



二维纳米材料及其衍生物在激光防护领域中的应用

刘志伟 张斌 陈彧

Two-dimensional nanomaterials and their derivatives for laser protection

Liu Zhi-Wei Zhang Bin Chen Yu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 184201 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200313

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200313>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

硼烯和碱土金属硼化物二维纳米材料的制备、结构、物性及应用研究

Preparation, structure configuration, physical properties and applications of borophene and two-dimensional alkaline-earth metal boride nanomaterials

物理学报. 2017, 66(21): 217702 <https://doi.org/10.7498/aps.66.217702>

基于二维纳米材料的超快脉冲激光器

Ultrafast pulse lasers based on two-dimensional nanomaterials

物理学报. 2019, 68(18): 188101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190751>

非线性光学超构表面

Nonlinear photonic metasurfaces

物理学报. 2017, 66(14): 147803 <https://doi.org/10.7498/aps.66.147803>

高效率三倍频产生355 nm皮秒激光的实验研究

Efficient third harmonic generation of 355 nm picosecond laser pulse

物理学报. 2019, 68(12): 124205 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190513>

专题: 低维材料非线性光学与器件

二维纳米材料及其衍生物在激光防护领域中的应用*

刘志伟 张斌 陈或†

(华东理工大学化学与分子工程学院, 结构可控先进功能材料及其制备技术教育部重点实验室, 上海 200237)

(2020年2月29日收到; 2020年5月2日收到修改稿)

为了实现同步防护脉冲激光和连续波或准连续波激光的攻击, 人们在过去几十年间已经投入了大量的人力和物力来研发高性能光限幅材料. 石墨烯、过渡金属硫化物、黑磷等二维纳米材料拥有许多优异独特的性质, 激发了全世界的广泛研究兴趣. 本文简要回顾了基于石墨烯、黑磷、过渡金属硫化物和钙钛矿等最具代表性的二维材料及其有机/高分子衍生物在激光防护领域中的研究进展、存在的亟待解决的关键科学问题和未来的发展趋势. 为了充分利用这些二维纳米材料的优点, 人们可以使用功能小分子或聚合物与它们进行共混掺杂, 制备复杂的多相材料体系, 也可以将可溶性的有机/高分子共价功能化的二维纳米材料掺杂于高分子基质中形成主客体复合材料, 这些制备方法有助于促进或提高整个体系的光限幅能力. 总而言之, 一个优化的复杂的多组份纳米材料体系能极大地增强光限幅器件的性能和适应性. 此外, 开展二维纳米材料和它们的衍生物在不同固体基质中展现出来的光物理和光子性质研究, 将有助于在分子水平上实现对这些纳米材料的改性.

关键词: 二维纳米材料, 共价化学修饰, 非线性光学, 光限幅**PACS:** 42.65.-k, 42.70.Nq**DOI:** 10.7498/aps.69.20200313

1 引言

2018年诺贝尔物理学奖授予 Arthur Ashkin, Gérard Mourou 和 Donna Strickland, 以表彰他们在激光物理学领域做出的开创性贡献. Gérard Mourou 和 Donna Strickland 专注于研究超高能量、超短脉冲激光的产生方法, 而 Arthur Ashkin 所发明的光镊技术则极大地促进了生物医药领域的发展. 他们的贡献改变了激光物理学的发展, 同时也促进了其他学科 (尤其是生物、化学和医药学科) 的发展 [1-9]. 激光除了广泛应用于民用领域外, 还被发展成为各类激光武器, 以其高速、重复打击、目标杀伤精准、破坏程度可控、抗电磁干扰以

及操作成本经济等特点, 在未来战争、反恐、安保、救援中具有独特而重要的战略战术价值. 以美国为首的西方发达国家在高度重视先进激光武器研发的同时, 也极力推进激光防护研究, 期待对所有高价值军/民平台光电载荷、军用装备及人员进行有效的激光防护. 在过去二十多年里, 人们为了获得能有效防护激光的功能材料做了不懈的努力, 诸如富勒烯、碳纳米管 (carbon nanotubes, CNTs)、石墨烯、卟啉、酞菁、萘酞菁、混合金属络合物、碳黑悬浮物、金属/金属氧化物纳米颗粒/纳米线、半导体纳米颗粒/纳米线、高分子及其复合物、有机/无机复合材料等非线性光学材料陆陆续续被制备出来 [10-17].

近年来, 二维功能材料 (石墨烯、六方氮化硼、

* 国家自然科学基金 (批准号: 61378072) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chentangyu@yahoo.com

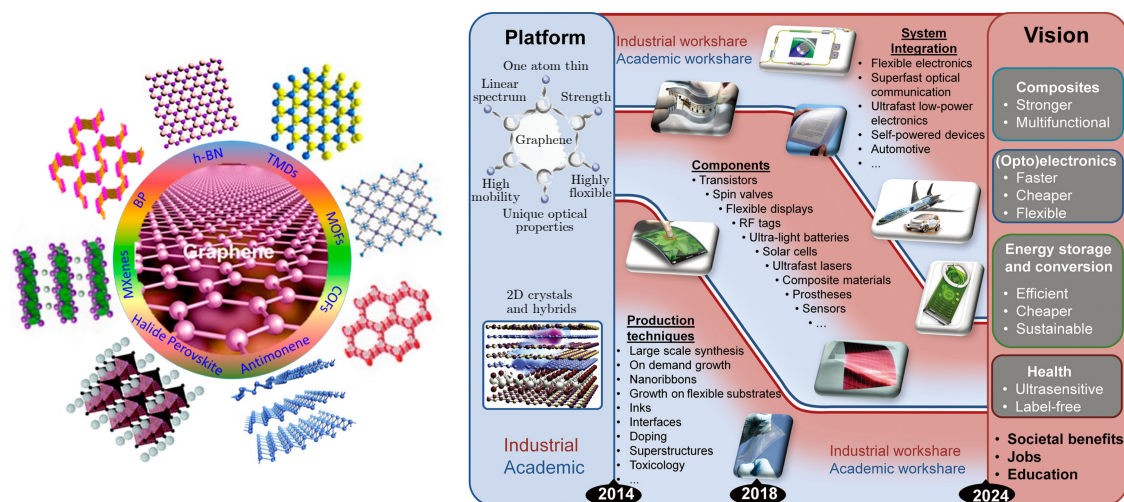

 图 1 几种典型的二维材料及其应用示意图^[29]

 Fig. 1. Schematic illustration of different kinds of typical ultrathin 2D nanomaterials^[29].

过渡金属卤化物、石墨化氮化碳、层状金属氧化物等)、二维聚合物、金属-有机框架、钙钛矿、黑磷 (black phosphorus, BP) 等 (图 1) 及衍生物因其独特的结构特征和优异的性质, 在场效应晶体管、光调制器、锁模和 Q 开关激光、光限幅、信息和能源存储、射频器件、化学传感器等领域已展现出越来越重要的潜在应用价值^[18–28]. 2014 年, 来自全球各地六十四位材料学家共同撰写了《石墨烯及其他二维材料的发展路线图》^[29], 为二维材料未来的发展指明了方向. 然而, 这些二维材料不溶解于任何有机溶剂, 严重限制了材料的溶液加工和应用能力. 利用“预先合成得到的有机或高分子接枝到 (grafting to) 二维纳米片上”或“从二维材料表面直接生长接枝 (grafting from) 出有机基团或高分子链”的合成战略, 可以设计和制备出一大批基于二维纳米材料的有机/高分子光电功能材料. 本文综述了近几年来在光限幅领域基于石墨烯、BP、过渡金属硫化物和钙钛矿等最具代表性的二维材料及其有机/高分子衍生物的研究进展、存在的关键科学问题及未来发展趋势.

2 光限幅机理

从工作原理上, 激光防护技术可分为基于线性光学原理的激光防护技术和基于非线性光学 (nonlinear optics, NLO) 原理的激光防护技术两大类. 此外, 还有热致相变型防护技术和机械微结构防护技术等. 相对而言, 基于非线性光学原理的

激光防护材料具有广谱抗变波长激光的能力, 响应时间快、保护器激活后不影响仪器的探测或图像处理与传输能力, 能有效地将激光强度降低到光学仪器、军用装备及人眼能接受的水平, 具有极高的实际应用价值, 也是国际上在此领域的重点研究课题. 如图 2 所示, 最重要的激光防护 (光限幅, optical limiting, OL) 机理主要包括激发态反饱和和吸收 (reverse saturable absorption, RSA)、双光子/多光子吸收 (two photon absorption/ multiphoton absorption, TPA/MPA)、自由载流子吸收 (free-carrier absorption, FCA)、非线性折射 (nonlinear refraction, NLR) 和非线性散射 (nonlinear scattering, NLS)^[11]. 在可见光区域 RSA 材料在溶液和固体薄膜中的防护范围介于 400–600 nm 之间, 而 TPA 材料则因在 600–800 nm 区域的激发态吸收而产生光限幅效应. NLS 材料的光限幅效应区域可以延伸到近红外区域. RSA, FCA 和热效应诱导的非线性折射涉及到累积的非线性效应, 而 MPA 和自由电子效应导致的非线性折射则属于瞬时非线性效应. 前者取决于沉积于样品中的能量通量, 而后者则仅仅依赖于入射激光的瞬时强度. RSA 通常产生于激发态吸收截面大于基态吸收截面的分子体系. 随着入射光的能量增加, 反饱和和吸收材料对光的吸收也进一步增加, 透光程度降低. MPA (尤其是 TPA) 是一种重要的瞬时非线性效应, 很容易在许多半导体材料中观察到. 在价带中的电子通过一个虚拟的中间态吸收多个光子激发跃迁至材料的导带. 对于 FCA 而言, 在导带

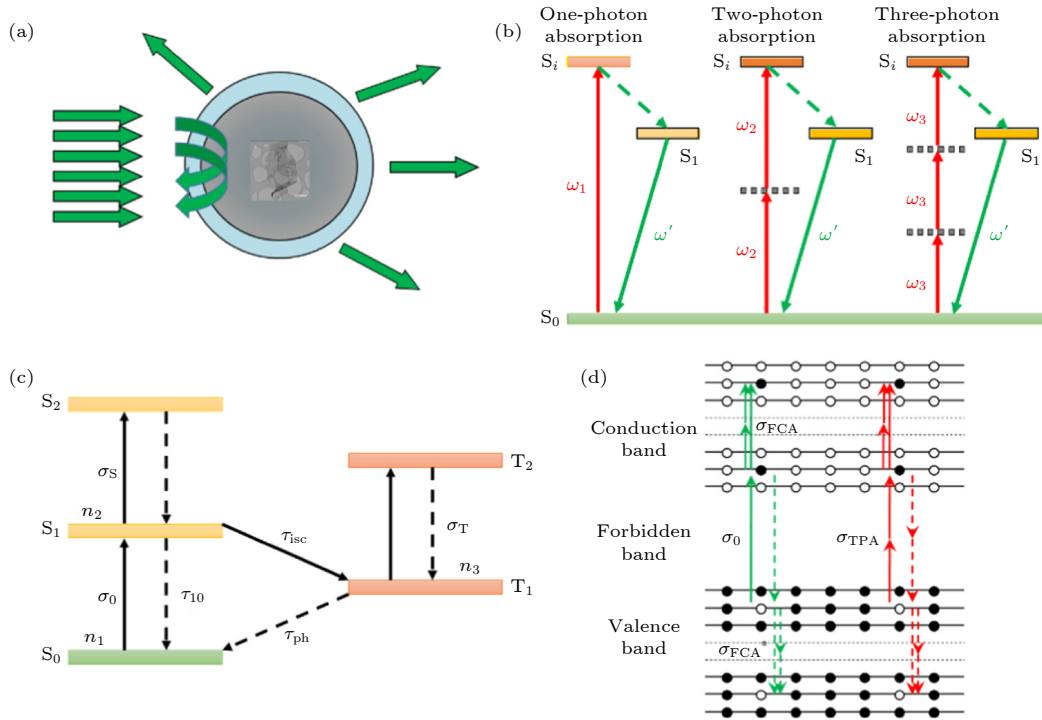

 图 2 光限幅机理 (a) 非线性散射; (b) 多光子吸收; (c) 反饱和和吸收; (d) 自由载流子吸收^[1]

 Fig. 2. Optical limiting mechanisms: (a) Nonlinear scattering; (b) multi-photon absorption; (c) reverse saturable absorption; (d) free-carrier absorption^[1].

(电子) 和价带 (空穴) 中通过光子吸收或热效应生成的载流子能够持续地吸收光子进而从低能级跃迁至高能级. 当生成的自由载流子数量很多的话, 这个过程可以起到一些作用. NLR 可以来自 $\chi^{(3)}$ 的实部 (电子克尔非线性), 是瞬时或瞬态非线性, 也可以来自光子吸收或热效应诱导的累积载流子生成效应. 来自 NLR 的自聚焦或自散焦可以应用于光限幅. NLS 在基于纳米材料的光学过程中起着很重要的作用. 散射通常包括瑞利散射、廷德尔散射和拉曼散射. 当粒子尺寸小于或远小于入射光的波长时 (小于波长的十分之一), 其各方向上的散射光强度不一样, 其与入射光的波长四次方成反比, 这种现象称为瑞利散射, 此时可以使用瑞利散射理论分析. 然而, 当散射中心的尺寸与入射光波长相当或更大时, 散射强度与频率的二次方成正比, 并且散射在光线向前方向比向后方向更强, 方向性比较明显, 此时可以使用米氏散射理论进行分析. 与 MPA 一样, NLS 对于入射光的窄共振波长范围不敏感, 因此可能会对宽带光限幅响应有贡献. 文献中已经提出了许多诱导散射中心的方法. 这种散射中心既可以来自于溶剂气泡的生成, 也可以来自于在纳米材料表面形成的等离子体和包裹

纳米粒子的溶剂的热效应导致的折射率不连续性. 从实际应用角度讲, 尽可能设计具有多种光限幅机制 (如反饱和吸收、双光子、光散射等) 的非线性光学材料, 实现宽光谱激光防护是非常理想的, 但具有相当的挑战性.

2.1 非线性散射

非线性散射在纳米材料的非线性光学响应过程中起着非常重要的作用. 本征石墨烯和氧化石墨烯 (graphene oxide, GO) 分散液产生的光限幅效应的主要机理通常归属于热诱导的非线性散射. 如图 2(a) 所示, 高强度光束被散射进更大的空间范围, 从而导致光束强度的减小. 按照米氏散射理论, 在纳米材料中入射光束并不能被有效地散射, 有效的光限幅必须源于大的散射中心的形成, 而且散射中心的尺寸应处于入射激光波长范围. 散射中心的散射强度对于入射光波长不敏感, 导致限幅光谱范围更加宽泛. 在石墨烯和 GO 分散液中, 诱导形成的散射中心通常有两个来源: 1) 溶剂气泡的形成和生长, 这个过程归属于石墨烯纳米片和溶剂之间的热能量转移; 2) 微等离子体的形成和膨胀, 这个过程与石墨烯纳米片的离子化有关. 也就是说溶剂

的热力学性能对石墨烯悬浮液的光限幅性能有很大的贡献. 例如, 分散于低沸点溶剂中的石墨烯展示出较低的光限幅阈值和比较好的光限幅效应; 在具有较小表面张力的溶剂中能很快形成热诱导的溶剂泡, 这种溶剂泡能在很短的时间内达到有效散射的临界尺寸, 导致快速的光限幅响应. 对于 NLS 为主的光限幅现象中, 溶剂的表面张力比溶剂的沸点或黏度起着更加重要的作用. 因此, 通过调控溶剂参数可以很好地调控石墨烯分散液的光限幅性能. Wang 等^[30]在平衡条件假设下建立了一个简单的模型来评估气泡的直径与有机溶剂分散剂的表面张力之间的关系:

$$2\gamma = 3nRT / (4\pi r^2 - pr), \quad (1)$$

式中, γ 是表面张力, n 是气体摩尔数量, R 是普适气体常数, T 是气泡的绝对温度, p 是远离气泡的压力, r 是激光脉冲结束时的气泡半径.

Belousova 等^[31,32]开发了一种理论模型来解释碳纳米材料的光限幅机理. 在这个模型中, 整个限幅过程可以用三步来描述: 1) 溶剂气泡的形成和膨胀动力学; 2) 膨胀溶剂泡的米氏散射; 3) 散射媒介的非线性传播. 尽管建模对象是准球形的碳纳米颗粒, 但基于米氏理论的预测仍然可以对纳米材料进行定性分析, 也有助于理解气泡的生长动力学以及石墨烯和 GO 分散液中的光限幅过程. Belousova 的模拟结果表明, 当气泡生成并对入射光进行有效限幅时, 散射截面随着气泡的尺寸增加而显著增大, 与此同时吸收截面则逐渐减小到忽略不计.

根据 Beer-Lambert 定律, 石墨烯分散液的线性透过率可以表示如下:

$$T_0 = \exp(-\delta_0 NL), \quad (2)$$

式中 δ_0 是线性消光截面. 因为透过率的降低是由米氏散射引起的, 降低的透过率也可以用以下 Beer-Lambert 公式表示:

$$T_{\text{NLO}} = \exp(-\delta_{\text{NLO}} NL), \quad (3)$$

式中 δ_{NLO} 是非线性消光截面, 综合 (2) 式和 (3) 式可以给出线性和非线性消光截面比:

$$\delta_{\text{NLO}} / \delta_0 = \ln T_{\text{NLO}} / \ln T_0, \quad (4)$$

在方程 (4) 中, 假定石墨烯纳米片的数量密度 N 在线性和非线性条件下均为常数. 由于散射截面随着微气泡尺寸的增加而显著增加, 吸收截面可以忽略不计, 可以把微气泡看着是非吸收的电介质球, 则

相应的散射截面能够通过米氏理论表示如下:

$$\delta = \frac{2\pi r'^2}{q^2} \sum_{l'=1}^{\infty} (2l'+1) (|a_{l'}|^2 + |b_{l'}|^2), \quad (5)$$

式中, $a_{l'}$ 和 $b_{l'}$ 分别是用 Bessel 函数定义的系数及其微分, l' 是一个整数, q 是相应的尺寸参数, r' 是微散射体的直径. 将方程 (5) 代入方程 (3) 就可以估算出 T_{NLO} , 它是基于估算的数量密度得出的微气泡直径的函数.

2.2 多光子吸收

许多共轭聚合物、有机发色团和 GO 都拥有很大的 TPA 截面, 在光限幅领域具有重要的潜在应用价值. 与单光子 (短波吸收、长波发射) 不同, 如图 2(b) 所示, TPA 是在激光作用下分子同时吸收两个能量较低的光子, 通过一个“虚拟”的中间态而跃迁到激发态的过程, 能完成 600—800 nm 区域激光防护任务. 具有两个特点: 1) 长波吸收、短波发射, 相对于单光子吸收能有效地减小瑞利散射和线性吸收, 激发光对介质的穿透力强. 2) TPA 的强度与入射光强的平方成正比. 在紧聚焦的条件下, TPA 只发生在焦点附近 λ^3 大小量级的空间体积内. 这一特点使得发色团的激发拥有极好的空间选择性. TPA 过程可通过 Beer-Lambert 方程来描述:

$$\partial I / \partial z = -(\alpha + \beta I) I, \quad (6)$$

在方程 (6) 中, α 是线性吸收系数, 单位是 m^{-1} ; β 是 TPA 系数, 单位是 m/W . 假定在低入射强度时线性吸收可以忽略, 透过强度可以表达如下:

$$I(L) = I_0 / (1 + I_0 \beta_0 L), \quad (7)$$

式中, L 表示通过材料的路径长度, I_0 代表入射光强度. (7) 式被称为非饱和模型, 作为非饱和 TPA 系数的 β_0 是一个常数. 当吸收饱和时, TPA 系数 β 将不再是常数而是强度 I 的函数:

$$\beta(I) = \beta_0 / (1 + I/I_s), \quad (8a)$$

$$\beta(I) = \beta_0 / (1 + I^2/I_s^2), \quad (8b)$$

$$\beta(I) = \beta_0 / (1 + I^2/I_s^2)^{1/2}. \quad (8c)$$

(8) 式中, I_s 是 TPA 诱导的饱和强度. 方程 (8a) 适用于半导体材料的双曲饱和模型; 方程 (8b) 和方程 (8c) 分别是均匀展宽和非均匀展宽材料的 TPA 饱和度. 把方程 (8) 代入方程 (6) 可以进行数值模拟或数值仿真. 透过强度随入射光强度的增加而降

低,从而产生了光限幅效应. TPA 诱导产生光限幅的能力强烈取决于 TPA 系数、入射光强度和传播长度 L . 而 TPA 系数与 TPA 截面有关,这个截面是激发波长的函数. 来自 TPA 材料的光限幅效应更加有利于防护短的入射脉冲,因为飞秒级短脉冲的强度比纳秒级长脉冲的强度要强. 此外, β 与三阶非线性光学磁化率的虚部 $\text{Im}\chi^{(3)}$ 相关:

$$\text{Im}\chi^{(3)} = 10^{-7} c \lambda n^2 \beta / (96\pi^2), \quad (9)$$

式中, c 是光速, λ 是入射光的波长, n 是折射率.

2.3 激发态反饱和和吸收

GO、富勒烯、酞菁和卟啉对于可见区域的激光脉冲展现出优异的反饱和和吸收性能. 在一个分子体系中,当激发单重态和激发三重态的吸收截面大于基态的吸收截面的时候,就产生 RSA,促进了材料对激光的吸收能力和对入射激光的光学限幅性. 一个简单的能级模型可以用来描述或模拟在 GO 中的 RSA 过程. 电子态的振动能级可以忽略不计. 如图 2(c) 所示,初始激发后,电子从基态 S_0 跃迁至第一激发单重态 S_1 ,在激光的脉冲宽度内位于 S_1 的电子继续激发到 S_2 ,然后迅速弛豫到 S_1 . 从 S_1 回到基态则发出荧光,也可以通过系间串跃到第一激发三重态 $T_1(\tau_{isc})$,之后继续激发到 T_2 ,再从 T_2 弛豫到 T_1 . 若处于 T_1 的电子重新回到基态 S_0 ,则发出磷光. 磷光的寿命 (τ_{ph}) 比系间串跃的寿命 (τ_{isc}) 要长很多,其波长大于荧光的波长. 为了进一步简化,可以假设 S_2 和 T_2 态的弛豫过程非常迅速,以至于可以忽略这两态. 此外,由于较小的荧光量子产率, S_1 态的受激发射也可忽略.

基于上述电子跃迁过程,这个体系可以通过以下三个微分速率方程来描述:

$$\partial n_1 / \partial t = -\sigma_0 I n_1 / (h\nu) + n_2 / \tau_{10} + n_3 / \tau_{ph}, \quad (10a)$$

$$\partial n_2 / \partial t = \sigma_0 I n_1 / (h\nu) - n_2 / \tau_{isc} - n_2 / \tau_{10}, \quad (10b)$$

$$\partial n_3 / \partial t = n_2 / \tau_{isc} - n_3 / \tau_{ph}, \quad (10c)$$

方程 (10) 中, n_i ($i = 1, 2, 3$) 是指 S_i 和 T_i 的布居数. 激光束的衰减可以通过传播方程来表示,此时吸收系数 α 包含从 S_1 到 T_1 的激发态吸收.

$$\partial I / \partial z = -(\sigma_0 n_1 + \sigma_S n_2 + \sigma_T n_3) I, \quad (11)$$

式中, σ_0 , σ_S 和 σ_T 分别代表 S_0 , S_1 和 T_1 的吸收截面. 由于酞菁分子的寿命通常为皮秒级,远小于纳秒脉冲激光,因此在稳态近似下方程 (10) 中的所有时间导数都可以归零. 在这种情况下,依赖于强

度的吸收系数可以通过 (10) 式和 (11) 式推导出来:

$$\alpha(I, I_{sat}, \kappa) = \alpha_0 (1 + \kappa I / I_{sat}) / (1 + I / I_{sat}), \quad (12)$$

式中 $\kappa = \sigma_{ex} / \sigma_0$, 其中 σ_{ex} 和 σ_0 分别是激发态吸收截面和基态吸收截面. 饱和强度可用下列方程计算:

$$I_{sat} = h\nu / \sigma_0 \tau_{10}, \quad (13)$$

式中 $h\nu$ 是光子能量. 这个模型重现了总的 RSA 效应并且强调了激发态吸收在吸收总系数中起到的至关重要的作用. 从上述非线性吸收系数的表达式中可以看出,若 κ 值越高, I_{sat} 值越低,则非线性吸收和光限幅效应越好.

对于 RSA 过程而言,当入射激光强度非常高时,非线性透光率完全起源于非饱和激发态吸收 (excited state absorption, ESA),从而导致了最小透过率 T_{RSA} ,这种现象已经被爱尔兰都柏林大学物理学院 Blau 等^[33] 在四苯基卟啉中观察到,他们还通过分析推导出了最小透过率 T_{RSA} 的表达式:

$$T_{RSA} = T_0^\kappa, \quad (14)$$

式中 κ 是激发态和基态吸收截面之比. 很显然,反饱和吸收的最小透过率是一种非零量,其值的大小既取决于 κ 值大小,也取决于在低入射激光强度时的线性透过率 T_0 . 对于 TPA 过程,如方程 (7) 所示,在高光强时 $I_0 \rightarrow \infty$,透过的激光强度 $I(L)$ 趋近于常数 $1/(\beta L)$,因此最后的透过率 $T_{TPA} = I(L)/I_0$ 能够接近 0,出现完全的光限幅效应. 相反地, RSA 过程理论上不能实现完全的限幅响应. RSA 与 TPA 之间的这种差异对于设计实际的光限幅器来说非常重要.

2.4 自由载流子吸收

在半导体材料中,载流子由单光子或双光子激发产生 (图 2(d)),这些通过吸收额外光子产生的电子/空穴载流子可以激发到导带或价态的更高或更低能级. 自由载流子吸收与分子体系中的 ESA 相似^[34]. 在 FCA 体系中通常存在四种可能的过程:线性吸收,TPA,单光子诱导的 FCA 和 TPA 诱导的 FCA. 对于最简单的情况,线性激发的单光子诱导的 FCA 能够通过以下传播方程来表达:

$$\partial I / \partial z = -(\alpha + \sigma_{FCA} N) I, \quad (15)$$

式中 σ_{FCA} 是 FCA 截面. 载流子密度 N 可通过下面的方程表达:

$$\partial N / \partial t = \alpha I / (h\nu). \quad (16)$$

可以通过下面的传播方程获得总的透过率 T :

$$T = T_0 / [1 + (1 - T_0)(F_0 \sigma_{\text{FCA}} / 4h\nu)], \quad (17)$$

其中 T_0 是线性透过率. 当峰值入射光通量 F_0 增加时, 总的透过率 T 降低, 产生光限幅响应. 在复杂的情况下, 上述四种过程可以在同一 FCA 体系中同时发生, 在这种情况下, 需要使用下列方程:

$$\partial I / \partial z = -(\alpha + \beta I^2 + \sigma_{\text{FCA}} N) I, \quad (18)$$

$$\partial N / \partial t = \alpha I / h\nu + \beta I^2 / 2h\nu. \quad (19)$$

假定脉冲宽度比自由载流子的扩散和复合过程短, 则 FCA 诱导的非线性光学响应与入射脉冲宽度无关. 尽管自由载流子的生成可以起源于 TPA 过程, 但是在一些半导体纳米颗粒中 FCA 可以与 TPA 存在竞争关系. 例如, CdS 纳米颗粒在 532 nm 皮秒激光激发时展现出 TPA 诱导的光限幅效应. 当在 CdS 颗粒上引入 Ag₂S 作为壳层之后, FCA 则在增强的光限幅效应中占据主导地位, 此时来自 CdS 纳米颗粒的 TPA 效应在这个新的体系中则变得忽略不计.

3 二维材料及其衍生物在激光防护领域中的应用

3.1 石墨烯及其衍生物

纳米技术最具有代表性的产物是基于碳纳米材料: 零维 (0D) 富勒烯、一维 (1D) CNTs、二维 (2D) 石墨烯和三维 (3D) 碳纳米颗粒和石墨. 所有这些碳的同素异形体均展现出了多种多样的 NLO 响应. 例如, 碳黑悬浮液具有强热诱导 NLS 效应, 适合防范强纳秒脉冲激光; 富勒烯在特定波段具有大的三阶光学非线性和 RSA 性能; CNTs 在近红外区域 (near infrared, NIR) 展现出超快二阶和三阶非线性及饱和吸收 (saturable absorption, SA) 性能. CNTs 悬浮液的光限幅响应主要来自于热诱导产生的溶剂泡 NLS, 而可溶性 CNTs 则展现出很强的溶液浓度依赖性的光限幅效应, 归属于 NLA 机理. 即使 CNTs 悬浮液的线性透过率与溶剂化的 CNTs 的线性透过率一样, CNTs 悬浮液的光限幅性能仍然与 CNTs 的浓度无关. 将 CNTs 分散在低沸点、低黏度和低表面张力的溶剂中时会获得更好的光限幅效应. 在高入射能量强度或密度时, 聚合物/CNTs 中含有的 CNTs 的浓度越高, 越能有效地阻挡入射激光. 不过这些复合物中的光限幅机理则相当复杂. 石墨烯具有高度共轭的 π 电子

共轭体系和电子能带结构的线性色散关系, 展现出超快载流子弛豫动力学和超宽带共振非线性光学响应性能. 与 CNTs 类似, 无论是什么样的石墨烯纳米结构, 他们在 532 和 1064 nm 处都呈现出很强的宽带光限幅特性. 这类材料在悬浮液中的 OL 机理主要是 NLS, 而可溶性的石墨烯及其衍生物的光限幅机理则是 NLA (尤其是 TPA 机理) 和 NLS 机理的共同作用.

石墨烯中狄拉克电子在狄拉克点附近的能量与动量之间存在线性色散关系, 导致从紫外到近红外区 ($> 2.5 \mu\text{m}$) 这一宽带光谱范围中出现连续共振的光学响应. 单层石墨烯的线性光吸收与波长无关. 对于任意低强度光束来说, 每层石墨烯的吸光度严格遵循 $\pi \cdot \alpha \approx 2.3\%$, α 是精细结构常数, 因此多层石墨烯的吸光度与层数成正比. 取决于不同的实验条件, 石墨烯和 GO 会呈现出 NLS, ESA, TPA 或 SA 效应. 四波混频技术证实了石墨烯片的有效非线性磁化率 $|\chi^{(3)}|$ 高达 10^{-7} esu. GO 拥有 sp^2 与 sp^3 碳键混合形成的二维网络结构, sp^3 区域内出现的孤立的纳米级 sp^2 区域使 GO 具有能带间隙, 因此可以通过尺寸、形状和 sp^2 簇的比例来调控能带宽度, 从而得到可调节的光致发光和电致发光性能. 由于存在超快载流子-载流子散射和载流子-声子散射, 因此石墨烯具有超快载流子动力学特性. 在飞秒 (fs) 脉冲激光激发下, 带内平衡时间短至 100 fs 左右, 带内弛豫时间则在皮秒 (ps) 级.

在 2016 年发表的长篇综述文章^[11]中, 本课题组已经详细地介绍了石墨烯及其衍生物在激光防护领域的应用研究进展和未来的发展方向, 本文不再重复阐述, 仅举几个例子做以简要介绍. Girisun 等^[35]报道了不同比例 Au-Fe₂O₃ (15 wt%, 25 wt%, 40 wt%) 掺杂的还原氧化石墨烯 (reduced graphene oxide, RGO) 纳米复合材料 Au-Fe₂O₃-RGO 在 700—900 nm 飞秒脉冲激光照射下的光限幅性能, 如图 3 所示. 用 700, 800 和 900 nm 激光辐照时, 材料都表现出典型的 RSA 信号. 通过对比可以发现, 15 wt% 比例掺杂的 Au-Fe₂O₃-RGO 在 700 和 800 nm 激光条件下有最佳的光限幅性能, 而在 900 nm 激光条件下, 15 wt% 和 25 wt% 具有相近的光限幅性能. 该研究验证了无机金属纳米粒子的表面等离子体共振效应对光限幅性能的促进作用, 通过负载不同比例的无机纳米粒子到石墨烯表面, 可以实现材料在近红外区域的非线性光学性能的调节.

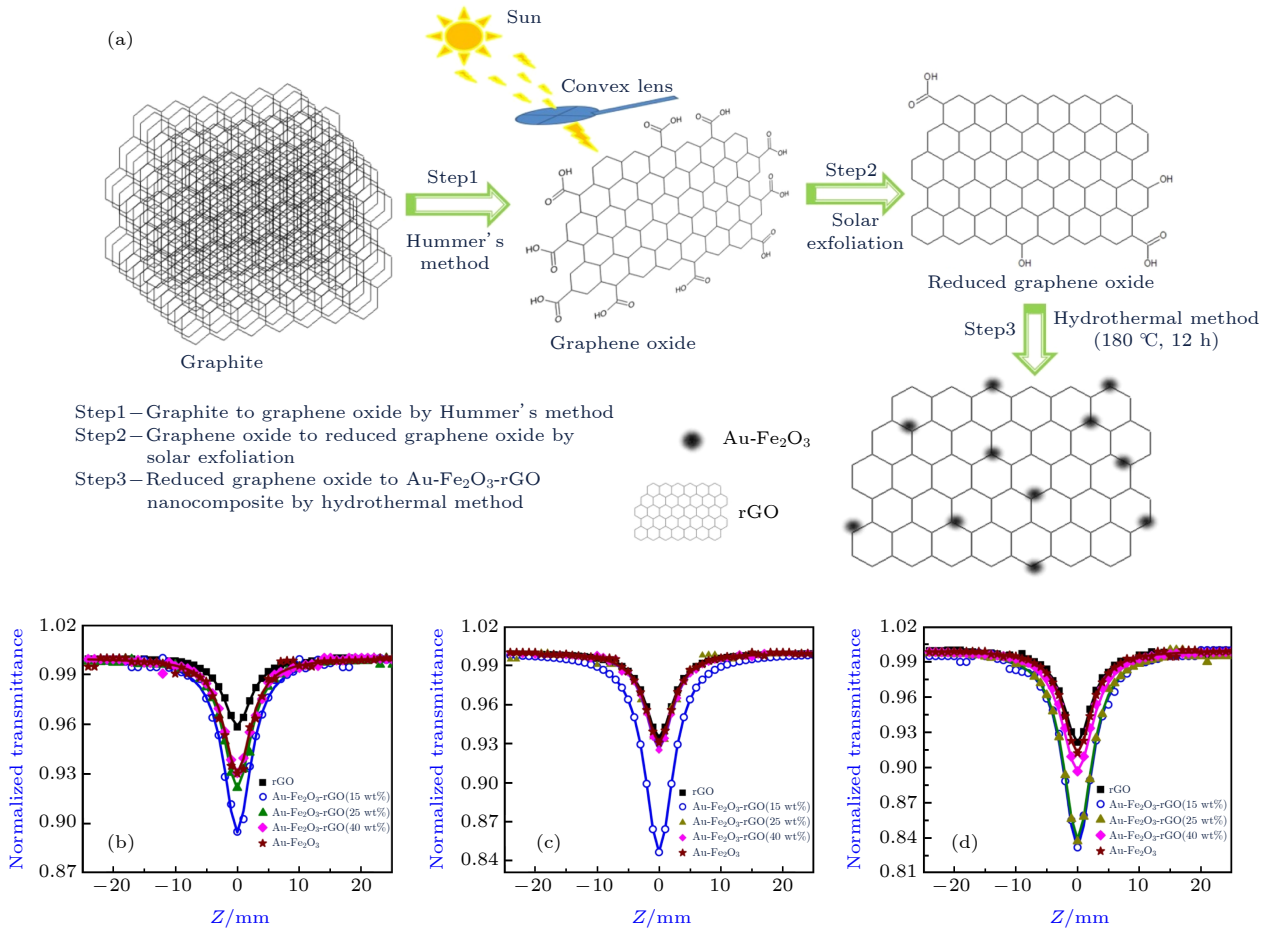


图 3 (a) Au-Fe₂O₃-RGO 的合成路线; (b) 700, (c) 800 和 (d) 900 nm 脉冲激光辐照时获得的开孔 Z-扫描曲线 [35]
 Fig. 3. (a) Synthesis of Au-Fe₂O₃-RGO composites; open aperture patterns of the samples at (b) 700, (c) 800, and (d) 900 nm [35].

相比于负载无机纳米粒子的石墨烯, 有机小分子和高分子修饰的石墨烯衍生物材料通常会具有更好的溶解性、稳定性和可加工性. Liu 等 [27] 将 Pt 配合物分别通过环化反应和静电吸附作用修饰到 GO 表面 (图 4(a)), 系统地研究了不同的光限幅机理间的协同效应对材料性能的影响. 与 GO, Pt-1, Pt-2 和 C₆₀ 相比, Pt 配合物修饰的材料 GO-Pt-1 和 GO-Pt-2 的光限幅性能大幅提高 (图 4(b) 和图 4(c)). 这是由于在修饰后的材料体系中, 含乙炔基团的 Pt 配合物和 GO 分别扮演着电子受体和电子给体的角色, 在降低材料的基态吸收的同时大幅增强了材料的激发三重态吸收. 给受体间的电子和能量转移与石墨烯分散液的 NLS 和 TPA 的协同作用使得 Pt 配合物修饰后的材料展现出优异的激光防护效果. 有趣的是, 在传统的认知中, 非共价修饰的石墨烯材料由于较差的溶解性和分散稳定性, 其非线性光学性能通常要逊色于共价修饰的石墨烯材料. 但这篇报道中, 采用静电吸附这种非共价修饰的 GO 材料 GO-Pt-2 却比共价修饰的

GO-Pt-1 具有更好的光限幅性能. 如图 4(b) 所示, 在 532 nm 激光波长测试条件下, GO-Pt-1 和 GO-Pt-2 的归一化透过率分别为 45% 和 28%. 与此同时, Pt 配合物非共价修饰的 GO 材料 GO-Pt-2 还具有最低的限幅阈值 (0.85 J/cm², 图 4(c)). 在相同单位面积的 GO 表面, GO-Pt-2 比 GO-Pt-1 具有更多的 Pt 配合物分子, 因此具有更佳的光限幅响应. 除了 Pt 配合物, 卟啉酞菁类材料因其具有独特的 18π 电子大环结构也被广泛地用于共价修饰石墨烯以改善其可加工性和非线性光学性能. Du 等 [36] 将卟啉分子和含卟啉基团的共聚物分别共价修饰于石墨烯表面 (图 4(d)), 研究了材料在 532 和 1064 nm 激光辐照时的光限幅性能 (图 4(e) 和图 4(f)). 通过对比发现, 卟啉功能化的 RGO (PF-RGO, ZnP-RGO) 复合材料的性能要优于卟啉功能化的 GO (PF-GO, ZnP-GO) 复合材料. 同时, 在同种石墨烯材料中, 含卟啉共聚物修饰的材料性能要优于卟啉小分子修饰的石墨烯材料. 在这一系列材料中, 共聚物修饰的石墨烯材料 PF-

RGO 具有最低的归一化透过率和最大的非线性消光系数, 这是由于该体系具有最大的 π 共轭体系, 进而有利于电子和能量的快速传输. 光限幅性能增强同样归属于体系间电子和能量的转移效应与

石墨烯分散液的非线性散射和 TPA 的协同作用.

通常聚集诱导发光 (aggregation-induced emission, AIE) 有机/高分子材料并不适合用于非线性光学材料, 这是因为强的分子间相互作用常常导致

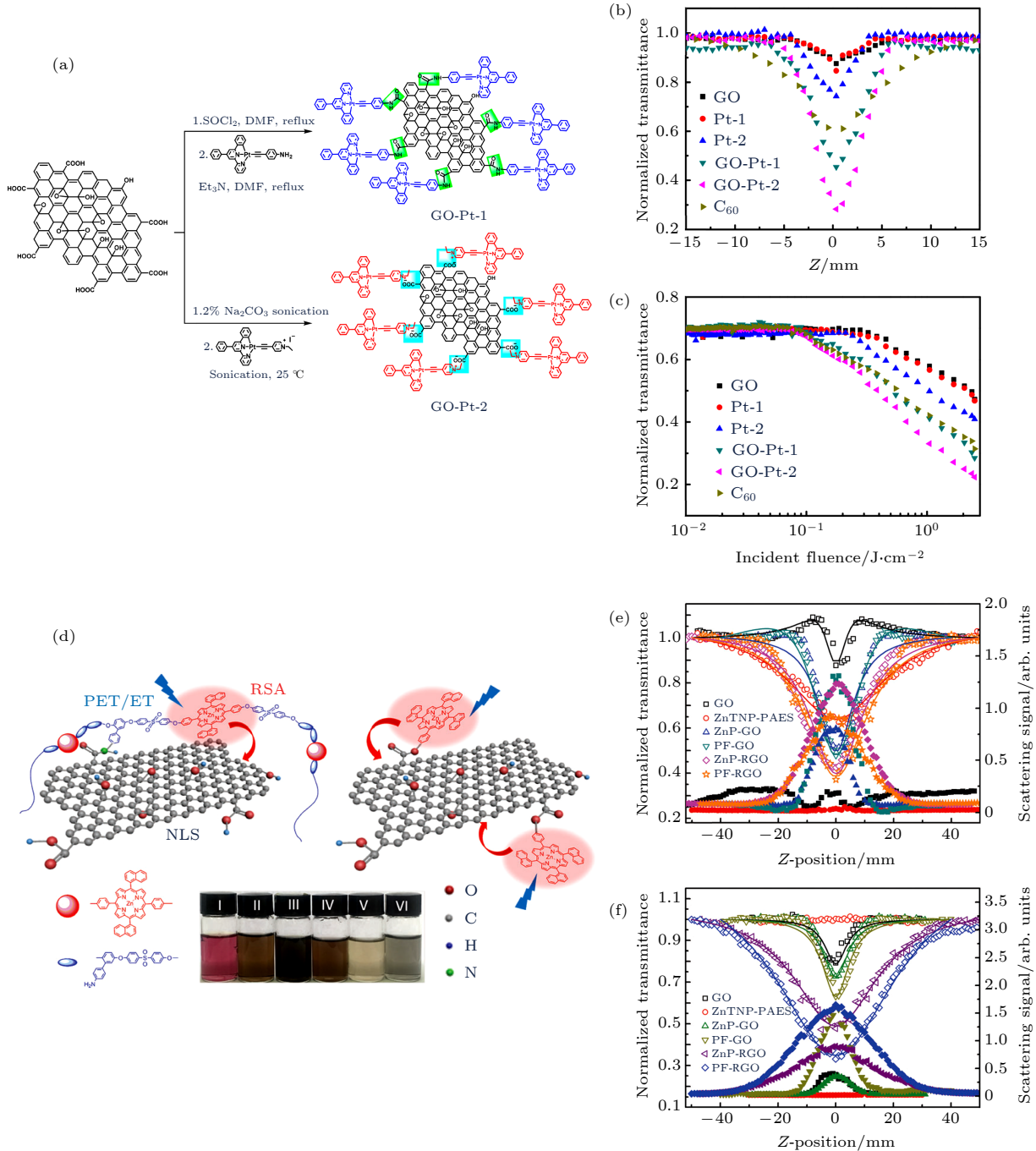


图 4 (a) GO-Pt-1 和 GO-Pt-2 的合成路线; (b), (c) 532 nm 脉冲激光下开孔 Z-扫描性能图^[27]; (d) PF-GO 和 ZnP-GO 结构示意图 (插图为 DMF 分散液照片 (I) ZnTNP-PAES; (II) GO; (III) ZnP-GO; (IV) PF-GO; (V) PF-RGO; (VI) ZnP-RGO); (e) 532 nm 和 (f) 1064 nm 脉冲激光下开孔 Z-扫描曲线^[36]

Fig. 4. (a) Synthesis of GO-Pt-1 and GO-Pt-2; (b) typical open-aperture Z-scan data and (c) optical limiting performance of the samples at 532 nm^[27]; (d) schematic illustration of the structure of PF-GO and ZnP-GO (insert shows the photographs of dispersions in DMF: (I) ZnTNP-PAES; (II) GO; (III) ZnP-GO; (IV) PF-GO; (V) PF-RGO; (VI) ZnP-RGO.); open-aperture Z-scan curves with normalized transmittance (open symbols) and scattering signal (solid symbols) for the samples at (e) 532 and (f) 1064 nm^[36].

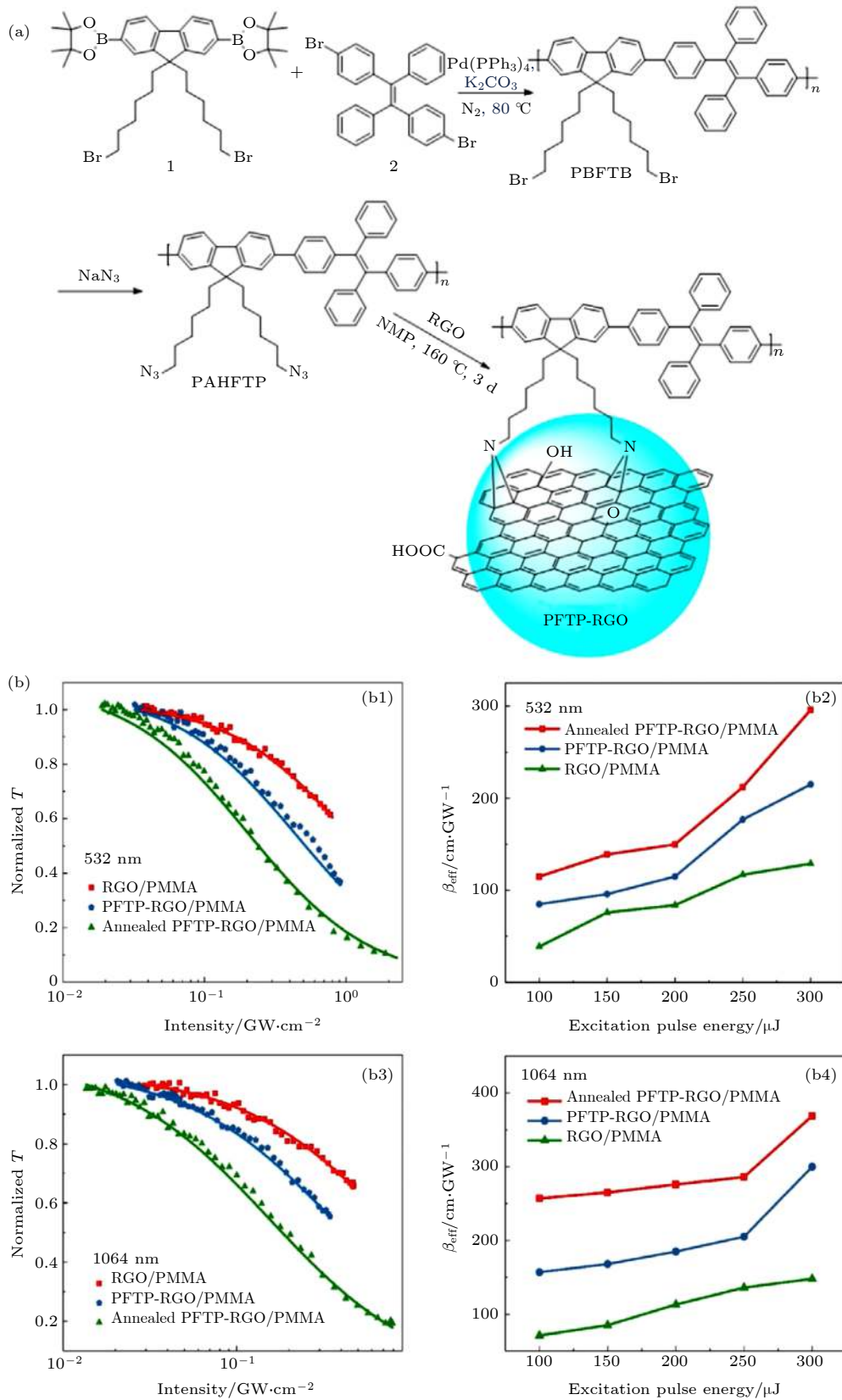


图 5 (a) PFTP-RGO 的合成路线; (b) 光限幅性能曲线, 其中 (b1), (b3) 在 532 和 1064 nm 处薄膜归一化透射率随入射激光强度的变化; (b2), (b4) 相应的 β_{eff} 系数随激发脉冲能量的变化^[37]

Fig. 5. (a) Synthesis of PFTP-RGO. (b) Variation of the normalized transmittance as a function of input laser intensity for the films: (b1) at 532 nm; (b3) at 1064 nm; the corresponding β_{eff} coefficients as a function of the excitation pulse energy (b2), (b4)^[37].

体系内弛豫通道增加、激发态寿命缩短,从而降低材料的非线性吸收能力. 为了充分利用这类材料, Liu 等^[37]设计和制备了一种具有聚集诱导发光特性的高分子 PAHFTP, 然后将其共价接枝到 RGO 上得到一种新材料 PFTP-RGO (图 5). PAHFTP 和 RGO 之间的电荷转移效应导致原 PAHFTP 在固体薄膜中的荧光强度下降了 91.89%. 将 PFTP-RGO 嵌在非光学活性的聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethyl methacrylate, PMMA) 中制备的 PFTP-RGO/PMMA 薄膜展现出宽光谱激光防护能力, 而基于纯 PAHFTP 的 PMMA 薄膜则没有表现出任何非线性光学性能. 与 PFTP-RGO/PMMA 和 RGO/PMMA 薄膜相比, 经氮气氛 100 °C 热退火处理的 PFTP-RGO/PMMA 表现出更加优异的非线性光学性能, 在 532 和 1064 nm 处获得的光限幅阈值分别为 0.24 和 0.18 GW/cm², 热损伤阈值分别约为 33.88 J·cm⁻² (在 532 nm, 900 μJ 激光辐照时测试得到的值) 和 37.32 J·cm⁻² (在 1064 nm, 1000 μJ 激光辐照时测试得到的值).

3.2 黑磷及其衍生物

作为磷材料里面最稳定的同素异形体, BP 早在 1914 年就通过红磷的高温高压煅烧成功合成^[38]. 随着物理和化学剥离技术的发展, 直到 2014 年, 科学家才首次成功地利用剥离技术制备了二维层状的少层 BP 纳米片材料 (也被称为磷烯, phosphorene), 并用这种材料成功制备了首个基于二维 BP 的场效应晶体管器件^[39]和其他相应的光电器件^[40,41]. 图 6 给出了 BP 晶格结构的俯视图和侧视图^[42]. 自此开始, 关于二维 BP 材料的研究成果出现了爆发式的增长. 二维 BP 材料具有许多优异的特性^[43-48]: 1) 不同于零带隙的二维石墨烯材料, BP 二维材料拥有从 0.3 eV (本体 BP) 到 2.0 eV (单层 BP) 的直接可控带隙, 使得二维 BP 材料拥有了半导体特性, 在各类光电材料中具有巨大的应用潜质; 2) 由于二维 BP 材料表面的褶皱结构, 使得 BP 拥有不同于其他二维材料的强烈面内各向异性; 3) 通过物理掺杂和化学手段, 能够有效地调节 BP 二维材料的带隙, 使得 BP 能够应用于通信和热成像领域, 并且其吸收几乎能够覆盖整个电磁波谱, 这是其他二维材料所不能比拟的; 4) 较高的载流子迁移率, 最高能达到 6500 cm²·V⁻¹·s⁻¹. 然而, BP 二维纳米材料拥有众多优点的同时, 其不

足之处也较为突出^[49,50]: 当剥离至二维纳米尺寸之后, 二维 BP 材料在氧气存在的大气氛围下会发生快速的化学降解, 引起其半导体性能的急剧下降. 同大多数二维纳米材料一样, 二维 BP 纳米材料在常用有机溶剂中溶解性很差, 导致出现严重的相分离现象, 这极大地限制了其在制备成膜器件领域方面的应用. 尽管存在这些突出的缺点, 二维 BP 纳米材料的出现, 依然为新型有机光电材料领域的研究和发展提供了重大的机遇, 同时也带来了挑战.

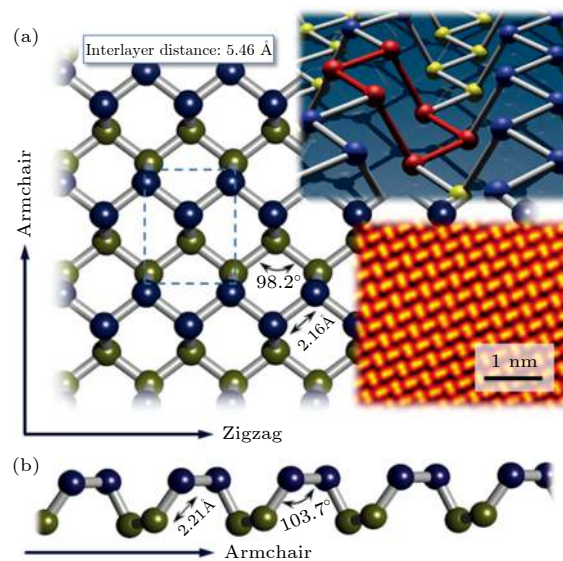


图 6 (a) BP 晶格结构俯视图; (b) BP 椅式结构侧视图; 插图: 红色突出显示 BP 椅式六元环结构; BP 晶体的扫描隧道电子显微镜图^[42]

Fig. 6. (a) Top view of the puckered honeycomb lattice of black phosphorus; (b) lateral view on the lattice in armchair direction. Insets: BP lattice with a six-membered ring in chair configuration highlighted in red; scanning tunneling electron microscopy image of the BP lattice^[42].

Lu 等^[51]和 Guo 等^[52]分别报道了多层 BP 纳米片和少层 BP 纳米片在溶液态和薄膜态的非线性光学性能. 通过液相剥离技术制备的多层和少层纳米片, 无论是在 400 还是 800 nm 激光激发下, BP 纳米片都展现出典型的饱和吸收响应. Shi 等^[53]以少层 BP 为电子给体、C₆₀ 为电子受体制备了 D-A 型 BP/C₆₀ 共混物, 并将其掺杂到非光学活性的 PMMA 中构建了第一个 BP/[60] 富勒烯/PMMA 复合激光防护功能材料 (图 7), 并利用 Z-扫描技术研究了材料在 532 nm 时的非线性光学和光限幅能力. 与 C₆₀, BP 和未退火的 BP/C₆₀/PMMA 复合材料相比, 经退火处理的复合材料显示出显著增强的非线性光学和激光防护响应. 观察

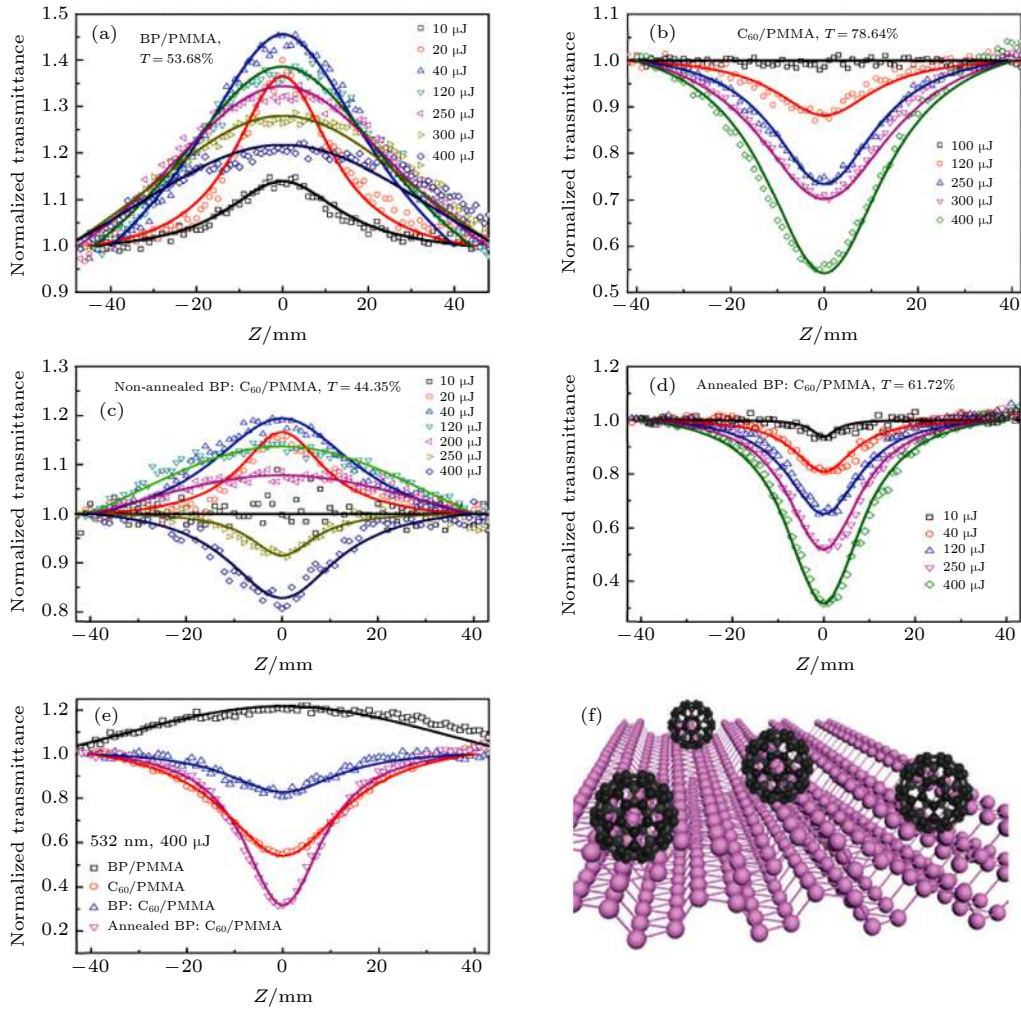


图 7 (a)–(e) 532 nm, 6 ns 脉冲激光照射下基于 PMMA 的样品薄膜的开孔 Z-扫描曲线; (f) BP: C_{60} 共混物示意图^[53]

Fig. 7. (a)–(e) Typical open-aperture Z-scan data with normalized transmittance as a function of the sample position Z for the samples embedded in PMMA matrix under the excitation of 6 ns pulses at $\lambda = 532$ with different energies. The solid lines are the theoretical fitting results. (f) Structure of BP: C_{60} blends^[53].

到的非线性系数在 400 μJ 的脉冲能量下从退火前的 39.39 cm/GW 增加到 241.73 cm/GW, 远大于 C_{60} /PMMA (162.79 cm/GW), BP (−5.33 cm/GW, 负值表示饱和吸收), 其在 400 μJ 和 700 μJ 时获得的限幅阈值和激光损伤阈值分别为 4.5 J/cm² 和 19.54 J/cm².

Szydłowska 等^[54] 报道了两种不同尺寸厚度的 BP 纳米片 (BP-Small 和 BP-Big) 分散液的非线性光学特性. BP-Small 的横向尺寸约为 114 nm, 厚度为 8–9 nm, 对应纳米片层数约为 4 层; BP-Big 的横向尺寸约为 338 nm, 厚度为 22 nm, 对应层数约为 11 层. 在 532 nm, 6 ns 脉冲激光辐照时, 这两种不同大小的 BP 表现出典型的 SA 信号 (图 8(a) 和图 8(b)). 通过对比发现 BP-Big 的 NLO 响应性比 BP-Small 更好, 具有更强的 SA 能力

(图 8(c)). 特别地, Huang 等^[55] 报道了少层 BP 纳米片在不同波长和脉冲宽度激光条件下的非线性光学特性. 如图 8(d)、图 8(e)、图 8(g)、图 8(h) 所示, BP 纳米片在无论是 340 fs 还是 6 ns 低能量脉冲激光激发下, 在可见光和近红外区都表现出典型的 SA 信号, 进一步发现 BP 纳米片在可见光范围内比在近红外范围内具有更好的 SA 响应. 随后他们还研究了在 532 nm, 6 ns 脉冲激光下, BP 纳米片的光学性能随入射激光能量的变化关系. 如图 8(f) 和图 8(i) 所示, 在低能量脉冲激光激发下, BP 纳米片还是表现出典型的 SA 信号, 没有表现出散射信号. 随着入射激光能量的进一步增加, 饱和吸收和反饱和吸收同时出现并呈现出相互竞争的关系, 与此同时, 散射信号大幅增强, 由此可将 BP 纳米片分散液的光限幅响应归属于 NLS.

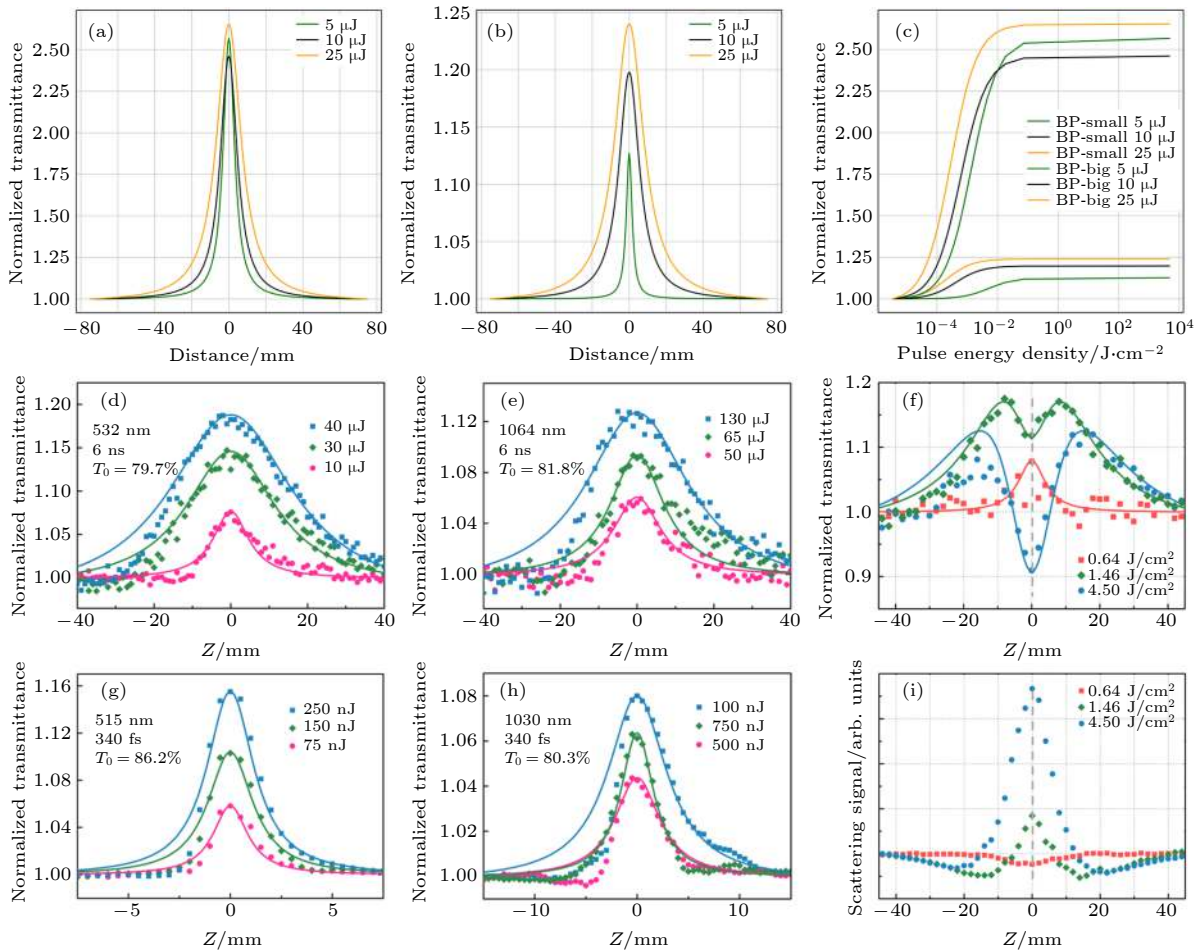


图 8 (a) BP-Big 和 (b) BP-Small 的开孔 Z-扫描曲线; (c) BP-Big 和 BP-Small 的非线性光学响应对比图^[54]; (d), (e), (g), (h) BP 分散液在不同波长和脉冲时间激光激发下的开孔 Z-扫描曲线; 532 nm 脉冲激光条件下, (f) BP 分散液在不同激发能量下的开孔 Z-扫描曲线和 (i) 散射信号曲线^[55]

Fig. 8. Open-aperture Z-scan fitted data of (a) BP-Big and (b) BP-Small; (c) NLO response of BP nanosheets with variable sizes BP-Big and BP-Small as a function of pulse fluence^[54]; open-aperture Z-scan results of the BP dispersion for nanosecond pulse excitation at (d) 532 nm and (e) 1064 nm and femtosecond pulse excitation at (g) 515 nm and (h) 1030 nm; (f) open-aperture Z-scan result and (i) corresponding scattering signal of BP dispersions at a 532 nm ns laser^[55].

虽然非共价修饰(物理掺杂)简单易行,但不能有效解决 BP 稳定性差和高负载时体系易发生相分离等问题. 相比而言,对 BP 进行有机/高分子共价修饰则是一条既能提高 BP 环境稳定性、改善材料在有机溶剂中的溶解度,又能大大促进材料的光电和非线性光学性能的好办法. Liu 等^[56]利用新合成的基于十二氟侧向取代的锌酞菁重氮盐 $F_{12}PcZn-N_2^+BF_4^-$ 成功地将含氟锌酞菁共价接枝到二维 BP 的表面,得到一种新的 D-A 型纳米杂化材料 $F_{12}PcZn-BP$ (图 9). 该材料在常见的有机溶剂中拥有非常良好的溶解度和优良的环境和热稳定性. 与 BP/PMMA 和 $F_{12}NH_2PcZn/PMMA$ 薄膜相比, $F_{12}PcZn-BP/PMMA$ 薄膜展现出更加优异的非线性光学和光限幅性能. 将 $F_{12}PcZn-BP/$

PMMA 薄膜在氮气气氛中经 200 °C 热退火处理 30 min 后,在 532 nm 时获得的非线性吸收系数从退火前的 177.10 cm/GW 增加到 263.47 cm/GW,光限幅阈值则从退火前的 0.72 GW/cm² 降低到 0.61 GW/cm².

3.3 二硫化钼及其衍生物

过渡金属硫化物具有与石墨烯类似的层状结构,其结构通式为 MX_2 (M 为 Mo, W, Nb, Ta; X 为 S, Se). 单层过渡金属硫化物纳米片包含三个原子层,中间层是过渡金属层,单层纳米片之间通过范德瓦耳斯力相互堆叠. 过渡金属硫化物最大的结构特点是根据堆叠方式的不同形成不同的晶体结构. 以最典型的过渡金属硫化物代表二硫化钼

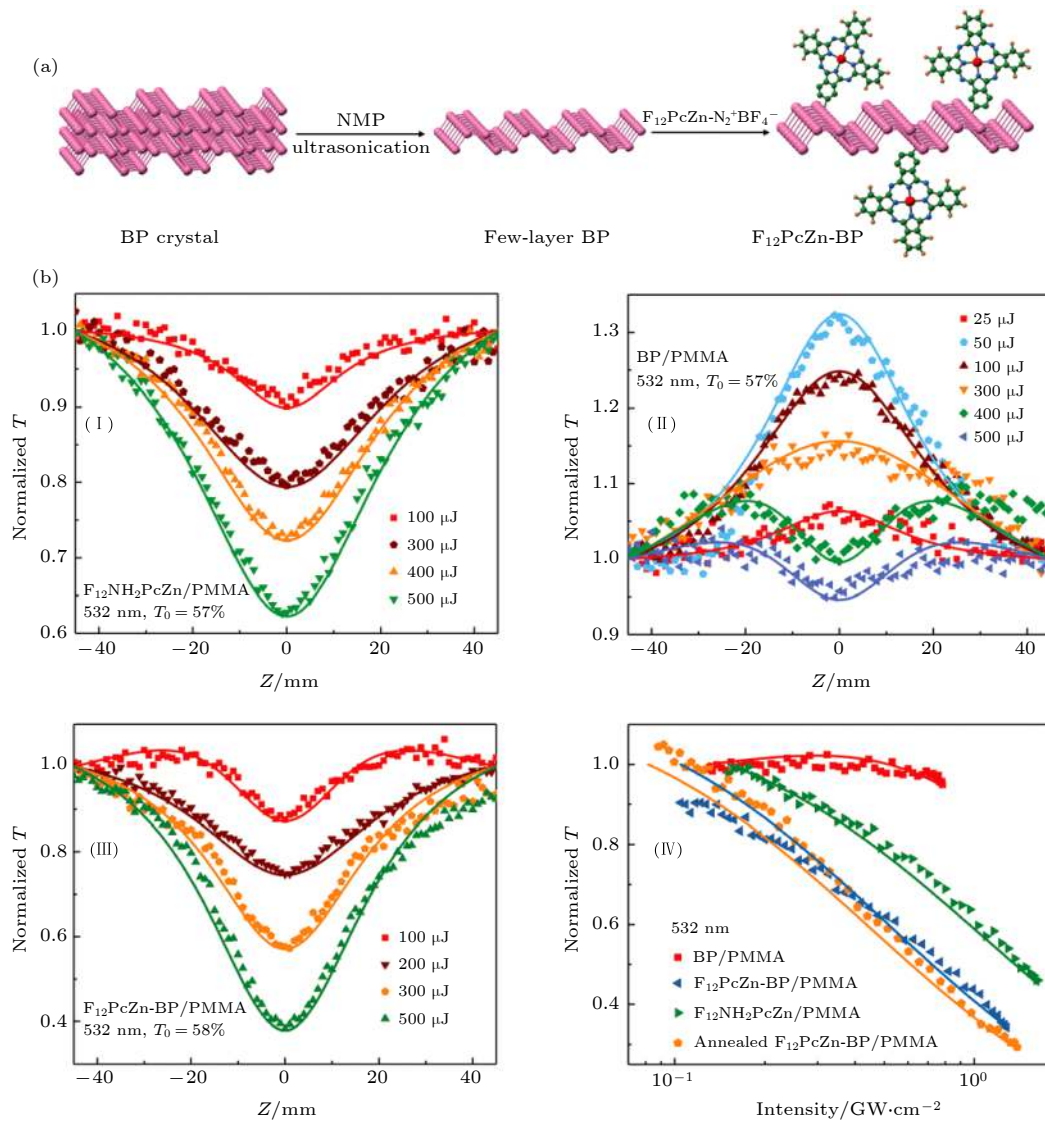


图 9 (a) $F_{12}PcZn-BP$ 的合成路线; (b) 532 nm, 6 ns 脉冲激光照射下基于 PMMA 的样品薄膜的 (I)—(III) 开孔 Z-扫描曲线和 (IV) 归一化透过率与激光能量关系图^[56]

Fig. 9. (a) Schematic illustration of the fabrication $F_{12}PcZn-BP$; (b) (I)—(III) typical open-aperture Z-scan data of the samples and (IV) variation in the normalized transmittance as a function of input laser intensity for the PMMA-based films at 532 nm^[56].

(MoS_2) 为例, MoS_2 纳米片具有大的平面内载流子迁移率 ($200-500\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)、较小的带隙 (1.2 — 1.9 eV)、高荧光量子产率、大的表面积和很好的光电化学稳定性等突出优点, 在许多高技术领域表现出潜在的极大的应用价值. MoS_2 拥有 1H, 1T, 1T', 2H 和 3R 5 个晶体构型^[57]. 不同的晶体结构对材料的载流子动力学和非线性光学响应性能也有着不同的影响. 具有三角棱柱状结构和半导体性质的 2H 相 MoS_2 广泛应用于晶体管器件中, 而稳定性稍差的 1T' 晶体构型则展现出偶极铁电性、半导体性和量子自旋霍尔效应等性质. 1T 相 MoS_2 是八面体结构, 通常表现为亚稳态金属性质. 通过

将碱金属氢化物当作电子给体插入到 MoS_2 片层结构中, Tan 等^[58] 成功实现了 MoS_2 晶体构型由 2H 向 1T' 构型的转变. 在 900 nm 飞秒激光照射下, 1T' 相的 MoS_2 纳米片展现出典型的饱和吸收效应 (图 10), 而 2H 相的 MoS_2 纳米片在低能量下为饱和吸收, 在高能量下为 TPA. 这种转变是由于 1T' 相的 MoS_2 纳米片具有更高的导带电子占有率、光学透过率和光学 Kerr 非线性效应.

Loh 等^[59] 报道 MoS_2 纳米片分散液在 800 nm 飞秒激光脉冲下具有超快的 SA 性能. Zhou 等^[60] 采用梯度离心法得到了不同尺寸的薄层 MoS_2 纳米片, 这些材料在 532 nm 皮秒脉冲激光激发下表

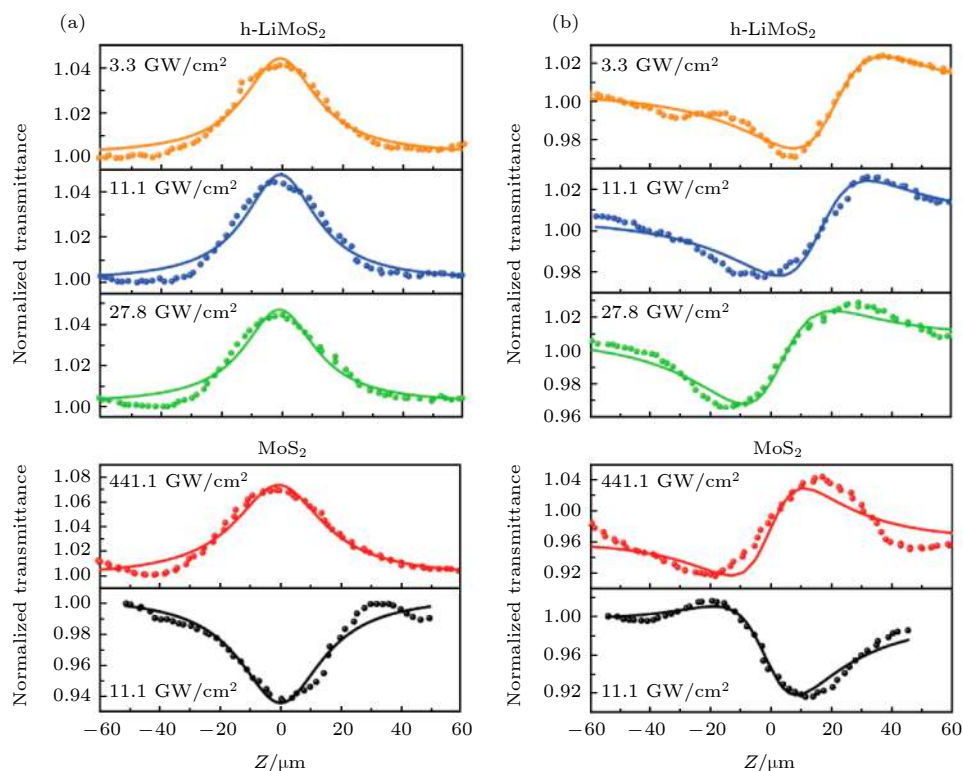


图 10 1 T相构型的 h-LiMoS₂ 和 2 H 相构型的 MoS₂ 材料在不同入射激光能量下的 (a) 开孔 Z-扫描曲线和 (b) 闭孔 Z-扫描曲线^[58]

Fig. 10. Open (a) and closed (b) aperture Z-scan measurements of h-LiMoS₂ and MoS₂ at different input laser power, indicated at the top left of each curve, showing saturable absorption and self-focusing behavior of h-LiMoS₂ at a lower pumping power^[58].

现出了与尺寸相关的 NLO 现象. Dong 等^[61] 研究发现在高脉冲能量作用下 MoS₂ 纳米片的 OL 性能比石墨烯要好. 类似地, Liang 等^[62] 将 MoS₂ 纳米片包埋在 PMMA 膜中制备的固态光限幅器, 在 800 nm 飞秒和皮秒激光脉冲下具有大的非线性吸收系数和极小的限幅阈值. Varma 等^[63] 报道了 TiS₂ 纳米片在 532 nm 高能量纳秒脉冲激光激发下具有媲美 C₆₀ 的光限幅性能, 这是由于 TiS₂ 纳米片分散液具有出色的 TPA 和 ESA 特性.

采用化学合成技术对 MoS₂ 纳米片进行共价修饰的最大的优点在于: 1) 能有效防止 MoS₂ 纳米材料的团聚, 而团聚的后果是降低或显著降低材料的非线性光学性能; 2) 利用具有给电子性能的高分子与 MoS₂ 之间的分子内电荷转移效应将极大地提高或促进材料的非线性光学和光限幅性能; 3) 由于材料可溶于常见的有机溶剂, 为低成本材料和器件加工带来极大的技术便利. 基于这些想法, Cheng 等^[64] 利用预先合成的 MoS₂-DDAT (S-1-十二烷基-S'-(α , α' -二甲基- α'' -乙酰基) 三硫代碳酸酯, DDAT) 可逆加成断裂链转移剂 (reversible addition-fragmentation chain transfer agent, RA-

FT) 首次原位合成了聚乙烯咔唑 (Poly[N-vinylcarbazole], PVK) 共价接枝的 MoS₂ 激光防护功能材料 (MoS₂-PVK)(图 11). 与 MoS₂ 和 MoS₂/高分子共混合物相比, 高分子共价接枝的 MoS₂ 衍生物无论在 N, N-二甲基甲酰胺 (N, N-dimethylformamide, DMF) 溶液中还是在 PMMA 固体薄膜中均表现出很强的宽光谱激光防护性能. 当激发波长为 532 和 1064 nm 时, MoS₂-PVK/PMMA 最大的非线性系数分别为 917.00 cm/GW (MoS₂/PMMA 为 100.69 cm/GW, MoS₂/PVK/PMMA 为 125.12 cm/GW) 和 461 cm/GW (MoS₂/PMMA 为 -48.92 cm/GW, MoS₂/PVK/PMMA 为 147.56 cm/GW). MoS₂-PVK/PMMA 的光限幅阈值分别为 0.3 和 0.5 GW·cm⁻². 有意思的是, 在 532 nm 激发波长下, 当 MoS₂-PVK/PMMA 薄膜经能量为 250 μ J 的激光辐照后, 再将激光能量降低至 50 μ J, 此时材料表现出 RSA 响应, 而不再是之前 50 μ J 时表现出的 SA 响应. 这种现象极有可能与激光作用在薄膜上产生的热效应有关. 为了验证这种推断, 作者将 MoS₂-PVK 在 N₂ 氛围中 200 $^{\circ}$ C 退火处理, 测试该样品薄膜在 532 nm, 50 μ J 激光辐照时的

NLO 性能. 结果发现, 退火处理的 MoS₂-PVK/PMMA 的 NLO 响应机制为 RSA 响应. 材料经高温退火处理之后, 一方面 PVK 的结晶化程度增加, 另一方面 PVK 分子内吡唑单元的 π - π 堆积效应增强, 使得分子内电荷转移效率增大. 此外, 热处理也引起了材料表面形貌的变化, 高温退火处理后 MoS₂-PVK 变为珊瑚礁形. 这些结果表明, 退火处理诱发了 MoS₂-PVK 的分子和电子结构发生变化, 最终使得材料在 50 μ J 时 NLO 响应机理产生转变.

考虑到在 MoS₂-PVK 中, MoS₂ 和 PVK 分别扮演电子受体和电子给体的角色, Shi 等^[65] 用电子受体 PAN 代替 PVK 成功地合成了聚丙烯腈 (PAN) 共价修饰的 MoS₂ 纳米材料 (MoS₂-PAN, 图 12(a)). 在 532 和 1064 nm 激光激发时, MoS₂-PAN/PMMA 薄膜非线性吸收系数分别达到 1015.75 cm/GW (MoS₂/PAN/PMMA 为 504.15 cm/GW) 和 534.00 cm/GW (MoS₂/PAN/PMMA 为 245.07 cm/GW). MoS₂-PAN/PMMA 的光限幅阈值分别为 1.98 J·cm⁻¹ (532 nm) 和 3.60 J·cm⁻¹

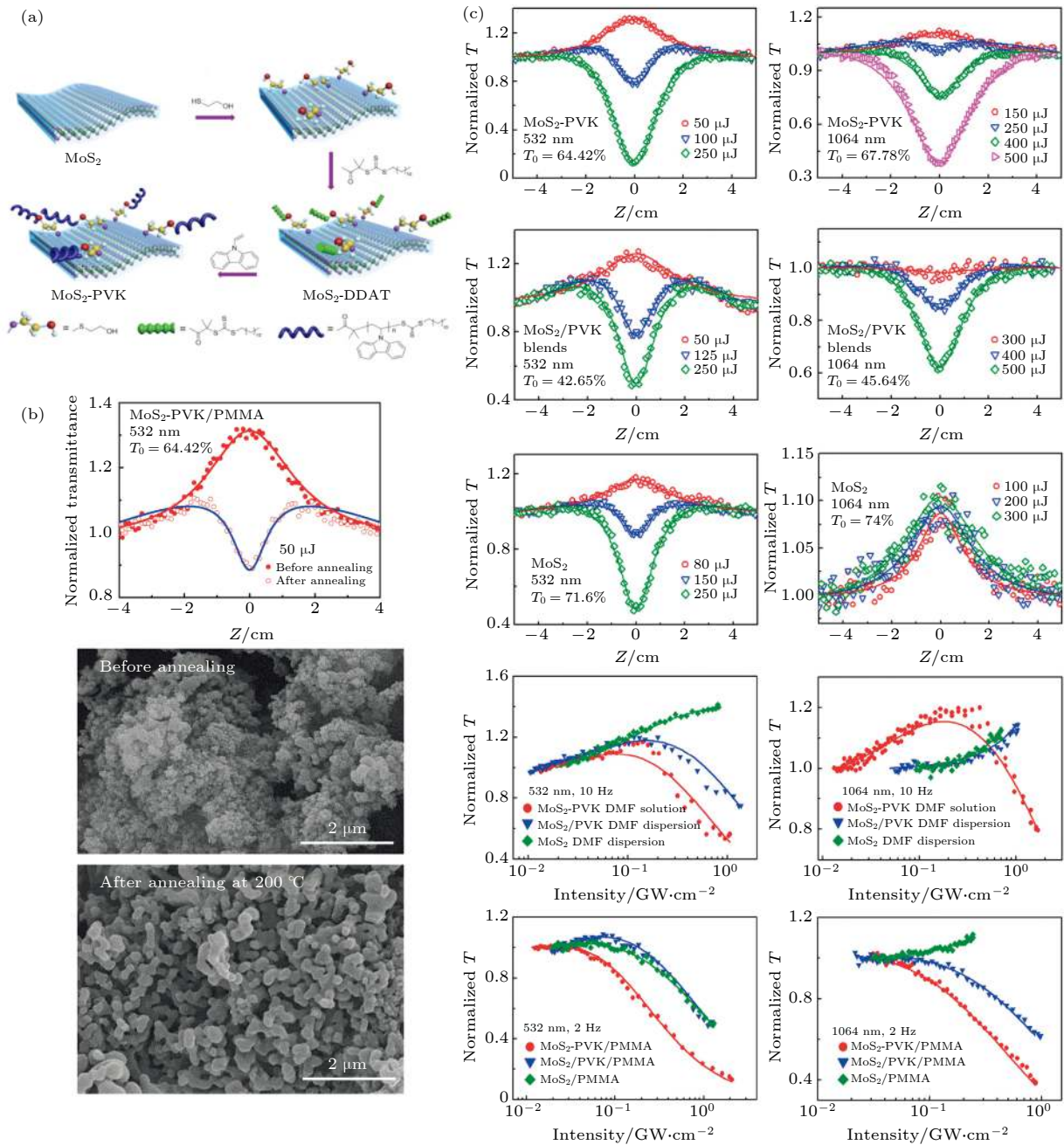


图 11 MoS₂-PVK 的 (a) 合成路线和 (b), (c) 非线性光学 (光限幅) 性能^[18,64]

Fig. 11. (a) Synthesis and (b), (c) NLO (OL) performance of MoS₂-PVK^[18,64].

(1064 nm). 高温退火处理后 (氮气气氛中 200 °C 处理 4 h) 的 MoS₂-PAN/PMMA 材料 (pyro-MoS₂-PAN/PMMA) 具有更优异的非线性光学和光限幅响应. 非线性吸收系数分别达到 1151 cm/GW (532 nm) 和 699 cm/GW (1064 nm), 光限幅阈则进一步减小到 1.56 J·cm⁻¹ (532 nm) 和 2.67 J·cm⁻¹ (1064 nm). 从图 12(b) 可以看到, 聚丙烯腈在 200—300 °C 热裂解时相邻氰基会各自打开一个键, 彼此耦联在一起, 形成一个—N=C—N=C—共轭结构体系, 电子和空穴可以沿着这个共轭链迁移^[66]. 退火前的 MoS₂-PAN 中 (图 12(c)), Mo 3d 的核电子能谱展现出四个峰, 分别位于 228.1

(Mo 3d_{5/2}), 231.3 (Mo 3d_{3/2}), 229.1 (Mo 3d_{5/2}) 和 232.2 (Mo 3d_{3/2}) eV 处. 其中 228.1 和 231.3 eV 两个峰归属于 1T-MoS₂, 而 229.1 和 232.2 eV 两个峰则归属于 2H-MoS₂. 位于 225.9 eV 的峰归属于 S 2s. 将 MoS₂-PAN 在 220 °C 下退火 4 h 后, pyro-MoS₂-PAN 中归属于 MoS₂ 1T 相的峰强度显著减小 (图 12(d)), 而归属于 2H 相的峰强度则大大增强, 这意味着发生了从 1T 相到 2H 的相转变, 说明 pyro-MoS₂-PAN 中的 MoS₂ 纳米片相比于 MoS₂-PAN 中的 MoS₂ 纳米片具有更高的半导体特性. 最近, Jiang 等^[67] 报道了一种不对称卟啉共价修饰的二硫化钼量子点 (MQDs) 复合材料

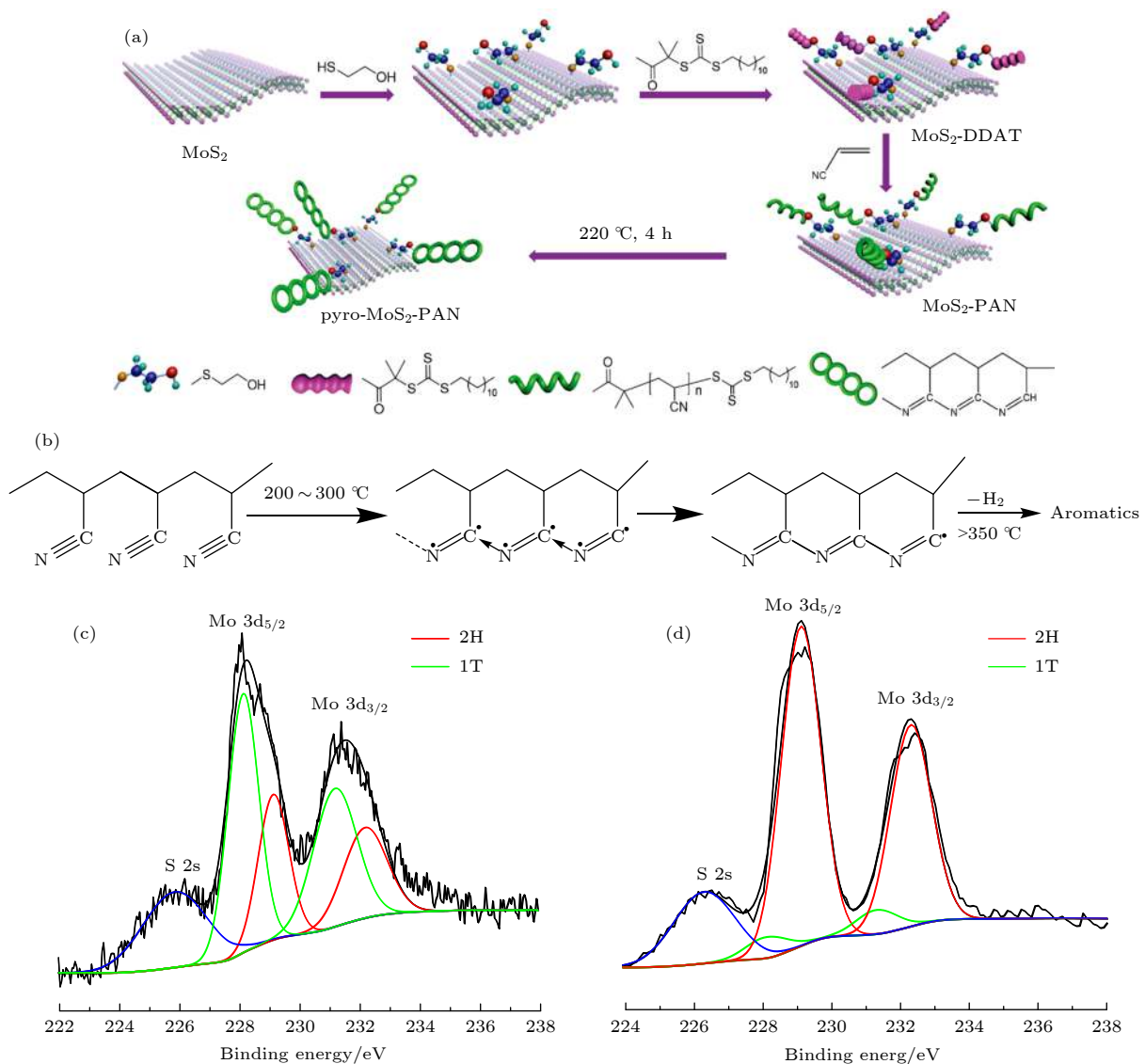


图 12 (a) MoS₂-PAN 和 pyro-MoS₂-PAN 的合成; (b) PAN 的裂解过程; (c) 退火前 MoS₂-PAN 的 Mo 3d XPS 谱; (d) 退火后 pyro-MoS₂-PAN 的 Mo 3d XPS 谱; 2H 相和 1T 相分别用红色线和绿色线表示^[65,66]

Fig. 12. (a) Synthesis of MoS₂-PAN and pyro-MoS₂-PAN; (b) pyrolytic process of PAN; the Mo 3d core level XPS spectra of (c) the non-annealed MoS₂-PAN and (d) the pyro-MoS₂-PAN. The 2H and 1T contributions are represented by red and green plots, respectively^[65,66].

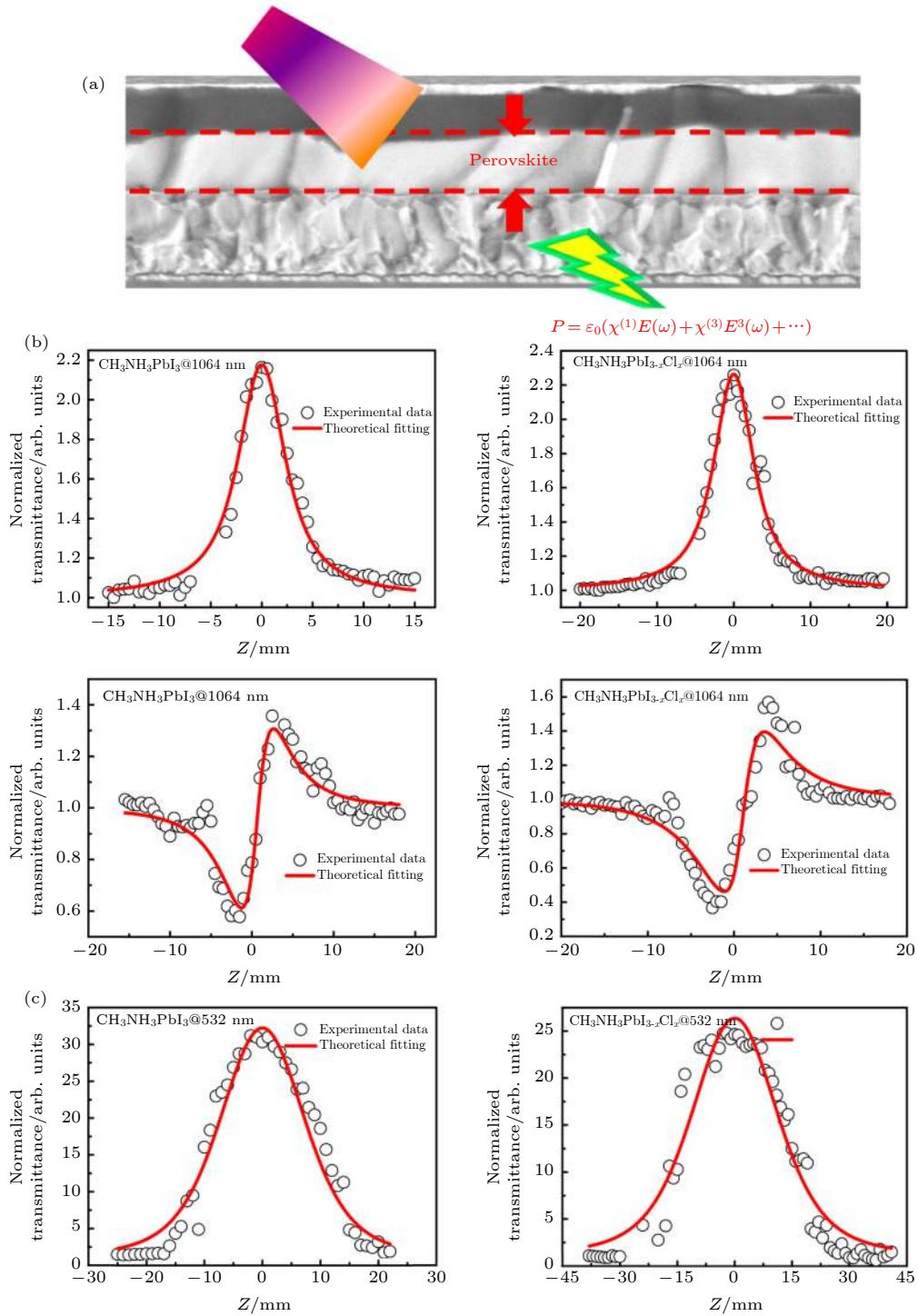


图 14 (a) 钙钛矿非线性光学材料示意图; (b) 1064 nm 激光照射下 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 的开孔 Z-扫描曲线; (c) 532 nm 波长激光照射下 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 的开孔 Z-扫描曲线^[83]

Fig. 14. (a) Illustration of halide perovskites based NLO materials; (b) typical open-aperture Z-scan curves of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ at 1064 nm; (c) typical open-aperture Z-scan curves of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ at 532 nm^[83].

Bai 等^[84]首次制备了聚乙烯吡唑 (PVK)/有机钙钛矿 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) 复合功能材料 PC, 利用 Z-扫描方法系统研究了材料在 DMF 溶液和 PM-MA 高分子基质中的非线性光学和光限幅行为 (图 15). 在 532 和 1064 nm 激光辐照时, 无论是

PVK, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 还是它们的共混复合物 PC 在 DMF 溶液中均无任何非线性光学性能. PC 在 200 °C 退火半小时后在同样溶液中 532 nm 时表现出饱和吸收性能, 在 1064 nm 时在脉冲能量较低时呈现出饱和吸收, 而在较高脉冲能量辐照时则展

现出反饱和吸收性能. 当把 PC 嵌埋在非光学活性的 PMMA 中后无论是在 532 nm 还是 1064 nm

激光辐照时均表现出 RSA 性能和优异的光限幅性能.

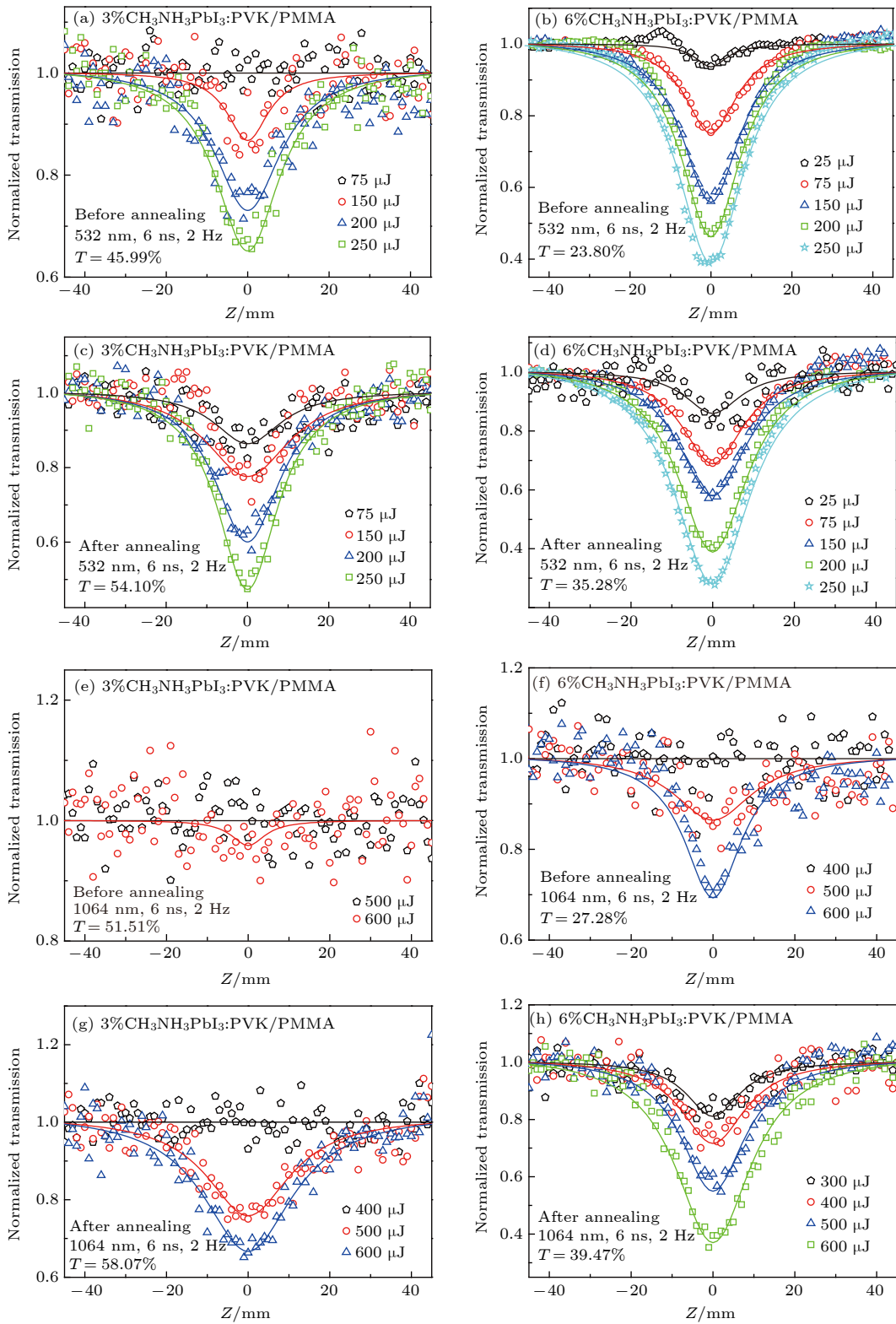


图 15 具有不同的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{PVK}$ 浓度比的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{PVK}/\text{PMMA}$ 薄膜在退火前后的开孔 Z-扫描曲线 (退火条件: 在氮气中 $200\text{ }^\circ\text{C}$, 30 min)^[84]

Fig. 15. Typical open-aperture Z-scan data of the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{PVK}/\text{PMMA}$ films with different $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{PVK}$ concentrations. The annealing condition: $200\text{ }^\circ\text{C}$ for 30 min in N_2 ^[84].

4 结论与展望

激光通过对目标物进行热作用破坏(造成穿孔或凹陷)、力学破坏(造成目标物体变形破裂)和辐射破坏(激光攻击物体导致被气化的物质产生能辐射出 X 射线和紫外线的等离子体云,从而对目标物造成进一步损伤),能在极短的时间内有效地摧毁飞行器、导弹、坦克、舰船等军事目标、毁损人类的眼睛.理想的激光防护材料应对弱辐射有较高的线性透过率,能在很宽的光谱范围内有效防止任何强度的入射激光对光电载荷器件、军事装备以及人眼的伤害,响应时间快,损伤阈值高,限幅阈值较小,在达到非线性饱和之前在很大光通量范围内保持良好的非线性光学响应,但达到这些要求具有相当的难度.对于二维纳米材料而言,目前面临的最大问题就是:1)这些材料在固态时具有很强的聚集效应,难于溶解于任何常见的有机溶剂,分散稳定性差,给材料的加工带来严重困难;2)难以大规模低成本地精准制备层数可控、尺寸可控的二维材料.因此,未来的工作将主要集中于二维材料的高效低成本可控制备、二维材料的共价化学修饰衍生物的创新设计、高性能固体激光防护器件的结构设计及优化等方面.此外,如何精准地洞悉并掌握基于二维纳米材料的非线性光物理过程、揭示材料的激发态性质、光散射及光作用下材料体系中电荷/能量转移过程对于材料非线性光学性能的影响,并进一步优化材料结构设计和材料组成调控,开展器件结构优化设计和封装工艺研究,突破复合材料损伤阈值低、均匀性差、易团聚等工程化技术难点,对实现高效宽光谱激光防护至关重要,也是在研发过程中必须要有效解决的问题.

参考文献

- [1] The Nobel Prize in Physics 2018. Nobel Media AB 2020. <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2018/summary/> [2020-02-20]
- [2] Maiman T H 1960 *Nature* **187** 493
- [3] Ashkin A 1970 *Phys. Rev. Lett.* **24** 156
- [4] Ashkin A 1997 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **94** 4853
- [5] Ashkin A, Schütze K, Dziedzic J M, Euteneuer U, Schliwa M 1990 *Nature* **348** 346
- [6] Block S M, Blair D F, Berg H C 1989 *Nature* **338** 514
- [7] Abbondanzieri E A, Greenleaf W J, Shaevitz J W, Landick R, Block S M 2005 *Nature* **438** 460
- [8] Perkins T T, Quake S R, Smith D E, Chu S 1994 *Science* **264** 822
- [9] Smith S B, Cui Y, Bustamante C 1996 *Science* **271** 795
- [10] Dini D, Calvete M J F, Hanack M 2016 *Chem. Rev.* **116** 13043
- [11] Chen Y, Bai T, Dong N, Fan F, Zhang S, Zhuang X, Sun J, Zhang B, Zhang X, Wang J, Blau W J 2016 *Prog. Mater. Sci.* **84** 118
- [12] Chen Y, Hanack M, Araki Y, Ito O 2005 *Chem. Soc. Rev.* **34** 517
- [13] Chen Y, Wang J, He N, Blau W J, Feng M, Zhan H, Zhang B, Zhu J, Niu L, Li P 2011 *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* (Vol. 18) (California: American Scientific Publishers) pp45-74
- [14] Wang J, Chen Y, Blau W J 2009 *J. Mater. Chem.* **19** 7425
- [15] Chen Y, El-Khouly M E, Doyle J J, Lin Y, Liu Y, Notaras E, Blau W J, O'Flaherty S M 2008 *Handbook of Organic Electronics and Photonics* **2** 151
- [16] Spangler C W 1999 *J. Mater. Chem.* **9** 2013
- [17] Leite R C C, Porto S P S, Damen T C 1967 *Appl. Phys. Lett.* **10** 100
- [18] Fan F, Zhang B, Cao Y M, Chen Y 2017 *Nanoscale* **9** 2449
- [19] Fan F, Zhang B, Cao Y M, Yang X T, Gu J W, Chen Y 2017 *Nanoscale* **9** 10610
- [20] Cao Y M, Tian X Y, Gu J W, Liu B, Zhang B, Song S N, Fan F, Chen Y 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 4543
- [21] Puzzo D P, Helander M G, O'Brien P G, Wang Z B, Soheilnia N, Kherani N, Lu Z H, Ozin G A 2011 *Nano Lett.* **11** 1457
- [22] Wu T L, Yeh C H, Hsiao W T, Huang P Y, Huang M J, Chiang Y H, Cheng C H, Liu R S, Chiu P W 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 14998
- [23] Kim J S, Jeon P J, Lee J, Choi K, Lee H S, Cho Y, Lee Y T, Hwang D K, Im S 2015 *Nano Lett.* **15** 5778
- [24] Zhang M, Zhu Y M, Wang X S, Feng Q L, Qiao S L, Wen W, Chen Y F, Cui M H, Zhang J, Cai C Z, Xie L M 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 7051
- [25] Roy-Mayhew J D, Aksay I A 2014 *Chem. Rev.* **114** 6323
- [26] Liu Z K, Lau S P, Yan F 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 5638
- [27] Liu R, Hu J Y, Zhu S Q, Lu J P, Zhu H J 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 33029
- [28] Zhu J H, Li Y X, Chen Y, Wang J, Zhang B, Zhang J J, Blau W J 2011 *Carbon* **49** 1900
- [29] Ferrari A C, Bonaccorso F, Fal'ko V, et al. 2015 *Nanoscale* **7** 4598
- [30] Wang J, Hernandez Y, Lotya M, Coleman J N, Blau W J 2009 *Adv. Mater.* **21** 2430
- [31] Belousova I M, Mironova N G, Yur'ev M S 2003 *Opt. Spectrosc.* **94** 86
- [32] Belousova I M, Mironova N G, Scobelev A G, Yur'ev M S 2004 *Opt. Commun.* **235** 445
- [33] Blau W J, Byrne H, Dennis W M, Kelly J M 1985 *Opt. Commun.* **56** 25
- [34] Boggess T F, Bohnert K M, Mansour K, Moss S C, Boyd I W, Smirl A L 1986 *IEEE J. Quant. Electron.* **22** 360
- [35] Girisun S, Saravanan M, Soma R 2018 *ACS Appl. Nano Mater.* **1** 6337
- [36] Du Y L, Dong N N, Zhang M H, Zhu K, Na R Q, Zhang S L, Sun N W, Wang G B, Wang J 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 2252
- [37] Liu Z W, Dong N N, Jiang P, Wang K X, Wang J, Chen Y 2018 *Chem. Eur. J.* **24** 19317
- [38] Bridgman P 1914 *J. Am. Chem. Soc.* **36** 1344
- [39] Li L K, Yu Y J, Ye G J, Ge Q Q, Ou X D, Wu H, Feng D L,

- Chen X H, Zhang Y B 2014 *Nature Nanotechn.* **9** 372
- [40] Chen X L, Wu Y Y, Wu Z F, Han Y, Xu S G, Wang L, Ye W G, Han T Y, He Y H, Cai Y, Wang N 2015 *Nature Commun.* **6** 7315
- [41] Eswaraiah V, Zeng Q S, Long Y, Liu Z 2016 *Small* **12** 3480
- [42] Hirsch A, Hauke F 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 4338
- [43] Tran V, Soklaski R, Liang Y F, Yang L 2014 *Phys. Rev. B* **89** 235319
- [44] Wang X M, Jones A M, Seyler K L, Tran V, Jia Y C, Zhao H, Wang H, Yang L, Xu X D, Xia F N 2015 *Nat. Nanotechn.* **10** 517
- [45] Zhang S F, Li Y X, Zhang X Y, Dong N N, Wang K P, Hanlon D M, Coleman J N, Zhang L, Wang J 2016 *Nanoscale* **8** 17374
- [46] Mu H R, Lin S H, Wang Z C, Xiao S, Li P F, Chen Y, Zhang H, Bao H F, Lau S P, Pan C X, Fan D Y, Bao Q L 2015 *Adv. Opt. Mater.* **3** 1447
- [47] Zhang S Q, Mao N N, Wu J X, Tong L M, Zhang J, Liu Z R 2017 *Small* **13** 1700466
- [48] Koenig S P, Doganov R A, Schmidt H, Neto A H C, Ozyilmaz B 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 103106
- [49] Wood J D, Wells S A, Jariwala D, Chen K S, Cho E, Sangwan V K, Liu X, Lauthon L J, Marks T J, Hersam M C 2014 *Nano Lett.* **14** 6964
- [50] Favron A, Gaufres E, Fossard F, Phaneuf-L'heureux A L, Tang N Y W 2015 *Nat. Mater.* **14** 826
- [51] Lu S B, Miao L L, Guo Z N, Qi X, Zhao C J, Zhang H, Wen S C, Tang D Y, Fan D Y 2015 *Opt. Express.* **23** 11183
- [52] Guo Z N, Zhang H, Lu S B, Wang Z T, Tang S Y, Shao J D, Sun Z B, Xie H H, Wang H Y, Yu X F, Chu P K 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 6996
- [53] Shi M K, Huang S T, Dong N N, Liu Z W, Gan F, Wang J, Chen Y 2018 *Chem. Commun.* **54** 366
- [54] Szydłowska M B, Tywoniuk B, Blau W J 2018 *ACS Photonics* **5** 3608
- [55] Huang J W, Dong N N, Zhang S F, Sun Z Y, Zhang W H, Wang J 2017 *ACS Photonics* **4** 3063
- [56] Liu Z W, Gan F, Dong N N, Zhang B, Wang J, Chen Y 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 10789
- [57] Tan C L, Cao X H, Wu X J, He Q Y, Yang J, Zhang X, Chen J Z, Zhao W, Han S K, Nam G H, Sindoro M, Zhang H 2017 *Chem. Rev.* **117** 6225
- [58] Tan S J, Abdelwahab I, Ding Z J, Zhao X X, Yang T S, Loke G Z, Lin H, Verzhbitskiy I, Poh S M, Xu H, Nai C T, Zhou W, Eda G, Jia B H, Loh K P 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 2504
- [59] Loh K P, Zhang H, Chen W, Ji W 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 1235
- [60] Zhou K G, Zhao M, Chang M J, Wang Q, Wu X Z, Song Y L, Zhang H L 2015 *Small* **11** 694
- [61] Dong N N, Li Y X, Feng Y Y, Zhang S F, Zhang X Y, Chang C X, Fan J T, Zhang L, Wang J 2015 *Sci. Rep.* **5** 14646
- [62] Liang G W, Tao L L, Tsang Y H, Zeng L H, Liu X, Li J, Qu J L, Wen Q 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 495
- [63] Varma S, Kumar J, Liu Y, Layne K, Wu J J, Liang C L, Nakanishi Y, Aliyan A, Yang W, Ajayan P, Thomas J 2017 *Adv. Optical Mater.* **5** 1700713
- [64] Cheng H X, Dong N N, Bai T, Song Y, Wang J, Qin T H, Zhang B, Chen Y 2016 *Chem. Eur. J.* **22** 4500
- [65] Shi M K, Dong N N, He N, Wan Y, Cheng H X, Han M R, Wang J, Chen Y 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 11920
- [66] Fan F, Zhang B, Song S, Liu B, Cao Y, Chen Y 2018 *Adv. Electron. Mater.* **4** 1700397
- [67] Jiang P, Zhang B, Liu Z W, Chen Y 2019 *Nanoscale* **11** 20449
- [68] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [69] Angelis F D 2014 *Acc. Chem. Res.* **47** 3349
- [70] Wang W, Tadé M O, Shao Z 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 5371
- [71] Hao F, Stoumpos C C, Chang R P H, Kanatzidis M G 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 8094
- [72] Xing G, Mathews N, Sun S, Lim S S, Lam Y M, Grätzel M, Mhaisalkar S, Sum T C 2013 *Science* **342** 344
- [73] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, Menelaou C, Alcocer M J P, Leijtens T, Herz L M, Petrozza A, Snaith H J 2013 *Science* **342** 341
- [74] Chen K, Schunemann S, Song S, Tuysuz H 2018 *Chem. Soc. Rev.* **47** 7045
- [75] Shi E Z, Gao Y, Finkenauer B P, Akriti, Coffey A H, Dou L T 2018 *Chem. Soc. Rev.* **47** 6046
- [76] Ju M G, Dai J, Ma L, Zeng X C 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 8038
- [77] Yang W S, Park B W, Jung E H, Jeon N J, Kim Y C, Lee D U, Shin S S, Seo J, Kim E K, Noh J H, Seok S 2017 *Science* **356** 1376
- [78] Sutherland B R, Sargent E H 2016 *Nat. Photon.* **10** 295
- [79] Li J, Zhang S, Dong H, Yuan X, Jiang X, Wang J, Zhang L 2016 *Cryst. Eng. Commun.* **18** 7945
- [80] Kalanoor B S, Gouda L, Gottesman R, Tirosh S, Haltzi E, Zaban A, Tischler Y R 2016 *ACS Photon.* **3** 361
- [81] Lu W G, Chen C, Han D, Yao L, Han J, Zhong H, Wang Y 2016 *Adv. Opt. Mater.* **4** 1732
- [82] Johnson J C, Li Z, Ndione P F, Zhu K 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 4847
- [83] Zhang R, Fan J D, Zhang X, Yu H H, Zhang H J, Mai Y H, Xu T X, Wang J Y, Snaith H J 2016 *ACS Photon.* **3** 371
- [84] Bai T, Dong N, Cheng H, Cheng Q, Wang J, Chen Y 2017 *RSC Adv.* **7** 1809

SPECIAL TOPIC—Nonlinear optics and devices of low-dimensional materials

Two-dimensional nanomaterials and their derivatives for laser protection*

Liu Zhi-Wei Zhang Bin Chen Yu †

(*Key Laboratory for Advanced Materials, School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University
of Science and Technology, Shanghai 200237, China*)

(Received 29 February 2020; revised manuscript received 2 May 2020)

Abstract

To achieve simultaneous protection against both pulsed and continuous wave (CW) or quasi-CW lasers, significant research effort has been devoted to the state-of-the-art optical limiting (OL) materials and processes in an attempt to achieve some measures of protection against such laser beams in the past decades. Two-dimensional (2D) nanomaterials with a lot of unique properties, including graphene, transition metal dichalcogenides, black phosphorus and others, have aroused the extensive research interest of many researchers. In this review paper, we describe systematically the OL mechanisms and the recent achievements in the 2D nanomaterials and their organic/polymeric derivatives for laser protection. In an effort to sustain the advantage of 2D nanomaterials, one can not only introduce the functional molecules or polymers to blend with them to form a complex multi-phase material system, but also embed the soluble 2D nanosheets covalently functionalized with organic/polymeric materials in a polymer host to form host-guest composite materials that are expected to improve the OL performance of the whole system. All in all, an optimized complex multi-component nanomaterial system enormously enhances the performance and applicability of OL devices. In addition, the fundamental studies of the photophysical and photonic properties of 2D nanomaterials and their derivatives in various solid hosts are of significance for modifying the nanomaterials at a molecular level.

Keywords: two-dimensional nanomaterials, covalent chemical modification, nonlinear optics, optical limiting

PACS: 42.65.-k, 42.70.Nq

DOI: [10.7498/aps.69.20200313](https://doi.org/10.7498/aps.69.20200313)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61378072).

† Corresponding author. E-mail: chentangyu@yahoo.com