

MoS₂溶液的波长选择性光限幅效应研究*

王沅倩 何军 肖思† 杨能安 陈火章

1) (中南大学物理与电子学院, 先进材料超微结构与超快过程研究所, 长沙 410083)

2) (中南大学, 超微结构与超快过程湖南省重点实验室, 长沙 410083)

(2013年12月20日收到; 2014年3月2日收到修改稿)

采用N, N-二甲基甲酰胺(DMF)和四氢呋喃(THF)为溶剂, 用离散法制备二硫化钼(MoS₂)悬浮溶液, 并用开孔Z扫描方法研究其在可见和近红外区域的非线性光学特性. 结果显示, 在强激光照射下, MoS₂ (in THF) 悬浮溶液在可见波段(530 nm)透过率增强为常光透过率的1.54倍, 表现为饱和吸收; 在近红外波段(790 nm)透过率减弱为常光透过率的0.6倍, 表现为反饱和吸收, 具有很好的波长选择性光限幅效应. 而作为对比的MoS₂ (in DMF) 悬浮溶液在全波段透过率降低, 呈现反饱和吸收特性, 波长选择性不明显. 机理解释可能为饱和吸收和热效应导致的自衍射两种机制联合作用.

关键词: 二硫化钼, 波长选择, 饱和吸收, 光限幅

PACS: 42.65.-k, 42.40.My

DOI: 10.7498/aps.63.144204

1 引言

MoS₂单层是由一层Mo原子和上下两层S原子堆积而成, 层与层之间通过较弱的范德华力作用结合. 因为具有类似石墨烯的层状结构, MoS₂已经逐渐成为广泛研究的新型纳米薄膜材料之一^[1-3]. MoS₂目前已有多种突出光学性质被报道, 如明显的光致发光^[4]、强于石墨烯的光敏性^[5]等. 但与石墨烯对比^[6-11], 其非线性光学特性却鲜有报道.

早在2009年, Kumar等^[9]就测量了以N, N-二甲基甲酰胺(DMF)、水及四氢呋喃(THF)为溶剂的石墨烯悬浮溶液的非线性光学特性, 得到不同溶剂中的石墨烯在790 nm强激光照射下, 均表现为饱和吸收(焦点处透过率为1.01—1.02), 通过动力学测量, 他们解释为不同溶剂导致载流子弛豫时间变化造成透过率变化. 同年, Wang等^[7]测得石墨烯在不同溶剂中表现出宽波段光限幅效应(焦点处透过率衰减到0.7倍以下), 解释为微气泡导

致了非线性散射. 而对MoS₂来说, 2012年O'Neill等^[12]以二甲基吡咯酮为溶剂, 用离散法制备了相对薄且没有明显缺陷的MoS₂高浓度悬浮溶液, 但他们并没有对其光学特性做进一步的研究. 2013年10月, Wang等^[13]在ACS Nano上发表了以N-甲基吡咯烷酮、N-乙烯基吡咯烷酮及N-环乙基吡咯烷酮为溶剂的MoS₂悬浮溶液的光学特性研究, 并比较了石墨烯与MoS₂的性质, 发现MoS₂比石墨烯有更强的饱和吸收(焦点处透过率增加到1.8倍以上), 观测波长为红外波段(800 nm).

本文参照文献^[12], 采用可用于工业生产的离散法制备了MoS₂悬浮溶液, 选用溶剂为文献^[9]中可改变石墨烯载流子弛豫时间长短的DMF, THF溶液, 并利用波长可调的飞秒脉冲激光, 测试其在可见波段和近红外波段的非线性光学特性. 实验结果表明, 随着激光波长增加, MoS₂ (in THF) 悬浮溶液非线性特性在可见波段为增透, 在红外波段表现为光限幅, 可以作为针对强光的波长选择性光限幅效应材料大批量生产.

* 国家自然科学基金青年科学基金(批准号: 11104356, 11204112)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: sixiao@csu.edu.cn

2 实验

2.1 样品制备

称取等量 MoS₂ 粉末(天津市登科化学试剂有限公司)与水、DMF 及 THF 三种不同的溶剂(国药集团化学试剂有限公司),分别配制成溶液,放入 KQ-300DE 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)震荡;震荡完成后,取等量溶液,用 TG20 离心机(长沙英泰仪器有限公司)在 1500 r/min 条件下离心;取中层溶液,得到如图 1(a)所示悬浮溶液. 中间样品溶剂为水,基本上为透明,因为 MoS₂ 不溶于水. 左侧溶剂为 DMF, 右侧溶剂为 THF, 可以看到左侧溶液颜色深于右侧, 说明以 DMF 为溶剂, 能得到浓度更大的 MoS₂ 悬浮溶液. 实际测量得到 MoS₂ (in THF) 悬浮溶液浓度为 5 mg/mL, MoS₂ (in DMF) 悬浮溶液浓度为 10 mg/mL.

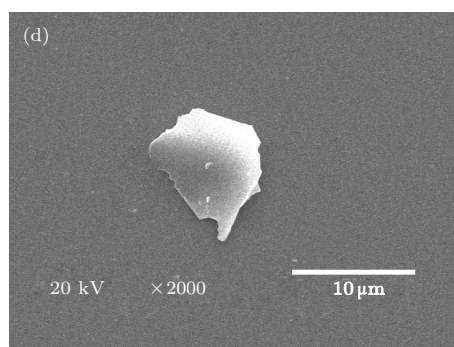
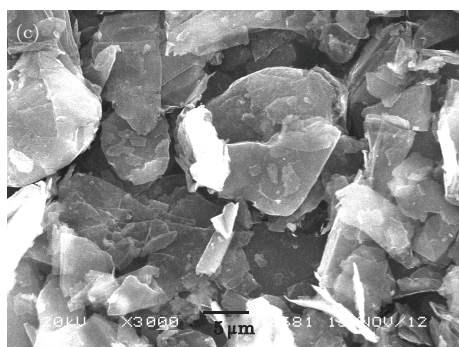
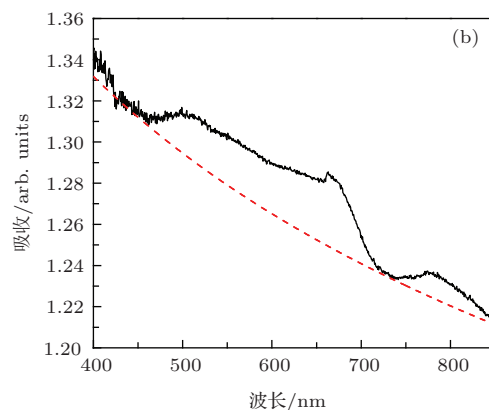
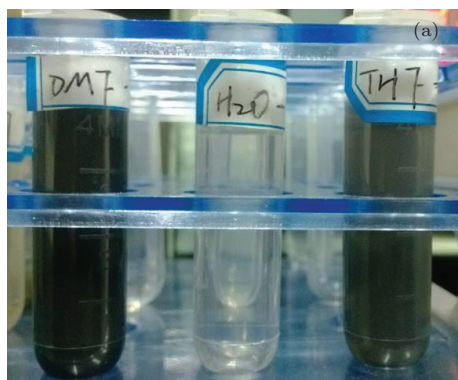


图1 (a) MoS₂ 的 DMF, H₂O 和 THF 悬浮溶液颜色(从左到右), MoS₂ 在 DMF 溶剂中的浓度要高于 THF 溶剂; (b) MoS₂ 在 DMF 中的悬浮溶剂吸收谱; (c) MoS₂ 粉末的扫描电镜; (d) 离心后 MoS₂ (in THF) 薄片的扫描电镜图

2.2 测试系统

如图 2 在 Z 扫描中, 样品在激光焦点附近做 Z 轴移动, 从而获得不同光强下样品的透过率. 因此通过 Z 扫描图形, 可以测得材料的光限幅或光增透

图 1(b) 为 MoS₂ 的吸收光谱, 图中吸收谱线包含散射背底(虚线表示), 散射背底为幂指数形式 $\propto \lambda^{-n}$, n 与薄片大小及离心速率有关^[12]. 图中观察到 670 nm 处的峰为 MoS₂ 的特征峰之一, 其他峰不明显, 可能是薄片厚度不均造成了谱带展宽. 图 1(c) 为 MoS₂ 粉末的扫描电镜. 图 1(d) 为离心后 MoS₂ (in THF) 悬浮溶液中 MoS₂ 薄片的扫描电镜样图, 样图显示 MoS₂ 得到了较好的剥离. 根据文献^[12]的报道, 其中薄层 MoS₂ 的比例为 10%—15%. 值得注意的是, 以 DMF 为溶剂的 MoS₂ 样品吸收强度约为以 THF 为溶剂的 MoS₂ 样品的 1.5 倍, 这是因为 DMF 中 MoS₂ 的分散度较好, 浓度大. 因此在开孔 Z 扫描中, 将两个样品都有所稀释, 使其保持相同的线形透过率(30%). 稀释后浓度均为 2.5 mg/mL.

等非线性光学特征. 此外, 通过 Z 轴位置和激光光斑面积的对应换算, 可以得到透过率随光强变化的曲线.

测试中采用光源为 Spectra-Physics 公司的飞秒激光再生放大器(由飞秒振荡器(Mai Tai SP), Regen 放大器(Spitfire ACE-35F-1KXP), 高功率

激光器 (Empower 30), 光学参量放大器 (TOPAS-USF-UV2) 四部分组成), 测试波长为 530, 650 和 790 nm, 输出功率为 173.3 μW , 重复频率 2 kHz, 脉冲宽度 42 fs. 聚焦透镜焦距为 150 mm, 对应激光腰斑半径约为 30 μm , 焦点处的单位面积光功率约为 34.54 GW/cm^2 . 样品装入 10 mm \times 10 mm 的石英皿, 利用电控移动微移台 (Newport: M-ILS250CC) 进行焦点附近的移动, 步长设为 2 mm. 收集探头为 OPHIR 公司的 PD10-V2-ROHS, 可测范围 190—1100 nm.

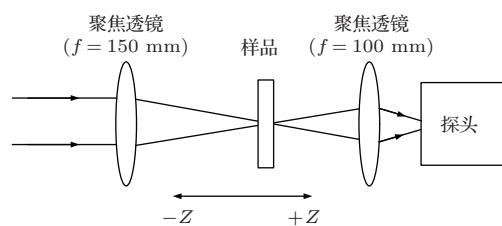


图2 实验原理图

3 实验结果与讨论

3.1 实验结果

激光分别调至 530, 650 和 790 nm 波长, 用衰减片衰减至同一强度 (173.3 μW), 对 MoS_2 悬浮溶液进行 Z 扫描测试, 得到如图 3 和图 4 所示结果. 图 3 (a) 为 MoS_2 (in THF) 悬浮溶液在 530 nm 激光照射下的非线性光学特性图 (实线为拟合曲线, 空心点为实验数据), 图 3 (b) 为 MoS_2 (in THF) 悬浮溶液在 650 和 790 nm 激光照射下透过率随光强的变化曲线. 图 4 为 MoS_2 (in DMF) 悬浮溶液在 530, 650 和 790 nm 激光照射下透过率随光强的变化曲线. 样品远离焦点处单脉冲能量为 26 nJ. 实验时 THF 及 DMF 溶剂没有测得 Z-scan 信号.

3.2 实验分析

如图 3 和图 4 所示, MoS_2 (in THF) 悬浮溶液在可见波段 (530 nm) 表现为饱和和吸收, 焦点处透过率增强为常光透过率的 1.54 倍. 在 650 nm 过渡波段, 焦点处透过率减弱为常光透过率的 0.85 倍, 表现为反饱和和吸收, 在近红外波段 (790 nm) 焦点处透过率减弱为常光透过率的 0.6 倍, 表现为反饱和和吸收. 此结果显示 MoS_2 (in THF) 悬浮溶液在强光下有很好的波段选择性光限幅特性, 在部分可见波段增透, 红外波段限幅. 而 MoS_2 (in DMF) 悬浮溶液

在三个波长都呈现强光下透过率减小的特性, 在近红外波段 (790 nm) 焦点处透过率减小最强, 为常光透过率的 0.77 倍.

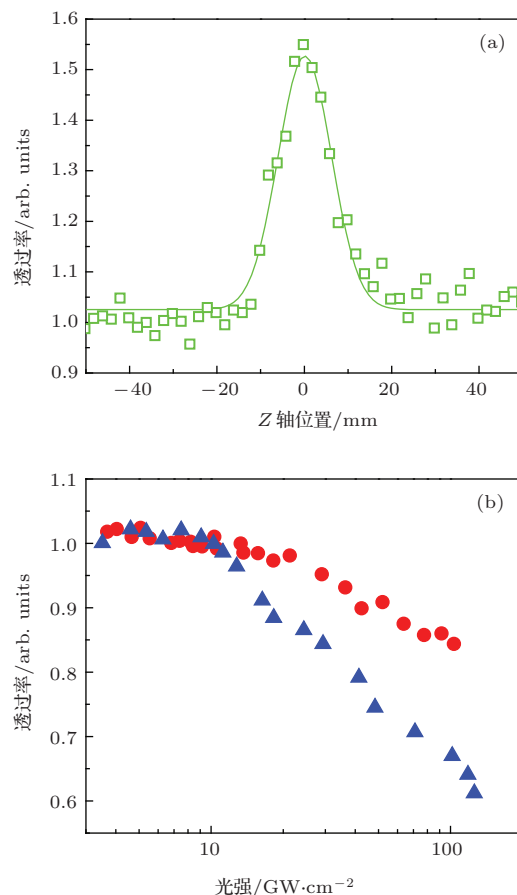


图3 (a) MoS_2 (in THF) 悬浮溶液在 530 nm 波长下的非线性光学特性; (b) MoS_2 (in THF) 悬浮溶液在不同波长的光限幅测试曲线, 圆形为 650 nm, 三角形为 790 nm

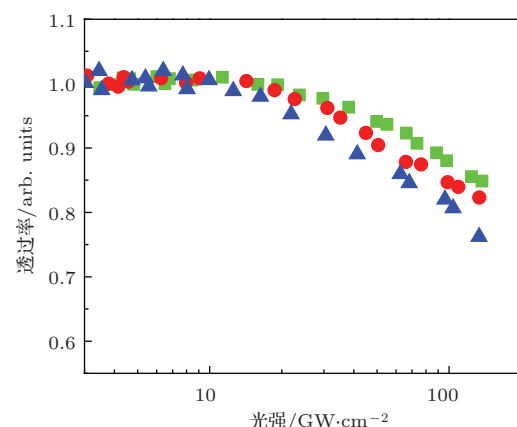


图4 MoS_2 (in DMF) 悬浮溶液在不同波长的光限幅测试曲线, 正方形为 530 nm, 圆形为 650 nm, 三角形为 790 nm

分析此现象可能由饱和吸收和热效应导致的自衍射两种机制联合作用产生 [13,14]. MoS_2 薄膜

在强光下有饱和和吸收特性, 焦点处表现为峰值(增透)^[13]. 另外, 将样品停留在 Z 扫描的焦点处, 即让波长为 800 nm 的 fs 脉冲激光 (Tsunami fs pulse laser) 聚焦后入射 MoS₂ 悬浮溶液 (THF 或 DMF 溶剂), 在收集屏上发现明显的衍射光斑, 这可能为热效应导致的自衍射现象^[14]. 样品停留在此处, 将收集探头置于正后方和后方偏离光轴 5° 位置, 逐渐增加入射光强, 测量透射光强变化, 可以观测到正后方的透射光强逐渐变小, 偏离光轴 5° 位置的透射光强逐渐增大. 该现象可解释为因为光强增加, 导致衍射效应增强, 衍射光斑直径增加所致. 将探头摆放在正侧向, 没有收集到有效信号. 证明 Z 扫描的谷值信号主要由于热效应导致的自衍射效应引起.

如图 3 所示, MoS₂ (in THF) 悬浮溶液在近红外波段 (790 nm), 推测此时自衍射效应占主导地位, 因此表现为光限幅特性; 当入射波长蓝移, 光子能量增大, 饱和吸收逐渐增强, 而自衍射效应随着波长变短而变弱. 两者综合作用, 导致 650 nm 波段处的焦点谷值变小. 当入射波长蓝移至可见波段 (530 nm) 时, 饱和吸收特性占主导地位, 焦点处变为峰值, 呈现光增透特性. 另外, 根据文献^[14]报道, 自衍射的峰值光强主要分布在外环. 如果自衍射效应弱到一定程度, 衍射环半径减小到临界点, 外环的峰值衍射光全部被探头接受, 自衍射效应导

致的光限幅现象就会突然减小, 从而导致饱和吸收效应凸显, 这也是一个可能的原因.

对比不同溶剂下 MoS₂ 悬浮溶液的强光特性: 在红外波段 (790 nm), MoS₂ (in THF) 悬浮溶液的光限幅效应大于 MoS₂ (in DMF) 悬浮溶液. 这可能是因为在此波长下, 自衍射效应占主导地位. THF 溶剂的表面张力为 (27.04 mN/m)^[15], 小于 DMF 溶剂的表面张力 (35.2 mN/m)^[16], THF 溶剂的比热容为 1.96/kJ·kg⁻¹·K⁻¹, 同样小于 DMF 溶剂的比热容 (2.14/kJ·kg⁻¹·K⁻¹), 导致热效应引起的 MoS₂ (THF) 自衍射现象强于 MoS₂ (DMF) 溶液. 在可见波段 (530 nm), MoS₂ (in THF) 悬浮溶液表现出光增透效应, 焦点处为峰值, 而 MoS₂ (in DMF) 悬浮溶液仍表现出光限幅效应, 焦点处为谷值. 一方面, 根据参考文献^[9]猜测, 这可能是因为 MoS₂ 在 THF 溶剂中在此波段中, 饱和吸收特性占主导地位, 载流子弛豫时间大于在 DMF 溶剂中, 更容易达到饱和, 饱和吸收特性明显. 另一方面, MoS₂ 在 DMF 溶剂中的自衍射效应并没有减弱到临界点, 自衍射效应导致的光限幅现象依然占主导地位.

根据参考文献^[13, 17], 拟合图 3 (a) 得到的数据见表 1.

表 1 MoS₂ (in THF) 悬浮溶液在 530 nm 的线性和非线性参数

| 材料 | T/% | α_0/cm^{-1} | $\alpha_{\text{NL}}/\text{cm}\cdot\text{GW}^{-1}$ | $\text{Im}\chi^{(3)}/\text{esu}$ | FOM/esu·cm ⁻¹ |
|---------------------------|-----|---------------------------|---|----------------------------------|--------------------------|
| MoS ₂ (in THF) | 30 | 1.024 | -0.605×10^{-3} | -0.224×10^{-15} | 0.219×10^{-15} |

表 1 中 T 为透过率, α_0 为线性吸收率, α_{NL} 为非线性吸收率, $\text{Im}\chi^{(3)}$ 为三阶非线性光学系数虚部, $\text{FOM} = |\text{Im}\chi^{(3)}/\alpha_0|$. 得到的拟合数据和参考文献^[13]中报导结果比较相近.

4 结 论

采用 DMF 和 THF 为溶剂用离散法制备了 MoS₂ 的悬浮溶液, 研究其在可见和近红外区域的非线性光学特性. 研究结果表明: MoS₂(in THF) 悬浮溶液在可见波段增透, 在近红外波段光限幅, 透过率随波长变化范围为 1.5—0.6, 具有很好的光波长选择效应, 可用于大规模工业生产和使用. 分析其机理可能为饱和吸收和自衍射两种机制的联

合作用, 红外波段自衍射机制占主导地位, 可见波段饱和吸收机制占主导地位.

参考文献

- [1] Dong H M 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 206101 (in Chinese) [董海明 2013 物理学报 **62** 206101]
- [2] Wu M S, Xu B, Liu G, Ouyang C Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 227102 (in Chinese) [吴木生, 徐波, 刘刚, 欧阳楚英 2012 物理学报 **61** 227102]
- [3] Lai Z P 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 056801 (in Chinese) [赖占平 2013 物理学报 **62** 056801]
- [4] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [5] Sundaram R S, Engel M, Lombardo A, Krupke R, Ferrari A C, Avouris P, Steiner M 2013 *Nano Lett.* **13** 1416

- [6] Chen Y L, Feng X B, Hou D D 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 187301 (in Chinese) [陈英良, 冯小波, 侯德东 2013 物理学报 **62** 187301]
- [7] Wang J, Hernandez Y, Lotya M, Coleman J N, Blau W J 2009 *Adv. Mater.* **21** 2430
- [8] Lim G K, Chen Z L, Clark J, Goh R G S, Ng W H, Tan H W, Friend R H, Ho P K H, Chua L L 2011 *Nature Photon.* **5** 554
- [9] Kumar S, Anija M, Kamaraju N, Vasu K S, Subrahmanyam K S, Sood A K, Rao C N R 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 191911
- [10] Lu J J, Feng M, Zhan H B 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 014204 (in Chinese) [陆晶晶, 冯苗, 詹红兵 2013 物理学报 **62** 014204]
- [11] Dong H M 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 237804 (in Chinese) [董海明 2013 物理学报 **62** 237804]
- [12] O'Neill A, Khan U, Coleman J N 2012 *Chem. Mater.* **24** 2414
- [13] Wang K P, Wang J, Fan J T, Lotya M, O'Neill A, Fox D, Feng Y Y, Zhang X Y, Jiang B X, Zhao Q Z, Zhang H Z, Coleman J N, Zhang L, Blau W J 2013 *ASC Nano* **7** 9260
- [14] Ji W, Chen W Z, Lim S H, Lin J Y, Guo Z X *Opt. Express* **14** 8958
- [15] Giner B, Bandr'es I, Artigas H, Cea P, Lafuente C 2007 *Int. J. Thermophys.* **28** 1188
- [16] Mohammad A A, Alkhalidi K H A E, AlTuwaim M S, Al-Jimaz A S 2013 *J. Chem. Thermodyn.* **56** 106
- [17] Sheik-Bahae M, Said A A, Wei T H, Hagan D J, VanStryland E W 1990 *IEEE. J. Quantum Electron* **26** 760

Wavelength selective optical limiting effect on MoS₂ solution*

Wang Yuan-Qian He Jun Xiao Si[†] Yang Neng-An Chen Huo-Zhang

1) (Institute of Super-microstructure and Ultrafast Process in Advanced Materials, Department of Physics and Electronics, Central South University, Changsha 410083, China)

2) (Hunan Key Laboratory for Super-microstructure and Ultrafast Process, Central South University, Changsha 410083, China)

(Received 20 December 2013; revised manuscript received 2 March 2014)

Abstract

Using discrete method, N,N-Dimethylformamide (DMF) and tetrahydrofuran(THF) are adopted as solvent to fabricate MoS₂ suspension solution, and its nonlinear optical properties in the visible and near infrared region are studied by open aperture Z-scan method. The results show that under the intense laser, in MoS₂ (in DMF) suspension solution, saturable absorption property can be detected in the visible waveband (530 nm), showing that its transmittance is 1.54 times of ordinary, and reverse saturable absorption can be observed in the near infrared region (790 nm), indicating that its transmittance is 0.6 time of ordinary one and very good wavelength selection optical limiting effect. As a comparison, in the MoS₂ (in DMF) suspension solution there does not appear the wavelength selection feature, but the reverse saturable absorption is present in all band. This phenomena may be produced through the two mechanisms : saturableabsorption and thermally-induced self-diffraction.

Keywords: molybdenum disulfide, wavelength selection, saturable absorption, optical limiting

PACS: 42.65.-k, 42.40.My

DOI: 10.7498/aps.63.144204

* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11104356, 11204112).

† Corresponding author. E-mail: sixiao@csu.edu.cn