

## 铋烯材料生长控制及光电子器件应用研究进展

詹燕燕<sup>1</sup>, 李冰雪<sup>1</sup>, 闫昊<sup>1</sup>, 方铨<sup>1,2\*</sup>, 王登魁<sup>1</sup>, 房丹<sup>1</sup>, 楚学影<sup>1</sup>, 翟英娇<sup>1</sup>, 李金华<sup>1</sup>, 王晓华<sup>1</sup>

- (1. 长春理工大学物理学院 高功率半导体激光国家重点实验室, 吉林 长春 130000;
2. 香港中文大学(深圳)理工学院, 广东 深圳 518172)

**摘要:** 石墨烯和其他二维材料凭借其自身独特的物理和化学性能, 引起了科学和工程领域的广泛关注。探索新型二维材料体系并扩展其应用范围是研究人员的热点研究内容。其中, 第五主族单元素二维烯(二维磷烯、二维砷烯、二维锑烯、二维铋烯)具有较窄的且可调节的能带宽度、高的载流子迁移率、良好的透光性和优异的光电子学性能, 成为二维材料及其在光电子应用领域的新的研究对象。鉴于此方面, 从基本物理结构、材料的制备方法和在光电子方面的应用深入分析二维铋烯的相关理论以及实验研究的工作进展。在材料的可控制备方面, 重点围绕二维铋烯的电化学剥离法展开相应论述。最后讨论了二维铋烯在光电子学应用领域的现状, 包括在超快光电子学器件的应用, 并且对二维铋烯未来的发展进行了展望。

**关键词:** 铋烯; 可控制备方法; 电化学剥离法; 超快光子学器件的应用

**中图分类号:** TN304      **文献标志码:** A      **DOI:** 10.3788/IRLA20220371

## Progress in growth control and applications of optoelectronic devices of bismuthene

Zhan Yanyan<sup>1</sup>, Li Bingxue<sup>1</sup>, Yan Hao<sup>1</sup>, Fang Xuan<sup>1,2\*</sup>, Wang Dengkui<sup>1</sup>, Fang Dan<sup>1</sup>,  
Chu Xueying<sup>1</sup>, Zhai Yingjiao<sup>1</sup>, Li Jinhua<sup>1</sup>, Wang Xiaohua<sup>1</sup>

- (1. School of Physics, State Key Laboratory of High Power Semiconductor Lasers, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130000, China;

2. School of Science and Engineering, the Chinese University of Hong Kong (Shenzhen), Shenzhen 518172, China)

**Abstract:** Graphene and other two-dimensional (2D) materials have attracted extensive attention in the field of science and engineering because of their unique physical and chemical properties. To explore novel 2D material system and expand its application range is a hot research hotspot. Among them, the 2D group-VA mono-elemental Xenes (phosphorene, arsenene, antimonene and bismuthene) have narrow adjustable energy band width, high charge carrier mobility, excellent light transmission and outstanding photonics properties, which obtained a great attention in 2D materials. Similarly, bismuthene has also attracted attention in their optoelectronic applications. In view of this, this paper analyzes the relevant theory and experimental research progress of bismuthene from the

收稿日期: 2022-05-31; 修订日期: 2022-09-01

基金项目: 国家自然科学基金(62074018, 62174015); 中国博士后科学基金面上项目(2019 M652176, 2019 M661680); 吉林省科技发展计划(20200301052RQ, 20210509061RQ, 20200201266JC, 20210101473JC, 20210101150JC); 广东省自然科学基金项目(2020A1515010868)

作者简介: 詹燕燕, 女, 博士生, 主要从事第五主族单元素二维烯方面的研究。

导师(通讯作者)简介: 方铨, 男, 副研究员, 博士, 主要从事低维异质结构半导体光电子材料与器件、低维异质结构表面、界面特性方面的研究。

aspects of basic physical structures, material preparation methods and optoelectronic applications. In the aspect of controllable preparation of materials, electrochemical exfoliation method of bismuthene is mainly discussed. Finally, the application status of bismuthene in optoelectronic field are discussed, including ultrafast optoelectronic devices, and the future development of bismuthene is prospected.

**Key words:** bismuthene; controllable preparation method; electrochemical exfoliation; applications of ultrafast optoelectronic devices

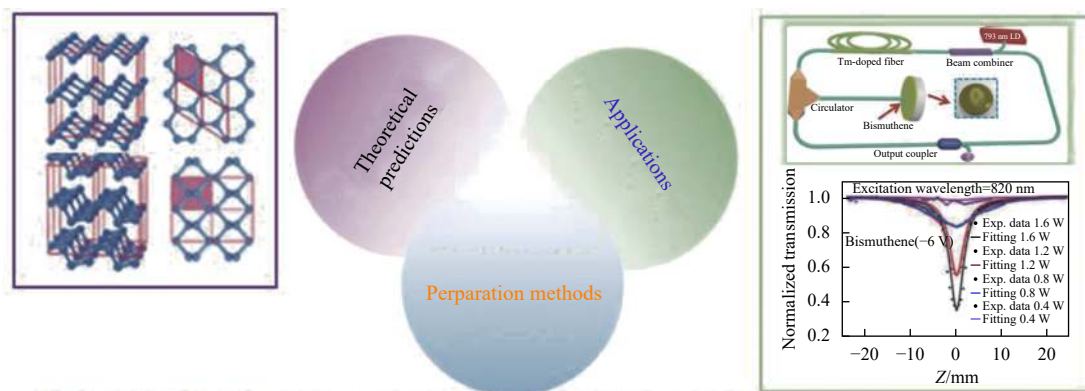
## 0 引言

二维材料由于量子限域效应的影响,展现出不同于块体材料的奇特性质,如:可调的带隙<sup>[1-2]</sup>和良好的透光性<sup>[3-4]</sup>等在光电器件<sup>[5-7]</sup>、热电器件<sup>[8-9]</sup>以及能源器件<sup>[10-11]</sup>等方面具有较高的研究价值。2004年,曼彻斯特大学 Geim 小组通过机械剥离法得到载流子迁移率高<sup>[12-13]</sup>、电导率大<sup>[13]</sup>、光学透明度良好<sup>[14]</sup>的单层石墨烯,然而零带隙结构和化学惰性限制了石墨烯在具有高电流和开关比的光电器件中的应用<sup>[15-16]</sup>。这激起了研究人员对其他二维材料的探索的兴趣,包括过渡金属硫化物(TMDCs)<sup>[17-19]</sup>、氮化物和碳氮化物(MXenes)<sup>[20-21]</sup>和六方氮化硼(h-BN)<sup>[22]</sup>等。遗憾的是, TMDCs 的低载流子迁移率阻碍了该材料在传感器中的应用; h-BN 的绝缘性限制了其在微型场效应管中的应用; MXenes 有限的带隙是这种材料在蓝光和紫外光的发光二极管中的应用中面临的最大的问题<sup>[23-24]</sup>。为了解决这些问题,研究人员一方面通过优化器件结构提升器件性能,另一方面寻找具有理想的带隙和高载流子迁移率的新型二维材料来代替传统二维材料。

目前,第五主族单元素二维烯因其展现出优异的光学性能以及可调的带隙,在光电子和热电方面有着强大的应用潜力,而受到广泛的关注<sup>[25-32]</sup>。以磷烯为例,其具有高度的各向异性和优异的光热电响应等特

性,是第五主族单元素二维烯中研究最早的材料<sup>[33-37]</sup>。此后,南京理工大学张胜利教授基于第一性原理计算工作,从理论计算的角度发现砷烯和铋烯具有可调的带隙结构,高的稳定性和载流子迁移率等优势<sup>[38]</sup>。此外,计算结果表明在较小的双轴应变下,砷烯和铋烯可以从间接带隙半导体转变为直接带隙半导体<sup>[39]</sup>。随着对第五主族单元素二维烯研究的深入,研究人员发现与磷烯、砷烯和铋烯同主族的铋烯的层与层之间通过弱范德瓦尔斯力相互作用<sup>[24]</sup>,而且二维铋烯的稳定性更高、载流子迁移率更高以及带隙宽度更窄。较大的比表面积和较高的电化学活性,为铋烯成为一种有效的 CO<sub>2</sub> 还原反应的催化剂奠定了基础<sup>[40-42]</sup>;高达 5000 m<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>S<sup>-1</sup> 载流子迁移率和较窄的理论带隙结构,使铋烯在光电子应用方面具有可靠的潜力<sup>[38]</sup>。除了以上突出的优势外,铋烯还具有稳定的拓扑特性以及可忽略的毒性<sup>[43]</sup>。铋烯的制备也存在优越性,基于其层内结构的强稳定性和层间的弱范德瓦尔斯作用,只要破坏层间作用,即可获取单层或者少层的铋烯<sup>[44-49]</sup>。基于以上背景,铋烯无论是在制备方法还是在应用范围方面上已经成为二维材料中的研究热点。现已有铋烯相关综述被报道出来,如褚宏伟等人<sup>[3]</sup>从铋纳米材料制备表征和非线性光学特性进行详细总结。

文中从铋烯材料的基本物理结构、制备方法及超快光子和光电子能源应用领域方面进行阐述,如图 1



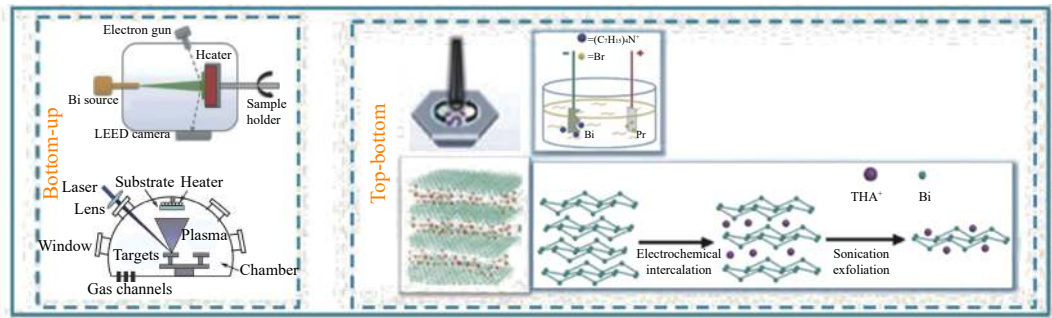


图 1 铋烯的物理预测、制备方法和应用示意图<sup>[22, 44-45, 47, 50-51]</sup>

Fig.1 Schematic illustration of theoretical predictions, preparation methods and applications of bismuthene<sup>[22, 44-45, 47, 50-51]</sup>

所示。与其他铋烯相关综述相比,文中在二维铋烯的可控制备方面进行更加详细的总结,重点围绕电化学剥离方法的可控制备铋烯,推动铋烯在低成本和高效率的制备方法上的发展。其次,文中除了在超短脉冲激光器和非线性光学限制器进行了详细的总结,为丰富铋烯的应用奠定了基础。最后还分析了铋烯在研究和应用中面临的挑战和未来的机遇。

## 1 铋烯的理论预测

### 1.1 铋烯的晶体结构

单层铋烯晶体结构主要包括蜂窝结构( $\alpha$ 相, $\beta$ 相, $\gamma$ 相, $\sigma$ 相, $\varepsilon$ 相)和非蜂窝结构( $\zeta$ 相, $\eta$ 相, $\theta$ 相, $\iota$ 相),如图 2 所示。基于 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)泛函的密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)计

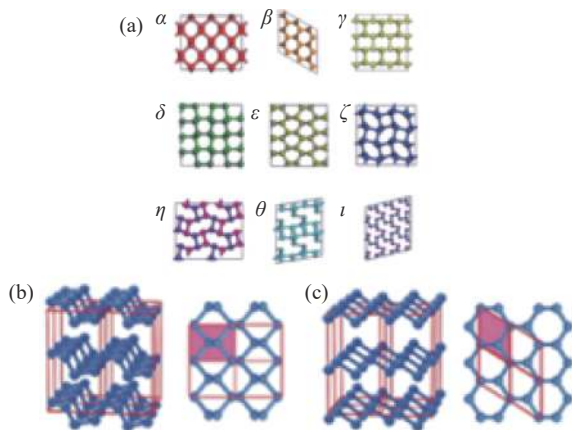


图 2 (a) 单层铋烯的 5 种蜂窝结构和 4 种非蜂窝结构顶视图<sup>[37]</sup>;

(b)  $\alpha$ 相和 (c)  $\beta$ 相铋烯的顶视图和侧视图<sup>[22]</sup>

Fig.2 (a) Top view of five honeycomb structures and four non-honeycomb structures of monolayer bismuthene<sup>[37]</sup>; (b) Top and side views of  $\alpha$ -bismuthene and (c)  $\beta$ -bismuthene<sup>[22]</sup>

算可知,正交晶系结构的 $\alpha$ 相和三角晶系结构的 $\beta$ 相的铋烯相具有相同的最低平均结合能( $-0.01$  eV)<sup>[37]</sup>。三角晶系结构的 $\beta$ 相是一种由平行折叠的双层原子层构成的层状斜方晶结构,是自然状态下铋烯最稳定的一种结构<sup>[49]</sup>。如图 2(b)中 $\alpha$ 相的侧视图所示, $\alpha$ 相是一种褶皱的黑磷状结构,铋烯的侧视图呈现扶手椅型(armchair), $\alpha$ 相被称为伪多倍体 012 取向同素异形体,也称为 A17 相<sup>[52]</sup>。如图 2(c)中 $\beta$ 相的侧视图所示, $\beta$ 相呈现一种弯曲的菱形结构,侧视图呈现之字形链型结构(zigzag), $\beta$ 相也被称为扭曲的 A7 相<sup>[53]</sup>。

### 1.2 铋烯的电子性质

对于铋烯的光电应用而言,带隙是最重要的特征之一。为了探索铋烯的电子结构特性,通常利用第一性原理进行充分的计算来研究铋烯的能带结构。

铋的原子序数较大,是第五主族中最重的原子。对于铋烯的电子结构特性应从自旋轨道耦合(SOC)开始讨论,因为 SOC 是决定重原子二维材料带隙大小和类型的关键<sup>[54]</sup>。故铋烯中的 SOC 相对较强,对带隙的影响较大。SOC 将有效磁场与电子自旋之间的耦合等同于电子动量与电子自旋之间的耦合,为控制电子自旋提供了一种间接的方法。当 DFT 计算包括 SOC 时,二维材料价带顶部表现出 Rashba 型分裂,这将导致二维材料从直接带隙转变为间接带隙<sup>[55]</sup>。所以,通过考虑是否包括 SOC 计算二维铋烯的带隙,可实现对二维铋烯能带的调控。应该注意的是,在第一性原理计算中,仅使用 PBE 算法会低估带隙的值,通常使 Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) 算法校正 PBE 值。

以 $\beta$ -铋烯为例,E. Aktürk 等人采用 PBE 算法,在不考虑 SOC 的影响时, $\beta$ -铋烯为直接带隙,其带隙为

0.55 eV。相比之下,当计算包含 SOC 时,单层  $\beta$ -铋烯则表现为间接带隙结构,为 0.51 eV;但采用 HSE 算法后,不考虑 SOC 影响的单层  $\beta$ -铋烯的带隙将增大到 0.80 eV,为直接带隙结构。考虑 SOC 的单层  $\beta$ -铋烯

的带隙则会降低到 0.32 eV,并仍保持直接带隙结构<sup>[42]</sup>。由此文中也印证了,当考虑 SOC 的影响时,铋烯的带隙值会降低。表 1 为采用 PBE 和 HSE 算法分别对  $\alpha$ -铋烯和  $\beta$ -铋烯带隙的计算结果。

表 1 单层  $\alpha$  和  $\beta$ -铋烯的带隙的值 (以 eV 为单位,直接带隙为 D,间接带隙为 I)

Tab.1 Band gap value of single layer  $\alpha$  and  $\beta$ -bismuthene (in eV, direct band gap is D, indirect band gap is I)

2D material	PBE	HSE	Reference
$\alpha$ bismuthene	0.16 (I)	0.36 (D)	[56]
	0.16 (I) 0.17 (SOC-I)	0.14 (D) 0.03 (SOC-D)	[42]
	0.49 (I)	0.99 (D)	[38]
$\beta$ bismuthene	0.55 (I) 0.51 (SOC-I)	0.80 (D) 0.32(SOC-D)	[42]
	0.56 (I) 0.50(SOC-I)		[57]

## 2 铋烯的材料制备研究进展简介

采用可控、高效、低成本的制备铋烯的方法,对提高二维铋烯的物理化学性能以及实现在光电器件、热电器件、能源器件等方面的广泛应用至关重要。到目前为止,铋烯的制备方法主要涉及两个相反的方向,分别为“自下而上”方法和“自上而下”方法,相关制备方法总结如图 3 所示<sup>[58]</sup>。

电化学剥离法是近年来发展起来的一种新方法,操作环境要求简单、额外的加工步骤较少;这种方法可以通过循环利用电解液来去除化学废物;剥离反应通常在几分钟到几小时内完成,可根据实际需求调控所制备的铋烯的层数和面积,从而提高材料制备效率。

### 2.1 在衬底上制备铋烯的“自下而上”法

“自下而上”法是一个低维向二维发展的过程,通过足够高的能量打破反应物原子间的键合,然后重新建立目标二维材料的原子间的结合作用,所以该制备方法一般是基于高温高压的条件下的一种或多种反应物的化学反应,进而合成目标二维材料<sup>[59]</sup>。自下而上技术是制备二维铋烯的一种常见的方法。“自下而上”法制备二维铋烯是指从含有铋晶体的蒸发源在特定的衬底上直接生长二维铋烯,主要包括物理气相沉积法和脉冲激光沉积法。

#### 2.1.1 物理气相沉积法

在物理气相沉积法中应使用高纯度源,以确保目标二维材料的完美生长。根据超高真空要求以及衬底与二维材料初始沉积层之间的相互作用,分子束外延技术归属于物理气相沉积法。在分子束外延技术中,铋烯在大多数基底上的初始沉积倾向于产生铋

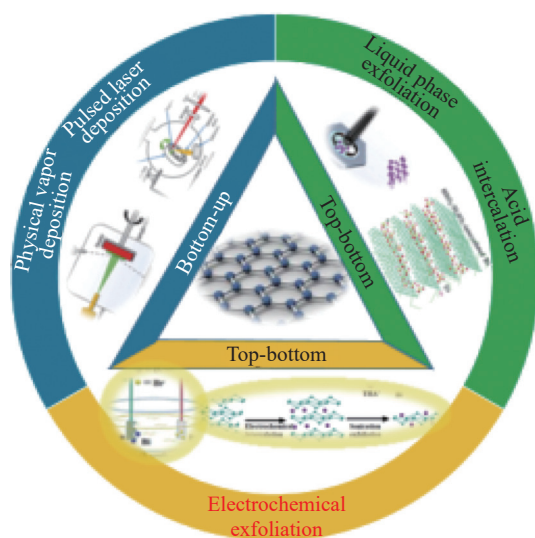


图 3 铋烯的制备方法汇总图<sup>[44-45,47,50-51]</sup>

Fig.3 Preparation methods of bismuthene<sup>[44-45,47,50-51]</sup>

(110) 超薄层, 在增加沉积厚度后, 铋 (111) 层会随之出现。例如, 2005 年, Nagao 等人<sup>[60]</sup>就阐明了采用分子束外延技术制备铋烯的过程中铋层结构转变的潜在机制。如图 4(b) 和 4(c) 所示, Keiko Yamada 等人<sup>[61]</sup>在 1T-TaS<sub>2</sub> 衬底上降低薄膜厚度, 实现了铋 (111) 向铋 (110) 的结构转变。随后, Reis 等人<sup>[50]</sup>在碳化硅 (0001) 衬底上制备出了带隙为 0.8 eV 的蜂窝状结构

的二维铋烯, 如图 4(d) 所示。而且从图 4(e) STM 图可知, 制备的铋烯完全覆盖衬底, 表现出较好的质量。尽管物理气相沉积法可用于制造单层或多层的铋烯, 但是该方法需要高温和惰性气氛, 并且需要清洁和特定的基底来支撑二维铋烯, 制备成本高, 制备条件严苛。

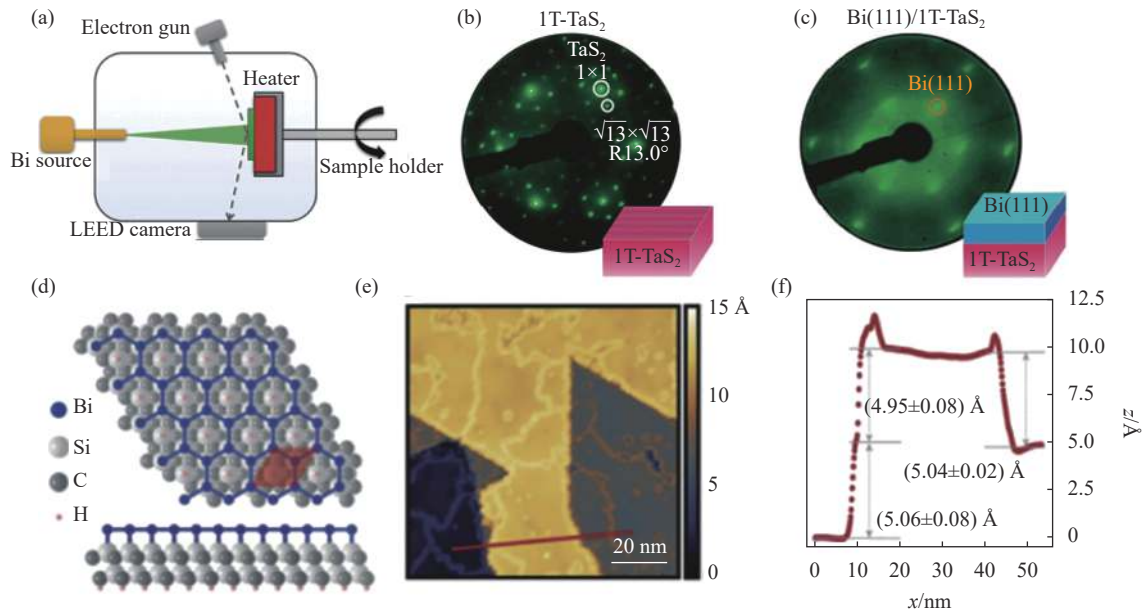


图 4 (a) 物理气相沉积法的设备原理图; (b) 1T-TaS<sub>2</sub> 衬底的低能电子衍射 (LEED) 图案; (c) Bi(111) 薄膜的低能电子衍射 (LEED) 图案<sup>[61]</sup>; (d) 在 SiC(0001) 衬底上放置铋烯的示意图; (e) STM 概览图; (f) 衬底台阶高度剖面<sup>[50]</sup>

Fig.4 (a) Schematic illustration of physical vapor deposition (PVD); (b) LEED of 1T-TaS<sub>2</sub>; (c) LEED of Bi(111) film<sup>[61]</sup>; (d) Sketch of bismuthene on the SiC(0001); (e) STM overview map; (f) Substrate step height profile<sup>[50]</sup>

### 2.1.2 脉冲激光沉积法

脉冲激光沉积法是利用快速且高能量的脉冲激光对材料进行轰击, 将轰击出来的材料沉积到特定的衬底上, 最后在衬底上得到厚度极薄的薄膜。调控铋层结构的方法层出不穷, 其中通过调控铋烯层数也是一种精准调控铋层结构的方法。2019 年, 香港理工大学郝建华教授研究组<sup>[51]</sup>利用波长为 248 nm 的激发光源, 分别在二氧化硅/硅和蓝宝石衬底上沉积了如图 4(a) 所示厘米级的少层铋薄膜, 并成功应用到场效应管上。该研究组揭示层数小于 4 层铋 (110) 保持稳定, 但是当层数大于 4 至 6 层时, 铋 (110) 则转变为铋

(111)。这无疑为研究人员调控铋层结构提供一种思路。图 5(b) 的插图是 TEM 截面放大图像, 显示了明显的层状结构。在图 5(c) 和 (d) 的 HRTEM 图中, 具有明显的晶格, 表明制备的二维铋薄膜具有较好的质量。由图 5(f) 可知, 铋场效应管的漏源极电流 (I<sub>ds</sub>) 和漏源极偏置电压 (V<sub>ds</sub>) 之间有良好的线性关系。虽然脉冲激光沉积法能够以较快的沉积速率实现均匀薄膜的制备, 但是该工艺始终在高真空下的高温下进行, 因此维持此类制造条件的成本很高。所以低成本和易控制的制备方法依然是二维铋烯制备方法的探究方向。

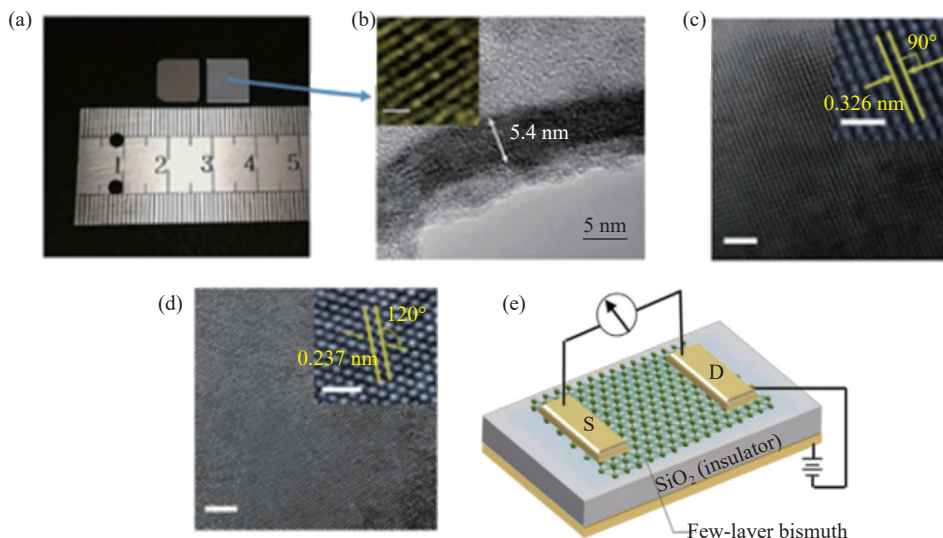


图 5 (a) SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衬底上薄膜的光学照片; (b) TEM 图像; (c), (d) HRTEM 图像; (e) 基于铋膜的场效应晶体管<sup>[51]</sup>

Fig.5 (a) Optical photographs of thin film samples grown on SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b) TEM image; (c), (d) HRTEM images; (e) The schematic of FETs based on Bi film<sup>[51]</sup>

### 2.2 制备宏观尺度铋烯的“自上而下”法

“自上而下”法是一种从高维到二维的合成过程,多应用于具有层状结构的材料,只需要打破反应物片层之间的弱相互作用,而该合成理念也在众多研究工作中得到成功验证<sup>[62]</sup>。自上而下方法制备二维铋烯,多以各种剥离方法为主。如:液相剥离法<sup>[43-44]</sup>、酸插

层法<sup>[45]</sup>和电化学剥离法<sup>[39, 46-48, 63]</sup>,“自上而下”汇总如图 6 所示。其中电化学剥离法可在常温常压下实现可控制备、操作更简单、额外的加工步骤更少、剥离时间更短、成本更低。文中综述通过电化学剥离法制备铋烯的方法总结在表 2 中。

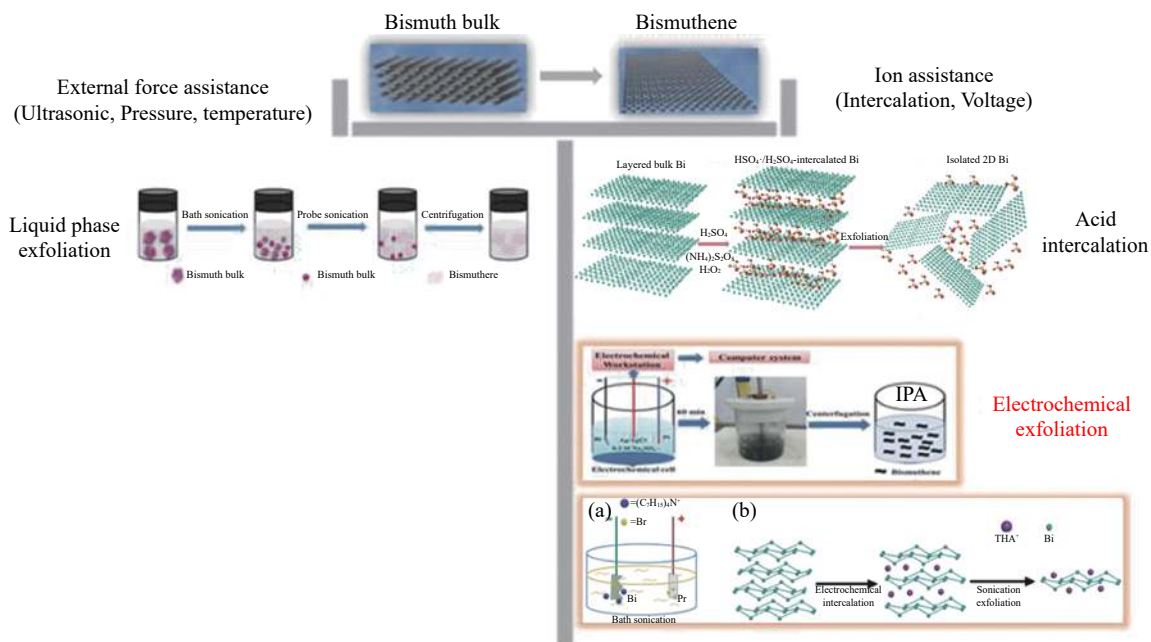


图 6 “自上而下”法制备铋烯的方法汇总图<sup>[44-45,47,63]</sup>

Fig.6 Summary of "top-down" methods for preparing bismuthene<sup>[44-45,47,63]</sup>

表 2 不同剥离条件下剥离铋烯的工作汇总

Tab.2 Summary of bismuth alkene stripping under different stripping conditions

2D material	Intercalation agent	Solution	Voltage/V	Number of layers	Reference
Bismuth nanosheets	-	Isopropanol solution	-	Few	[43]
Bismuth nanosheets	-	NMP solution	-	Few	[44]
Bismuth nanosheets	$\text{HSO}_4^- \text{SO}_4^{2-}$	Water	-	-	[45]
Bismuth carbonate nanosheets	0.5M $\text{Na}_2\text{CO}_3$	Water	10	Few	[46]
Bismuthene	$\text{TPA}^+$	DMF solution	15	1-6	[47]
Bismuthene	$\text{Na}^+$	Water	-	Few	[63]
Bismuthene	$\text{TPA}^+$	Acetonitrile solution	10	Few	[39]
Bismuthene	0.2M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	Water	-10/-6	Few	[48]

2.2.1 液相剥离法

液相剥离法是一种成熟的铋烯制备方法,只需要打破层间弱范德瓦尔斯力从而制备少层铋烯,多项关于液相剥离法制备铋烯的研究被报道出来。2018年,深圳大学张晗教授团队<sup>[43]</sup>将铋粉放入异丙醇溶液中,

进行 10 h 的冰浴超声和探针超声,合成了晶格间距为 0.322 nm 的  $\beta$  相的少层二维铋烯,实验步骤如图 7(a)所示。除此之外,该课题组还成功探究了制备的二维铋烯的空气稳定性以及在非线性光学上的应用。随后,燕山大学 Xue 等人<sup>[44]</sup>将铋粉放入 n-甲基 2-吡咯

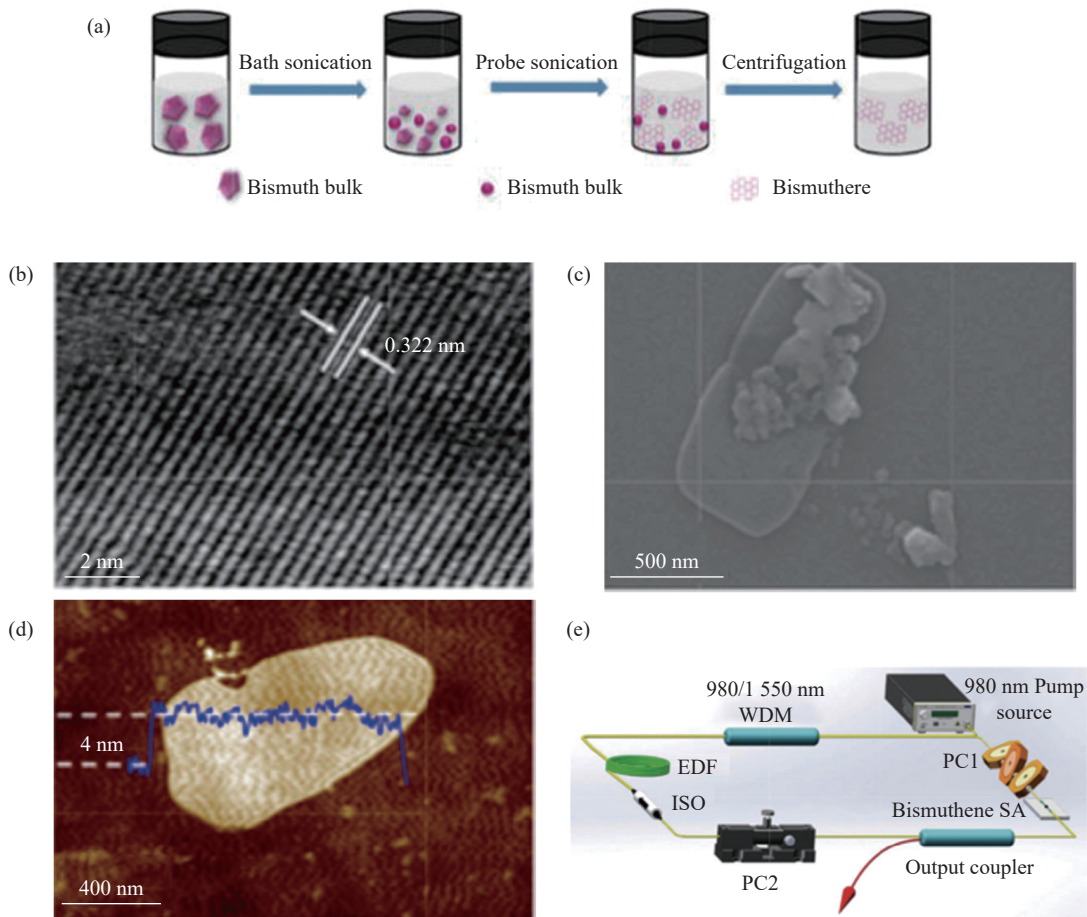


图 7 (a) 液相剥离法的设备原理图; (b) HRTEM 图像; (c) SEM 图像; (d) AFM 图像; (e) 基于超细纤维的铋烯 SA 锁模光纤激光器示意图<sup>[44]</sup>

Fig.7 (a) Schematic illustration of liquid phase exfoliation; (b) HRTEM image; (c) SEM image; (d) AFM image; (e) Schematic of mode-locked fiber laser with a microfiber-based bismuthene SA<sup>[44]</sup>

烷酮 (NMP) 溶液中, 探针超声 24 h 成功合成了分散良好且最小厚度为 1 nm 的少层铋烯。在超声辅助液相剥离制备铋烯的过程中, 超声可破坏层间较弱范德瓦尔斯力。虽然超声液相剥离法是一种简单绿色的制备二维铋烯的方法, 但是该方法美中不足的是: 剥离所需时间长、对产物的面积无法控制, 若超声能量足够大时, 超声波会破坏铋层中的共价键, 超声波加工过程会产生噪音危害。因此, 应进一步优化实验条件, 以实现超薄的铋烯, 同时保持环境友好性。

### 2.2.2 酸插层法

酸插层法实质是一种液相状态下使用酸辅助剥

离层状材料的方法。2018 年, 兰州大学王强教授团队<sup>[45]</sup>设计了一种酸插层与液体剥离相结合的方法, 将铋粉末和过硫酸铵混合, 依次加入浓硫酸和过氧化氢, 得到过硫酸根离子和浓硫酸的插层化合物, 该插层化合物作为插层剂进入铋的层间, 打破层间的弱范德瓦尔斯力, 后辅助超声成功制备出少层铋烯, 如图 8 所示。虽然酸插层法步骤简单, 但除了要求原材料层间相互作用力相对较小外, 酸插层法与液相剥离法的缺点相似, 超声过程中, 超声波有可能会破坏铋层间的共价键, 产生噪音危害, 限制该方法在更多材料领域中应用。

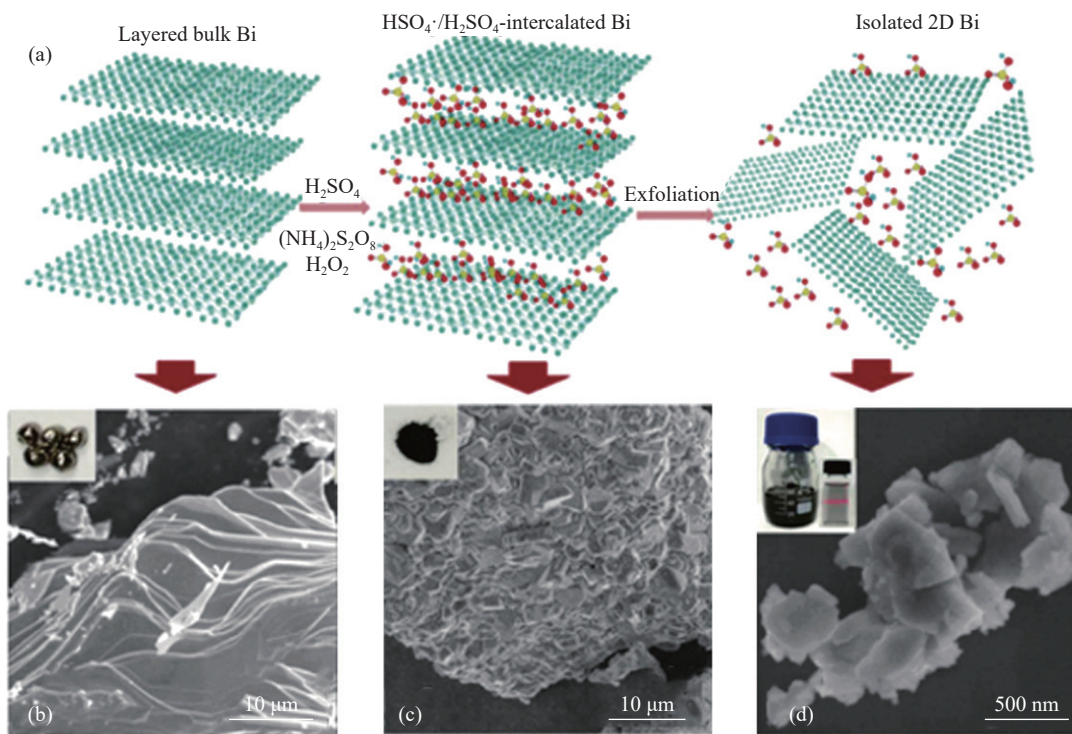


图 8 (a) 酸插层法制备铋烯示意图; (b) 铋块的 SEM 图; (c) 酸插层的铋粉末的 SEM 图; (d) 铋烯的 SEM 图<sup>[45,64]</sup>

Fig.8 (a) Schematic illustration of preparing bismuthene of acid intercalation; (b) SEM image of bulk bismuth. (c) SEM image of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-intercalated bismuth powder; (d) SEM image of bismuth nanosheets<sup>[45,64]</sup>

### 2.2.3 电化学剥离法

通过外加电压, 将电解质溶液中的分子或离子引入到主材料中, 破坏层间弱范德瓦尔斯力, 打开材料的层间距离, 并释放气体, 从而促使铋烯的剥离。与其他铋烯制备方法相比, 电化学剥离法对环境中的温度压力并无苛刻的要求 (常温常压), 这种环保的制备方法还可以通过循环利用电解液来去除化学废料。所以电化学剥落法剥离效率更高、成本更低、环

境更友好、操作更简单、条件更温和。电化学剥离法为铋烯提供了广阔的应用平台, 可以实现对铋烯的厚度、面积、层数的调控, 以满足实际应用中的特定要求。

块状铋作工作电极, 铂丝或铂片作对电极, 在有机溶液中进行剥离。剥离过程中对工作电极施加电压; 驱动电解液中离子或分子插入铋的层间; 产生气体的喷射力辅助二维铋烯的剥离。2018 年, Zhang



等人<sup>[46]</sup>以 0.5 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液为电解液,金属铋片为阴极,铂片为阳极。在外加 10 V 偏置电压时,阴极的铋片与空气中的氧气生成  $\text{BiO}^+$ ,  $\text{BiO}^+$ 在电解液中与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  发生反应,形成少层碳酸铋纳米片,如图 9 所

示。这种剥离方法使用绿色无毒的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液作为电解液,既能高效制备碳酸铋纳米片,又能同时保持环境友好性。

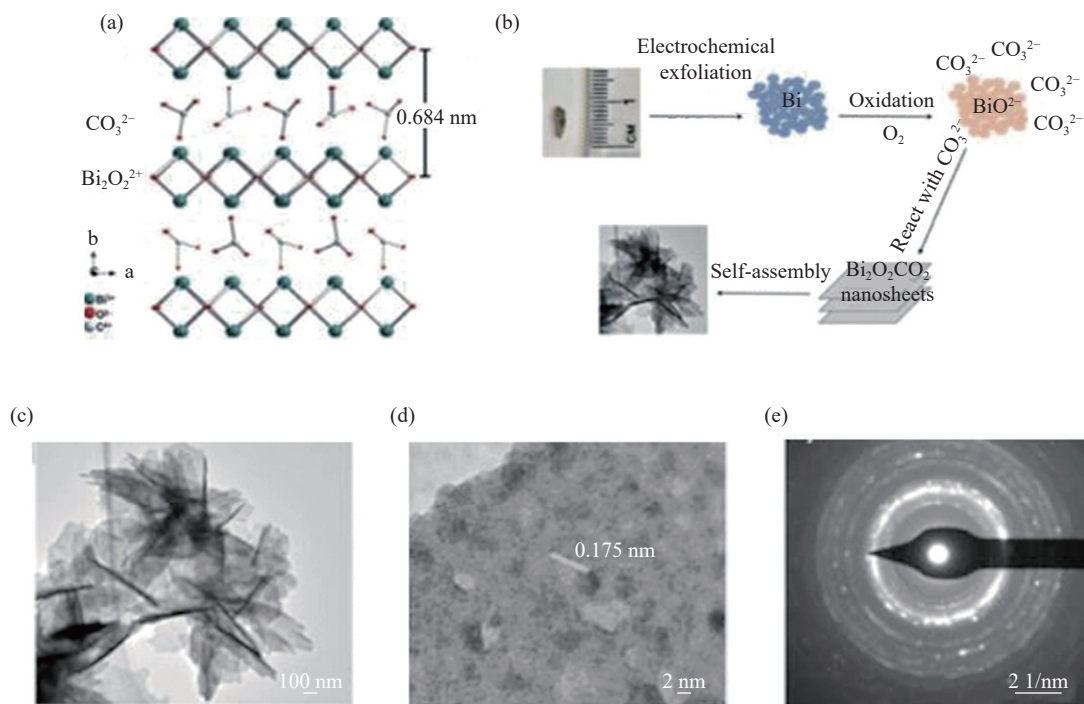


图 9 (a) 碳酸铋的晶体结构; (b) 电化学剥离法的示意图; (c) TEM 图像; (d) HRTEM 图像; (e) 选取电子衍射图<sup>[46]</sup>

Fig.9 (a) Bismuthene subcarbonate crystal structure; (b) Schematic illustration of electrochemical exfoliation; (c) TEM image; (d) HRTEM image; (e) SEAD pattern<sup>[46]</sup>

随后,湖南大学化学化工学院石墨烯材料与器件湖南省重点实验室吴英鹏教授团队<sup>[47]</sup>通过声电化学剥离法,以铵根离子为插层剂,成功制备少层的二维铋烯,并实现在钾离子电池上应用。该插层反应发生在由对电极(铂片)和工作电极(块铋晶体)组成的双电极电化学系统中,如图 10 所示。250 mg 四庚基溴化铵粉末溶于 50 ml 的二甲基甲酰胺(DMF)中配置成电解质溶液,再以超声辅助的方法进行剥离,得到平均尺寸为 500 nm,厚度为 1.2 nm 的二维铋烯。这种超薄二维铋烯可以缓解合金化反应中的体积膨胀,缩短钾离子和电子的扩散长度,有利于提高钾的储钾性能。这从侧面反映二维铋烯在钾离子电池上具有强大的应用潜力。插层剂进入块状的铋层中,在电压的作用下分解成气体。因此,生成气体的喷射力促进了大部分铋的剥落,并将其分散到电解液中。该方法以

更短的剥离时间、更高的剥离效率以及更加温和的剥离条件制备二维铋烯,克服了其他制备方法所拥有的制备条件严格、铋烯尺寸不易控制的缺点。

最近又有一项电化学剥离二维铋烯的工作被报道出来,江南大学 Wang 等人<sup>[63]</sup>在以铋晶体为阴极,铂片为阳极的双电极系统中,以碘化钠水溶液为电解质溶液,其中钠离子为插层剂,成功剥离出微米级的少层铋烯。为了避免二维铋烯的氧化,在整个剥离过程中,均对电解质溶液通入氮气。该研究组进行了 XRD,TEM,HRTEM 和 AFM 等测试,证实了通过该剥离方法制备的少层二维铋烯的高结晶度和纯度以及明显的大尺寸层状结构,如图 11 所示。这一研究作为接下来探究简单高效的制备大尺寸的二维铋烯奠定了坚实的基础。除此之外,依然有其他研究团队通过电化学剥离法成功制备少层铋烯。例如,深圳大

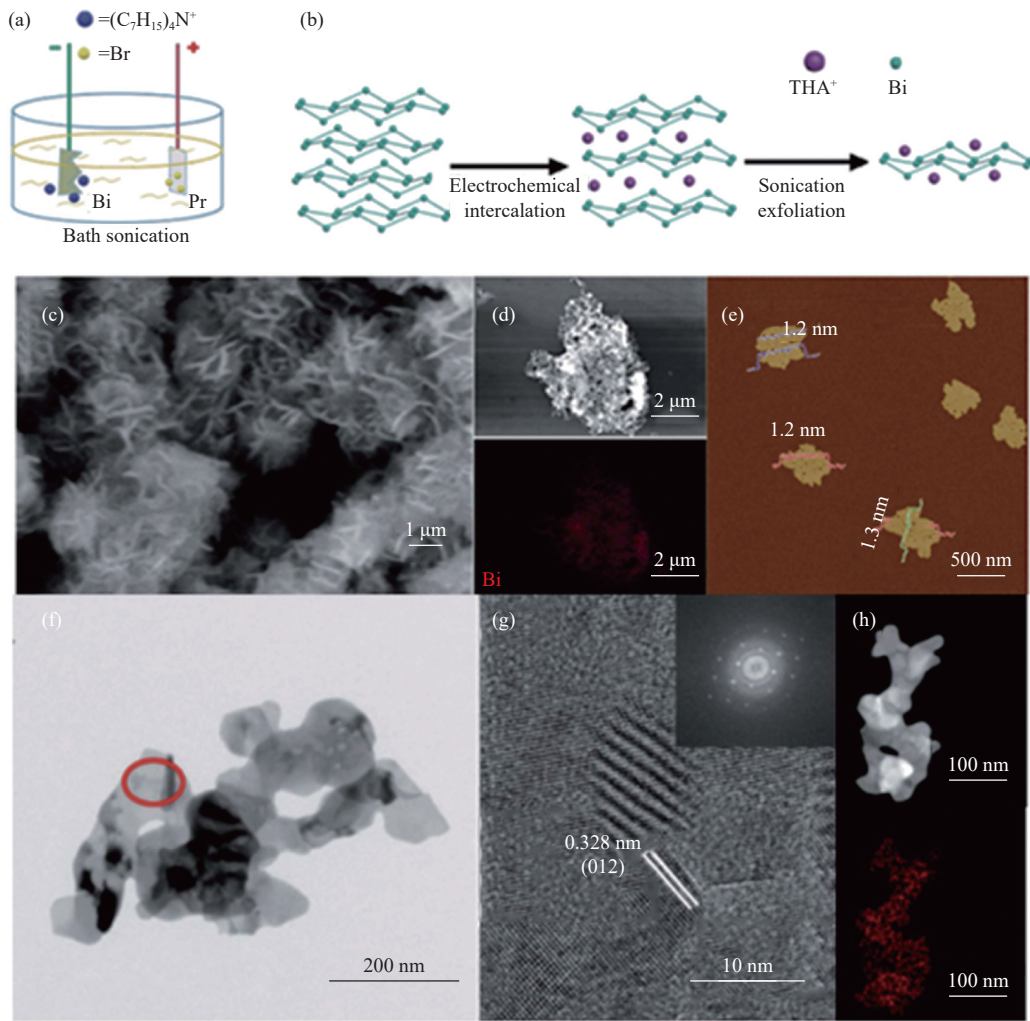


图 10 (a) 和 (b) 电化学剥离铋烯示意图; (c) SEM 图像; (d) EDS 图像; (e) AFM 图像; (f) TEM 图像; (g) HRTEM 图像; (h) EDS 图像<sup>[47,65]</sup>

Fig.10 (a) and (b) Schematic illustration of electrochemical exfoliation; (c) SEM image; (d) EDS map; (e) AFM image; (f) TEM image; (g) HRTEM image; (h) EDS map<sup>[47,65]</sup>

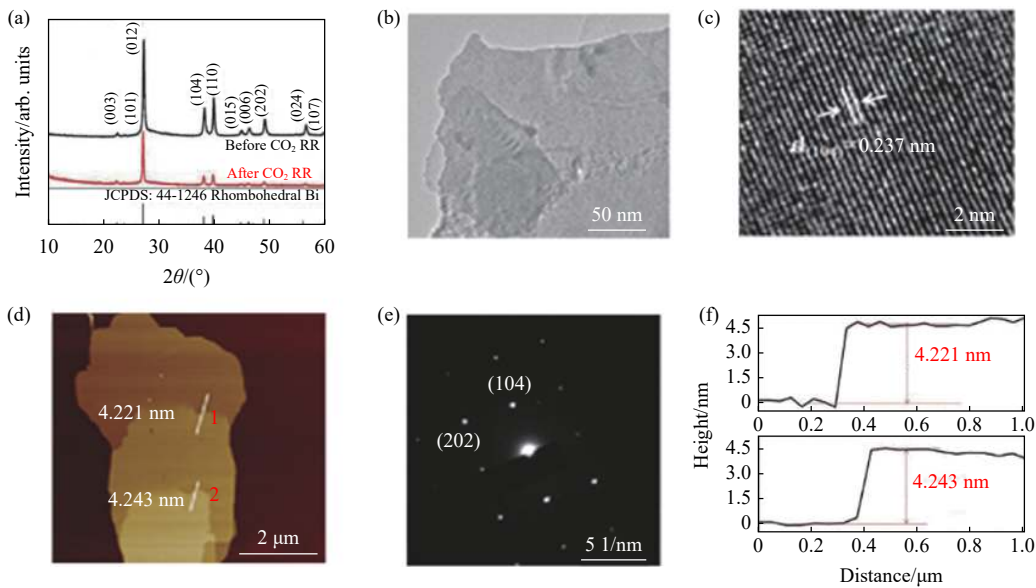


图 11 (a) X 射线衍射图; (b) TEM 图像; (c) HRTEM 图像; (d) 选取电子衍射图; (e) AFM 图像; (f) 高度剖面<sup>[63]</sup>

Fig.11 (a) XRD patterns; (b) TEM image; (c) HRTEM image; (d) SAED pattern; (e) AFM image; (f) The corresponding height profiles<sup>[63]</sup>

学 Wu 等人<sup>[39]</sup> 在由阳极 (石墨棒) 和阴极 (工业铋锭) 组成的双电极电化学系统中, 四丙基溴化铵/乙腈溶液 (5 mg/mL) 为电解质溶液, 其中铵根离子为插层剂, 外加 -10V 直流电压剥离 30 min, 最终成功制备出少层二维铋烯。Basyouni.O.H 等人<sup>[48]</sup> 分别在 -6 V 和 -10 V 的偏置电压剥离二维铋烯。不同的是, 该项工作采用更加稳定的三电极电化学系统, 铋针做工作电极, 铂片做对电极, Ag/AgCl 做参比电极, 在 0.2 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中, 以硫酸根离子为插层剂。结果表明, -10 V 电压下剥离的二维铋烯尺寸更小, 厚度更大。通过改变插层剂的种类以及剥离的电压, 是调控二维铋烯尺寸大小以及层数的一种有效的方法。

将所总结的电化学剥离法制备少层铋烯的研究工作全部汇总在表 2 中。

### 3 铋烯的光电子器件应用简介

#### 3.1 超短脉冲激光器

单层铋烯是一种直接窄带隙的拓扑绝缘体, 其显

示出独特的电子学和超快光子学特性, 如非线性光传输和超快饱和吸收<sup>[39]</sup>。这些特性表明, 铋烯可用于设计和制造超短脉冲激光器<sup>[42,44,46,49,66]</sup>。陕西师范大学的李晓辉教授课题组<sup>[66]</sup> 采用光诱导沉积法制备了基于铋烯的可饱和吸收体, 并且将铋烯的可饱和吸收体应用于超快光子学, 在实验中获得了高分裂阈值、脉冲宽度为 1.3 ps、波长为 1531 nm 的超快光纤激光器, 如图 12 所示。实验表明, 铋烯的可饱和吸收体具有光学非线性特性, 具有锥形光纤的铋烯的调制深度约为 2.5%, 饱和强度为 113 mW<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>。当泵浦功率增加到 86 至 314 mW 时, 脉冲没有分裂, 这意味着脉冲在较宽的泵浦功率范围内是稳定的。也表明二维铋烯在超快光纤激光器上的应用是稳定可实现的。此外, 兰州大学应用有机化学国家重点实验室杨青青等人<sup>[45]</sup> 发现通过酸插层法制备的少层铋烯产生了可调谐的非线性响应。利用所制备的二维铋作为可饱和吸收体锁模光纤激光器, 成功地实现了 2 μm 近红外波长的输出, 这充分展示了二维铋烯在光电子器件和非

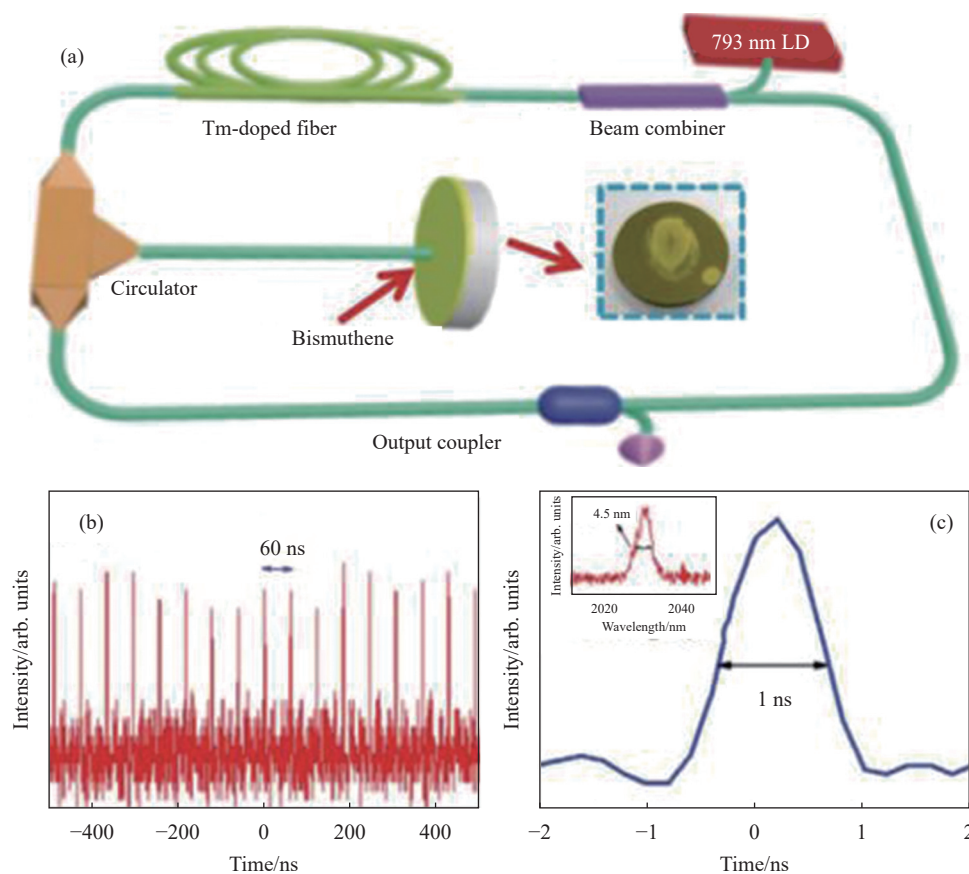


图 12 (a) 基于铋烯 SA 锁模 2 μm 掺 Tm 光纤激光器示意图; (b) 激光脉冲序列; (c) 单脉冲<sup>[45]</sup>

Fig. 12 (a) Schematic of modelocked 2 μm Tm-doped fiber laser with the as-fabricated bismuthene SA; (b) Laser pulse train; (c) Single pulse<sup>[45]</sup>

线性光学中的应用潜力。

### 3.2 非线性光学限制器

激光对人眼和光学传感器的损伤可能发生在输入振幅高于阈值的强度水平上,通过光学限幅器,光的透射率降低,从而提供保护。非线性光学现象,如反向饱和吸收,其中激发态的吸收大于基态的吸收,有助于光限幅<sup>[67-69]</sup>。铋烯是一种新型非线性材料,其自身具有稳定的拓扑结构、窄而可调的带隙(接近 0.3~0.5 eV)和高的载流子迁移率,这使得铋烯成为非线性光学限制器的优秀候选者之一<sup>[70]</sup>。在最新的一

项研究中, Osama H. Basyouni 等人<sup>[48]</sup>在 -6 V 和 -10 V 的条件下电化学剥离二维铋烯,阐明了电压对线性/非线性光学性质的影响:从图 13 中可得, -10 V 剥离电压下的二维铋烯的非线性吸收系数更大,而且对激发波长和激光功率都很敏感。由此可以得出一种观点:铋烯的非线性特性与铋烯的尺寸有关联。其中尺寸较小的铋烯的非线性特性更为突出,对激发光的波长和功率感应度更高。除此之外,该研究组还发现使用的高重复率激光脉冲产生的热积累,会引起电荷载流子的热激发,从而导致反向饱和吸收随输入强度增

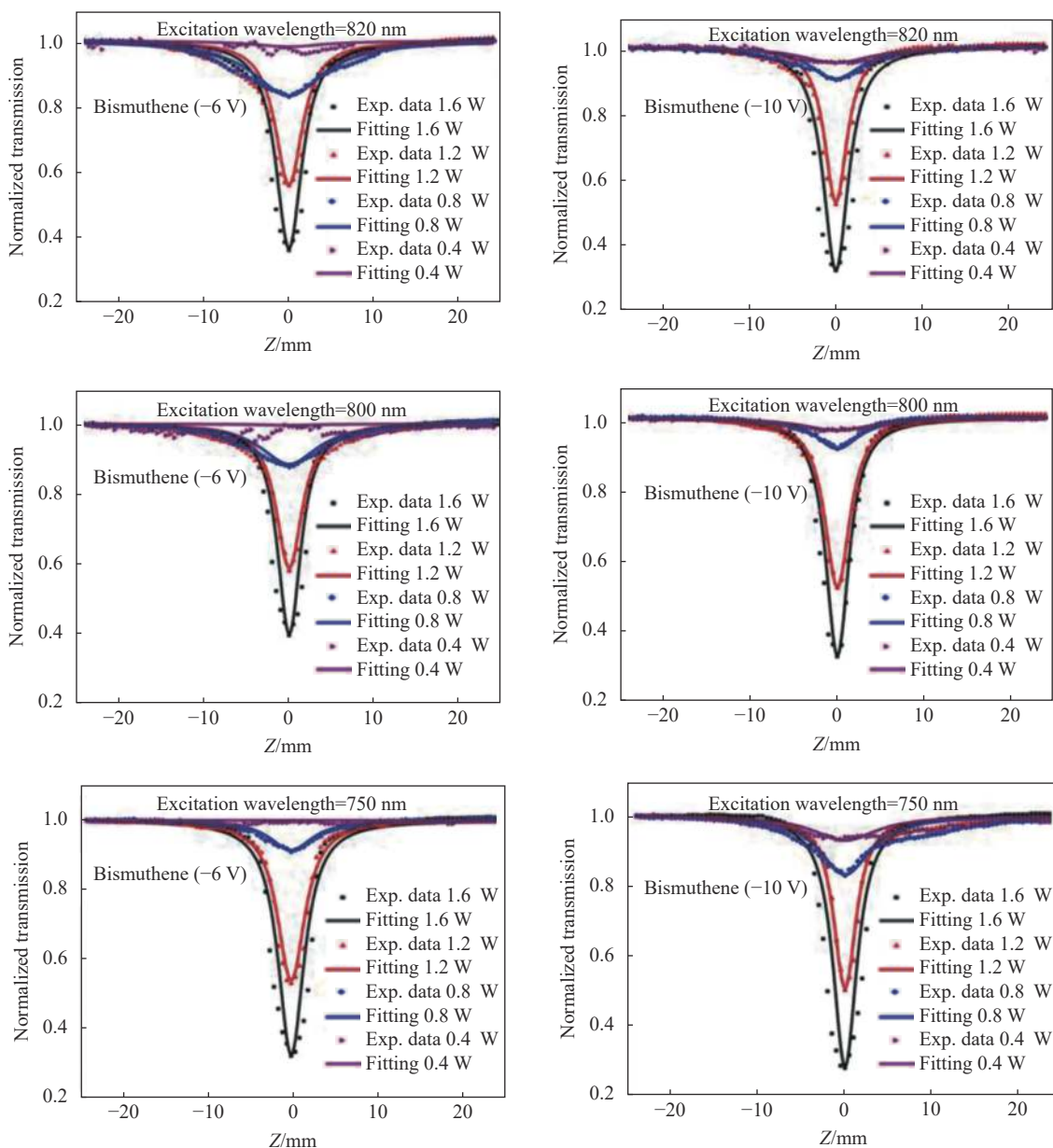


图 13 开孔 Z 扫描传输<sup>[48]</sup>

Fig.13 Open aperture Z-scan transmission<sup>[48]</sup>

加。改变输入振幅会增加导带中自由载流子的数量,从而产生更高的反饱和和吸收。所以,铋基反向可饱和吸收体是一种很有前途的新型宽带超快光限制器材料,可防止超短脉冲激光损伤。二维铋烯具有很多传统材料不具备的优异光电性质,特别是非线性光学性质,以及其在构建新型光电材料与器件方面有着巨大的应用前景。

#### 4 总结与展望

文中从铋烯材料的基本物理结构、制备方法及超快光子和光电子能源应用领域方面进行阐述。与其他工作不同的是:文中着重在电化学剥离法的可控制备上进行详细论述,讨论了制备方法对铋烯材料的形貌、尺寸和层数的影响。并且对铋烯的超快光子器件的应用展开详细的阐述。铋烯有着优异的物理化学性质:超高的载流子迁移率、窄而可调的带隙、低毒性、较大的比表面积、良好的稳定性等。凭借着这些特性,铋烯在超短脉冲激光器、非线性光学限制器已经实现广泛应用。尽管铋烯已经从基础研究到下一代器件的开发取得了重大进展,但仍有许多工作处于初级阶段,主要体现在以下方面:

(1) 单层铋烯的制备:目前,少层铋烯被成功制备出来并得到广泛研究,但还未有成功制备单层铋烯的相关工作被报道出来。单层铋烯的成功制备将对铋烯材料的实际带隙宽度的研究具有推动作用;

(2) 大面积的铋烯的制备:现阶段制备的铋烯的尺寸平均为 50~200 nm,大面积二维铋烯是铋烯在大规模制备过程中面临的关键性问题。因此,进一步了解二维铋烯的制备机理并根据其特定性质控制铋烯的尺寸是一项艰巨任务;

(3) 铋烯化合物的剥离制备:  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  和  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  因其特殊的电子和优异的热电性能倍受关注。在未来的研究中,寻找一种快速和可控剥离的制备方法对开发铋烯相关化合物在纳米科学和纳米技术领域是有重要价值的;

(4) 不同尺寸的铋烯在非线性光学领域的应用:将合适尺寸的二维铋烯应用于固体锁模激光器,降低在中红外波段锁模脉冲宽度,既是铋烯在超快光子学领域应用的一种挑战,也是一种机遇。

#### 参考文献:

- [1] Tan C, Cao X, Wu X, et al. Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials [J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(9): 6225-6331.
- [2] Akhear M, Anderson G, Zhao R, et al. Recent advances in synthesis, properties, and applications of phosphorene [J]. *2D Materials and Applications*, 2017, 1(1): 1600152.
- [3] Chu H, Li D. Recent progress on fabrication, characterization and nonlinear optical properties of bismuth-based nanomaterials [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(12): 1208002. (in Chinese)
- [4] Liu Q, Zhang H. Research progress of low-dimensional group-VA nanomaterials: From structural properties to preparation applications [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2021, 50(3): 578-586. (in Chinese)
- [5] Sun Z, Martinez A, Wang F. Optical modulators with 2D layered materials [J]. *Nature Photonics*, 2016, 10(4): 227-238.
- [6] Chen H, Luo M, Shen N, et al. Research progress of two-dimensional layered materials-based heterojunction photodetectors(Invited) [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2021, 50(1): 20211018. (in Chinese)
- [7] Luo Z, Wu D, Xu B, et al. Two-dimensional material-based saturable absorbers: towards compact visible-wavelength all-fiber pulsed lasers [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(2): 1066-1138.
- [8] Xing C, Jing G, Liang X, et al. Graphene oxide/black phosphorus nanoflake aerogels with robust thermo-stability and significantly enhanced photothermal properties in air [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(24): 8096-8101.
- [9] Franklin A D. Nanomaterials in transistors: From high-performance to thin-film applications [J]. *Science*, 2015, 349(6249): 2750-2761.
- [10] Sun Y, Wu Q, Shi G. Graphene based new energy materials [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(4): 1113-1124.
- [11] Anasori B, Lukatskaya M R, Gogotsi Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage [J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2(2): 14088-14102.
- [12] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306(5696): 115501-115505.
- [13] Alexander A, Balandin, Ghosh S, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(7): 902-907.
- [14] Zhou F, Jin X. All-fiber graphene electro-absorption modulator [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2016, 24(9): 2117-2125. (in Chinese)
- [15] 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.

- [16] Yang Q, Shen J, Wei X, et al. Recent progress on the mechanism and device structure of graphene-based infrared detectors [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2020, 49(1): 0103003. (in Chinese)
- [17] Micheleb B, Gary A S, van der Zant H S J, et al. The effect of the substrate on the raman and photoluminescence emission of single-layer MoS<sub>2</sub> [J]. *Nano Research*, 2015, 7(4): 561-571.
- [18] Li Z, Qiao H, Guo Z, et al. High-performance photo-electrochemical photodetector based on liquid-exfoliated few-layered in-se nanosheets with enhanced stability [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(16): 1705237-1705244.
- [19] Chhowalla M, Shin H S, Eda G, et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets [J]. *Nature Chemical*, 2013, 5(4): 263-338.
- [20] Gao Li, Bao W, Kuklin A V, et al. Hetero-MXenes: Theory, synthesis, and emerging applications [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(10): 2004129-2004172.
- [21] Wang Y, Zhang F, Gao X, et al. Freestanding non-periodic GaN gratings in visible wavelength region [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2017, 25(12): 3020-3026. (in Chinese)
- [22] Sun J, Lu C, Song Y, et al. Recent progress in the tailored growth of two-dimensional hexagonal boron nitride via chemical vapour deposition [J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(12): 4242-4257.
- [23] Kong X, Liu Q, Zhang C, et al. Elemental two-dimensional nanosheets beyond graphene [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(8): 2127-2157.
- [24] Zhang S, Guo S, Chen Z, et al. Recent progress in 2D group-VA semiconductors: from theory to experiment [J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(3): 982-1021.
- [25] Khan K, Tareen A K, Khan Q U, et al. Novel synthesis, properties and applications of emerging group VA two-dimensional mono-elemental materials (2D-Xenes) [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, 5(17): 6333-6391.
- [26] Pica M, D'amato R. Chemistry of phosphorene: Synthesis, functionalization and biomedical applications in an update review [J]. *Inorganics*, 2020, 8(4): 1-18.
- [27] Zhao J, Qi Z, Xu Y, et al. Theoretical studies on tunable electronic structures and potential applications of two-dimensional arsenene based materials [J]. *WIREs Computational Molecular Science*, 2018, 9(2): 1387-1410.
- [28] Wang X, He J, Zhou B, et al. Bandgap-tunable preparation of smooth and large two-dimensional antimonene [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2018, 57(28): 8668-8673.
- [29] Guo O, Wang S, Wu Z, et al. Sub-200 fs soliton mode-locked fiber laser based on bismuthene saturable absorber [J]. *Optical Express*, 2018, 26(18): 22750-22760.
- [30] Li H, Xu P, Xu L, et al. Negative capacitance tunneling field effect transistors based on monolayer arsenene, antimonene, and bismuthene [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2019, 34(8): 085006.
- [31] Pan H, Huang W, Chu H, et al. Bismuthene quantum dots based optical modulator for MIR lasers at 2 μm [J]. *Optical Materials*, 2020, 102: 109830-108936.
- [32] Jain A, Mcgaughey A J. Strongly anisotropic in-plane thermal transport in single-layer black phosphorene [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 8501-8506.
- [33] Goulart L, DA S Fernandes L, Lange dos Santos C, et al. Electronic and structural properties of black phosphorene doped with Si, B and N [J]. *Physics Letters A*, 2019, 383(32): 125945-125951.
- [34] Liu Z, Sun Y, Cao H, et al. Unzipping of black phosphorus to form zigzag-phosphorene nanobelts [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 3917-1927.
- [35] Pu K, Dai X, Jia D, et al. Structural, electrical and optical properties of halogen doped phosphorene based on density functional theory [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 812: 152125-152133.
- [36] Eke J, Mills P A, Page J R, et al. Nanohybrid membrane synthesis with phosphorene nanoparticles: A study of the addition, stability and toxicity [J]. *Polymers (Basel)*, 2020, 12(7): 1555.
- [37] Zhang S, Xie M, Li F, et al. Semiconducting group 15 monolayers: A broad range of band gaps and high carrier mobilities [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2016, 55(5): 1666-1675.
- [38] Zhang S, Yan Z, Li Y, et al. Atomically thin arsenene and antimonene: semimetal-semiconductor and indirect-direct band-gap transitions [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2015, 54(10): 3112-3117.
- [39] Wu D, Shen X, Liu J, et al. Electrochemical exfoliation from an industrial ingot: ultrathin metallic bismuth nanosheets for excellent CO<sub>2</sub> capture and electrocatalytic conversion [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(45): 22125-22133.
- [40] Cao C, Ma D, Gu J, et al. Metal-organic layers leading to atomically thin bismuthene for efficient carbon dioxide electroreduction to liquid fuel [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2020, 59(35): 15014-15020.
- [41] 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(1): 014115-014124.
- [42] Huang W, Zhu J, Wang M, et al. Emerging mono elemental bismuth nanostructures: Controlled synthesis and their versatile applications [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 31(10): 2007584-2007608.
- [43] Lu L, Liang Z, Wu L, et al. Few-layer bismuthene:

- Sonochemical exfoliation, nonlinear optics and applications for ultrafast photonics with enhanced stability [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2018, 12(1): 1700221-1700231.
- [44] Xue T, Bongu S R, Huang H, et al. Ultrasensitive detection of microRNA using a bismuthene-enabled fluorescence quenching biosensor [J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(51): 7041-7044.
- [45] Yang Q, Liu R, 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.
- [46] Zhang Y, Zhang X, Ling Y, et al. Controllable synthesis of few-layer bismuth subcarbonate by electrochemical exfoliation for enhanced CO<sub>2</sub> reduction performance [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2018, 57(40): 13283-13287.
- [47] Shen C, Cheng T, Liu C, et al. Bismuthene from sono-electrochemistry as a superior anode for potassium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(1): 453-460.
- [48] Basyouni O H, Abdelfatah M, El-Khouly M E, et al. Facile and environmentally friendly fabrication of few-layer bismuthene by electrochemical exfoliation method for ultrafast photonic applications [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 882: 160766-160777.
- [49] Jankowskim M, Kaminshi D, Vergeer K, et al. Controlling the growth of Bi(110) and Bi(111) films on an insulating substrate [J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(15): 155602-155615.
- [50] 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): 8142-8150.
- [51] Yang Z, Wu Z, Lyu Y, et al. Centimeter scale growth of two-dimensional layered high mobility bismuth films by pulsed laser deposition [J]. *InfoMat*, 2019, 1(1): 98-107.
- [52] Nagao T, Sadowski J T, Saito M, et al. Nanofilm allotrope and phase transformation of ultrathin Bi film on Si(111)-7x7 [J]. *Physical Review Letters*, 2004, 93(10): 105501-105504.
- [53] Chen J, Iwasaki H, Kikegawa T. Structural study of the high pressure high temperature phase of bismuth using high energy synchrotronsradiation [J]. *Pergamon*, 1996, 58(2): 247-255.
- [54] Putri S A, Yamaguchi Y, Arasoca T A, et al. Electronic band structures of group-IV two-dimensional materials: Spin-orbit coupling and group theoretical analysis [J]. *Surface Science*, 2021, 714: 121917-121923.
- [55] Liu X, Zhang S, Guo S, et al. Advances of 2D bismuth in energy sciences [J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(1): 263-285.
- [56] Ersan F, Aktürk E, Ciraci S. Stable single-layer structure of group-V elements [J]. *Physical Review B*, 2016, 94: 245417.
- [57] Freitas R R, Mota F B, Rivelino R, et al. Spin-orbit-induced gap modification in buckled honeycomb XBi and XBi<sub>3</sub> (X = B, Al, Ga, and In) sheets [J]. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2015, 27(48): 485306-485314.
- [58] Kuo L, Chen C, SMITH S C. Phosphorene: Fabrication, properties, and applications [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(14): 2794-2805.
- [59] Liu X, Xu T, Wu X, et al. Top-down fabrication of sub-nanometre semiconducting nanoribbons derived from molybdenum disulfide sheets [J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1776-1782.
- [60] Nagao T, Sadowski J T, 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.
- [61] Yamada K, Souma S, Yamauchi, K, et al. Ultrathin bismuth film on 1 T-TaS<sub>2</sub>: Structural transition and charge-density-wave proximity effect [J]. *Nano Letters*, 2018, 18(5): 3235-3240.
- [62] Ren W, Cheng H. The global growth of graphene [J]. *Nat Nanotechnol*, 2014, 9(10): 726-756.
- [63] Wang D, Liu C, Zhang Y, et al. CO<sub>2</sub> electroreduction to formate at a partial current density up to 590 mA mg<sup>-1</sup> via micrometer-scale lateral structuring of bismuth nanosheets [J]. *Small*, 2021, 17(29): 2100602-2100609.
- [64] Zhang L, Gong T, Yu Zhiqiang, et al. Recent advances in hybridization, doping, and functionalization of 2D Xenex [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 31(1): 2005471-2005481.
- [65] Wang A, Hong W, Yang L, et al. Bi-based electrode materials for alkali metal-ion batteries [J]. *Small*, 2020, 16(48): 2004022-2004045.
- [66] Guo P, Li X, Chai T, et al. Few-layer bismuthene for robust ultrafast photonics in C-band optical communications [J]. *Nanotechnology*, 2019, 30(35): 354002-354009.
- [67] Zhai X, Ma B, Wang Q, et al. 2D materials towards ultrafast photonics application [J]. *Physical Chemistry Chemical Physical*, 2020, 22(39): 22140-22156.
- [68] Lv Z, Fang Y, Feng T, et al. The principle, performance characterization and research progress of nonlinear optical limiting materials [J]. *Chinese Optics*, 2022, 15(4): 625-639. (in Chinese)
- [69] Zhu J, Ma Z, Gao L, et al. Reflective laser protective coating based on plasma spraying [J]. *Chinese Optics*, 2017, 10(5): 578-587. (in Chinese)
- [70] Chai T, Li X, Feng T, et al. Few-layer bismuthene for ultrashort pulse generation in dissipative system based on evanescent field [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(27): 17617-17622.