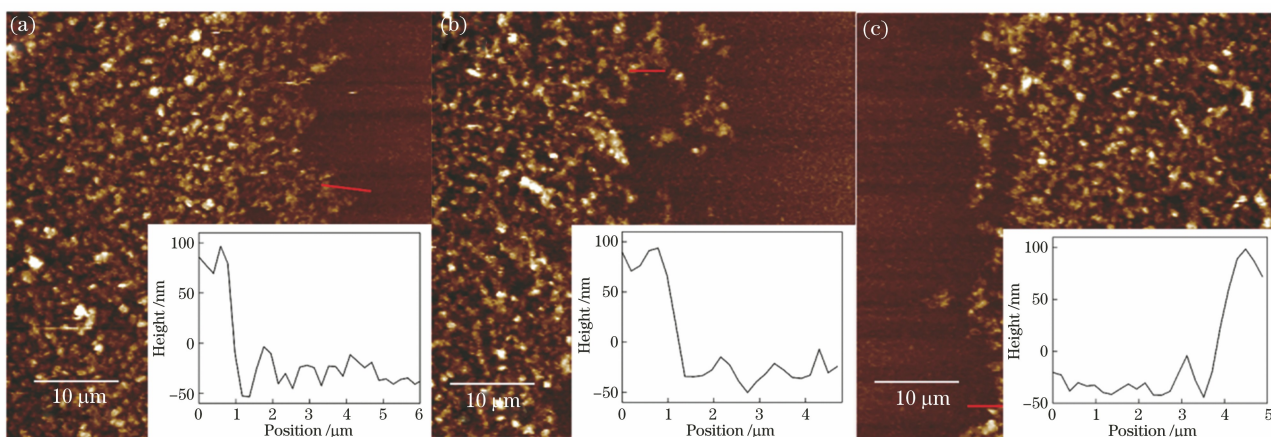


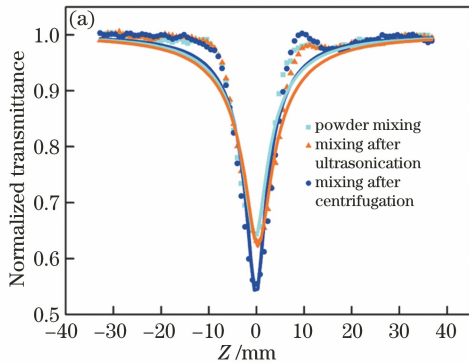
图 5 ReS₂/石墨烯异质结薄膜的 AFM 图像。(a)粉末混合的 ReS₂/石墨烯异质结薄膜;(b)超声后混合的 ReS₂/石墨烯异质结薄膜;(c)离心后混合的 ReS₂/石墨烯异质结薄膜

Fig. 5 AFM images of ReS₂/graphene heterostructure films. (a) Powder mixed ReS₂/graphene heterostructure film; (b) mixed ReS₂/graphene heterostructure film after ultrasonication; (c) mixed ReS₂/graphene heterostructure film after centrifugation

三种 ReS_2 /石墨烯异质结薄膜的平均厚度分别为 119, 129, 124 nm。

3.2 非线性光学特性分析

使用自主搭建的开孔 Z 扫描系统, 在相同的泵浦强度 (150 GW/cm^2) 下, 研究几种薄膜的非线性光学性能, 结果如图 6 所示。图 6(a) 为三种不同混合方法制备的 ReS_2 /石墨烯异质结薄膜的开孔 Z 扫描曲线, 其中横坐标为样品所在位置, 纵坐标为归一



化透过率。由图可知: 焦点位置处的透过率最小, 说明所有样品均呈现典型的反饱和和吸收特性(阻止强光通过而让弱光通过); 超声后混合制备的异质结薄膜显示出了更强的非线性光学特性。将超声后混合制备的异质结薄膜与石墨烯、 ReS_2 薄膜的非线性光学特性进行对比, 结果如图 6(b) 所示。结果显示, 曲线均为谷值, 且形成异质结后, 薄膜的反饱和和吸收特性得到了明显增强。

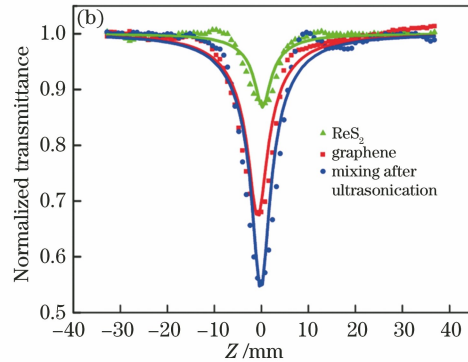


图 6 ReS_2 、石墨烯以及三种不同混合方法制备的 ReS_2 /石墨烯异质结薄膜的 Z 扫描曲线

Fig. 6 Z -scan curves of ReS_2 , graphene, and ReS_2 /graphene heterostructures films prepared with three mixing methods

根据非线性光学原理^[37], 样品的吸收可以表示为

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta_{\text{eff}} I, \quad (1)$$

式中: $\alpha(I)$ 为总吸收系数; α_0 为线性吸收系数, 可由图 4(b) 中的近红外吸收光谱计算得到; β_{eff} 为非线性吸收系数; I 为光强。薄膜样品的归一化透过率的计算公式为^[38]

$$T(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-\beta_{\text{eff}} I_0 L_{\text{eff}} / (1 + z^2/z_0^2)]^m}{(m+1)^{\frac{3}{2}}}, \quad (2)$$

式中: I_0 为系统焦点处的光强; $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha_0 L)]/\alpha_0$ 为样品的有效长度, 其中 L 为样品的平均厚度; z_0 为高斯光束的衍射长度, $z_0 = k\omega_0^2/2$ ^[39], 其中 k 为波数的大小, ω_0 为高斯光束的束腰半径。非线性吸收系数 β_{eff} 可由实验数据结合(2)式拟合获得。三阶非线性极化率的虚部 $\text{Im}\chi^{(3)}$ 可以根据非线性吸收系数 β_{eff} 计算获得, 计算公式为

$$\text{Im}\chi^{(3)} = \frac{10^{-7} c \lambda n^2}{96\pi^2} \beta_{\text{eff}}, \quad (3)$$

式中: c 、 λ 、 n 分别为光速、入射激光的波长以及样品的线性折射率。为了进一步消除线性吸收系数 α_0 的影响, 本文计算了样品的品质因数(FOM), 其计算公式为 $\alpha_{\text{FOM}} = |\text{Im}\chi^{(3)}/\alpha_0|$ 。

ReS_2 、石墨烯以及三种不同混合方法制备的 ReS_2 /石墨烯异质结薄膜的三阶非线性折射率虚部

以及品质因数的计算结果如图 7 所示。分析图 7 所示的柱状图可以发现: 1) 三种异质结薄膜的非线性光学特性均高于纯 ReS_2 以及石墨烯, 说明异质结构构建成功, 增强了材料的非线性光学性能; 2) 超声后混合制备的异质结薄膜具有最优的非线性光学性能 ($\text{Im}\chi^{(3)} = 13.02 \times 10^{-11} \text{ esu}$, $\alpha_{\text{FOM}} = 11.75 \times 10^{-15} \text{ esu}\cdot\text{cm}$), 其品质因数是纯 ReS_2 的 3.5 倍, 纯石墨烯的 1.6 倍。

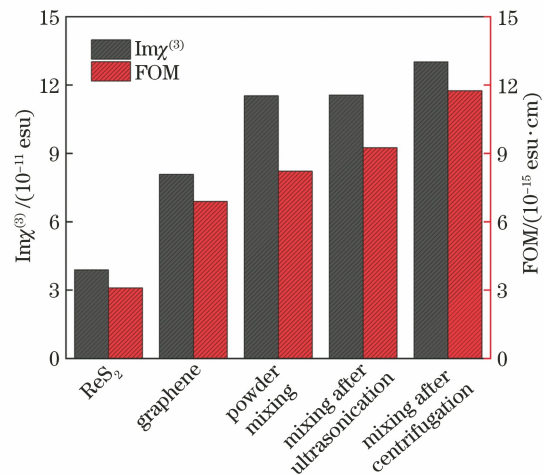


图 7 ReS_2 、石墨烯及 ReS_2 /石墨烯异质结薄膜的 $\text{Im}\chi^{(3)}$ 和品质因数

Fig. 7 $\text{Im}\chi^{(3)}$ and figure of merit of ReS_2 , graphene, and ReS_2 /graphene heterostructures films

4 分析与讨论

表 1 为 ReS₂、石墨烯以及三种不同混合方法制

表 1 ReS₂、石墨烯及 ReS₂/石墨烯异质结薄膜的非线性光学参数

Table 1 Nonlinear optical parameters of ReS₂, graphene and ReS₂/graphene heterostructures films

| Material | T / % | L / nm | $\alpha_0 /$ (10^4 cm^{-1}) | $\beta_{\text{eff}} /$ ($\text{cm} \cdot \text{GW}^{-1}$) | $\text{Im}\chi^{(3)} /$ (10^{-11} esu) | FOM / ($10^{-15} \text{ esu} \cdot \text{cm}$) |
|-------------------------------------|-------|--------|--|--|---|---|
| ReS ₂ | 69 | 123 | 1.30 | 106.44 | 3.89 | 3.1 |
| Graphene | 71 | 127 | 1.17 | 221.32 | 8.08 | 6.9 |
| Film (powder mixing) | 68 | 119 | 1.40 | 315.79 | 11.53 | 8.2 |
| Film (mixing after ultrasonication) | 72 | 129 | 1.10 | 356.59 | 13.02 | 11.8 |
| Film (mixing after centrifugation) | 70 | 124 | 1.25 | 316.67 | 11.56 | 9.3 |

由表 1 可以发现,5 种薄膜均呈现出反饱和特性($\beta_{\text{eff}} > 0, \text{Im}\chi^{(3)} > 0$)。常见的反饱和吸收特性是由双光子吸收(TPA)和非线性散射等效效应引起的。经过深入调研发现,材料中出现的反饱和和吸收可能与双光子吸收过程有关。为了更好地解释单一材料的非线性吸收过程,本文以禁带宽度小于激发光能量的 ReS₂ 为例深入讨论了非线性吸收机理,如图 8(a)所示。在低激发辐照度下,当激发光子能量(1.55 eV)高于 ReS₂ 的带隙时,将发生线性吸收;随着激发辐照度增加,光生载流子迅速占据激发态,由泡利不相容原理可知两个电子无法填充同一相同态,因此饱和吸收过程发生。然而,在高的激发辐照度下,光生载流子会向更高的激发态跃迁,当激发态吸收大于基态吸收时,双光子吸收在非线性吸收中起主导作用,即出现了反饱和吸收过程^[40]。同样,在多层石墨烯内也发现了由双光子吸收引起的反饱和和吸收^[41-42]。

由表 1 还可以观察到三种不同混合方法制备的 ReS₂/石墨烯异质结薄膜的 β_{eff} 、 $\text{Im}\chi^{(3)}$ 以及 FOM 等非线性光学参数较纯 ReS₂、石墨烯有明显增大。这种增强的非线性光学性能可能与层间电荷转移有关。如图 8(b)所示,ReS₂ 作为电子供体,石墨烯作为电子受体,在强光照射下,ReS₂ 吸收两个光子跃迁到激发态,激发态的电子转移到石墨烯中,而由于肖特基势垒较大,ReS₂ 价带(E_v)中的光生空穴不能扩散到石墨烯内,大量的电子填充石墨烯导带位置,增强了双光子吸收效应。同样,电荷转移可以增强非线性吸收也被证实^[41,43]。

在三种不同混合方式制备的 ReS₂/石墨烯异质结薄膜中,超声后混合的 ReS₂/石墨烯异质结薄膜的非线性光学响应明显优于其他两种异质结。这可

备的 ReS₂/石墨烯异质结薄膜在 150 GW/cm² 光照下的相关线性光学测量参数及非线性光学参数的计算结果。

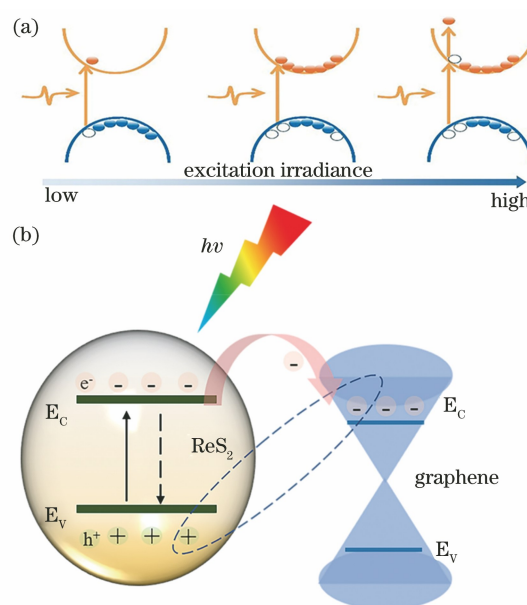


图 8 示意图。(a)非线性吸收机理;(b)ReS₂/石墨烯能带排列结构

Fig. 8 Schematics. (a) Nonlinear absorption mechanism; (b) ReS₂/graphene band alignment

能是由于:1)对于离心后混合的 ReS₂/石墨烯异质结薄膜,在抽滤成膜过程中,ReS₂ 与石墨烯纳米片各自无序、随机堆叠;而对于超声后混合的 ReS₂/石墨烯异质结薄膜,在高速离心过程中,两种材料已通过范德瓦耳斯力形成异质结纳米片,后续转移成膜时是 ReS₂/石墨烯纳米片的堆叠过程,因此超声后混合的 ReS₂/石墨烯薄膜具有更大的致密度,且为单体结构。2)根据混合热焓理论^[44],材料的液相剥离效率与其表面能密切相关。当 ReS₂ 与石墨烯以粉末状态在 NMP 溶液中混合时,由于两种材料的表面能不同,超声能量无法均匀地分配至两种材料中,因此溶液中存在大量多层材料以及未被成功剥

离的块体材料。图 4(b)所示的近红外吸收光谱以及图 5 所示的 AFM 结果可以证实以下猜想:当三种异质结薄膜厚度接近时,粉末混合的 ReS_2 /石墨烯薄膜具有更高的吸收率。这同时表明该薄膜中多层纳米片的占比较大。

5 结 论

本文采用液相剥离法及真空抽滤转移技术,选择不同的混合方式,制备得到了三种不同的 ReS_2 /石墨烯异质结薄膜,然后采用自主搭建的 Z 扫描系统对上述异质结薄膜的非线性光学特性进行了系统研究,并计算得到了异质结薄膜的品质因数等重要的非线性光学参数。结果表明:异质结降低了光生载流子的复合效率,使非线性光学响应和反饱和吸收特性得到显著提升,其中,超声后混合的 ReS_2 /石墨烯异质结薄膜具有最优异的非线性光学特性,其品质因数是纯 ReS_2 的 3.5 倍,纯石墨烯的 1.6 倍,较粉末混合、离心后混合的异质结薄膜分别提高了 44%和 27%。

参 考 文 献

- [1] Mas-Ballesté R, Gómez-Navarro C, Gómez-Herrero J, et al. 2D materials: to graphene and beyond[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(1): 20-30.
- [2] Liu Y, Huang Y, Duan X F. Van der Waals integration before and beyond two-dimensional materials[J]. *Nature*, 2019, 567(7748): 323-333.
- [3] Xu X, Guo Y H, Zhao Q Y, et al. Green and efficient exfoliation of ReS_2 and its photoelectric response based on electrophoretic deposited photoelectrodes [J]. *Materials & Design*, 2018, 159: 11-19.
- [4] Lu C H, Ma J Y, Si K Y, et al. Band alignment of WS_2/MoS_2 photoanodes with efficient photoelectric responses based on mixed van der Waals heterostructures[J]. *Physica Status Solidi (a)*, 2019, 216(20): 1900544.
- [5] Long H, Hu J W, Wu F G, et al. Ultrafast pulse lasers based on two-dimensional nanomaterial heterostructures as saturable absorber [J]. *Acta Physica Sinica*, 2020, 69(18): 188102.
龙慧, 胡建伟, 吴福根, 等. 基于二维材料异质结可饱和吸收体的超快激光器[J]. *物理学报*, 2020, 69(18): 188102.
- [6] Novoselov K S, Mishchenko A, Carvalho A, et al. 2D materials and van der Waals heterostructures[J]. *Science*, 2016, 353(6298): aac9439.
- [7] Zhang Z, Lin P, Liao Q, et al. Graphene-based mixed-dimensional van der Waals heterostructures for advanced optoelectronics [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(37): e1806411.
- [8] Britnell L, Ribeiro R M, Eckmann A, et al. Strong light-matter interactions in heterostructures of atomically thin films[J]. *Science*, 2013, 340(6138): 1311-1314.
- [9] Koppens F H, Mueller T, Avouris P, et al. Photodetectors based on graphene, other two-dimensional materials and hybrid systems[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(10): 780-793.
- [10] Withers F, del Pozo-Zamudio O, Mishchenko A, et al. Light-emitting diodes by band-structure engineering in van der Waals heterostructures [J]. *Nature Materials*, 2015, 14(3): 301-306.
- [11] Nakamura S, Senoh M, Mukai T. P-GaN/N-InGaN/N-GaN double-heterostructure blue-light-emitting diodes [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1993, 32: L8-L11.
- [12] Dean C R, Young A F, Meric I, et al. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics [J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(10): 722-726.
- [13] Duesberg G S. Heterojunctions in 2D semiconductors: a perfect match [J]. *Nature Materials*, 2014, 13(12): 1075-1076.
- [14] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, et al. Two-dimensional atomic crystals [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of USA*, 2005, 102(30): 10451-10453.
- [15] Lu C H, Quan C J, Si K Y, et al. Charge transfer in graphene/ WS_2 enhancing the saturable absorption in mixed heterostructure films [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 479: 1161-1168.
- [16] Quan C J, Lu C H, He C, et al. Band alignment of $\text{MoTe}_2/\text{MoS}_2$ nanocomposite films for enhanced nonlinear optical performance [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6(5): 1801733.
- [17] Ma J Y, Lu C H, Liu C J, et al. Electrophoretic deposition of $\text{ZnSnO}_3/\text{MoS}_2$ heterojunction photoanode with improved photoelectric response by low recombination rate [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 810: 151845.
- [18] Tiwari S K, Sahoo S, Wang N N, et al. Graphene research and their outputs: status and prospect [J]. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2020, 5(1): 10-29.
- [19] Weitz R T, Yacoby A. Nanomaterials: graphene rests easy [J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(10): 699-700.
- [20] Zheng X Q, Feng M, Li Z G, et al. Enhanced nonlinear optical properties of nonzero-bandgap graphene materials in glass matrices [J]. *Journal of*

- Materials Chemistry C, 2014, 2(21): 4121-4125.
- [21] 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(14): 16486-16493.
- [22] Jin Q, Dong H M, Han K, et al. Ultrafast dynamic optical properties of graphene [J]. Acta Physica Sinica, 2015, 64(23): 325-331.
金芹, 董海明, 韩奎, 等. 石墨烯超快动态光学性质 [J]. 物理学报, 2015, 64(23): 325-331.
- [23] Lin Y H, Yang C Y, Liou J H, et al. Using graphene nano-particle embedded in photonic crystal fiber for evanescent wave mode-locking of fiber laser [J]. Optics Express, 2013, 21(14): 16763-16776.
- [24] Li X L, Xu J L, Wu Y Z, et al. Large energy laser pulses with high repetition rate by graphene Q-switched solid-state laser [J]. Optics Express, 2011, 19(10): 9950-9955.
- [25] Xu X, He M M, Quan C J, et al. Saturable absorption properties of ReS₂ films and mode-locking application based on double-covered ReS₂ micro fiber [J]. Journal of Lightwave Technology, 2018, 36(22): 5130-5136.
- [26] Fujita T, Ito Y, Tan Y W, et al. Chemically exfoliated ReS₂ nanosheets [J]. Nanoscale, 2014, 6(21): 12458-12462.
- [27] Tongay S, Sahin H, Ko C, et al. Monolayer behaviour in bulk ReS₂ due to electronic and vibrational decoupling [J]. Nature Communications, 2014, 5: 3252.
- [28] Zhang Q, Wang W, Zhang J, et al. Highly efficient photocatalytic hydrogen evolution by ReS₂ via a two-electron catalytic reaction [J]. Advanced Materials, 2018, 30(23): e1707123.
- [29] Lu C H, Xuan H W, Zhou Y X, et al. Saturable and reverse saturable absorption in molybdenum disulfide dispersion and film by defect engineering [J]. Photonics Research, 2020, 8(9): 1512-1521.
- [30] Lu C H, Yang D, Ma J Y, et al. Effect of surface oxidation on nonlinear optical absorption in WS₂ nanosheets [J]. Applied Surface Science, 2020, 532: 147409.
- [31] Quan C J, He M M, He C, et al. Transition from saturable absorption to reverse saturable absorption in MoTe₂ nano-films with thickness and pump intensity [J]. Applied Surface Science, 2018, 457: 115-120.
- [32] Ganeev R A, Ryasnyansky A I, Ishizawa N, et al. Two- and three-photon absorption in CS₂ [J]. Optics Communications, 2004, 231(1/2/3/4/5/6): 431-436.
- [33] Jing Q H, Zhang H, Huang H, et al. Ultrasonic exfoliated ReS₂ nanosheets: fabrication and use as co-catalyst for enhancing photocatalytic efficiency of TiO₂ nanoparticles under sunlight [J]. Nanotechnology, 2019, 30(18): 184001.
- [34] 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.
- [35] Hafeez M, Gan L, Li H Q, et al. Large-area bilayer ReS₂ film/multilayer ReS₂ flakes synthesized by chemical vapor deposition for high performance photodetectors [J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(25): 4551-4560.
- [36] Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V, et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers [J]. Physical Review Letters, 2006, 97(18): 187401.
- [37] Sheik-Bahae M, Said A A, Wei T H, et al. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam [J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1990, 26(4): 760-769.
- [38] Wang J, Sheik-Bahae M, Said A A, et al. Time-resolved Z-scan measurements of optical nonlinearities [J]. Journal of the Optical Society of America B, 1994, 11(6): 1009-1017.
- [39] Sheik-Bahae M, Said A A, Wei T H, et al. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam [J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1990, 26(4): 760-769.
- [40] Chen R Z, Zheng X, Jiang T. Broadband ultrafast nonlinear absorption and ultra-long exciton relaxation time of black phosphorus quantum dots [J]. Optics Express, 2017, 25(7): 7507-7519.
- [41] Wu L F, Wang Y H, Li P L, et al. Enhanced nonlinear optical behavior of graphene-CuO nanocomposites investigated by Z-scan technique [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 777: 759-766.
- [42] Huang P L, Chen W L, Peng T W, et al. Investigation of saturable and reverse saturable absorptions for graphene by Z-scan technique [J]. IEEE Photonics Technology Letters, 2015, 27(17): 1791-1794.
- [43] Liu Z W, Gan F, Dong N N, et al. Fabrication and nonlinear optical characterization of fluorinated zinc phthalocyanine covalently modified black phosphorus/PMMA films using the nanosecond Z-scan technique [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(35): 10789-10794.
- [44] 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.