

碳纳米管/二硒化钼有机玻璃的非线性吸收、非线性散射和光限幅特性

孙悦 曲斌 全保刚

Nonlinear absorption, nonlinear scattering, and optical limiting properties of carbon nanotube/molybdenum diselenide organic glass

Sun Yue Qu Bin Quan Bao-Gang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 236201 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181583

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181583>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I23>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[基质材料对 Yb³⁺ 浓度调控的上转换荧光红绿比的影响](#)

Effect of host matrix on Yb³⁺ concentration controlled red to green luminescence ratio

物理学报.2018, 67(8): 084203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20171894>

[共掺杂 Ce³⁺ 调控 β-NaLuF₄:Yb³⁺/Ho³⁺ 纳米晶体的上转换荧光发射](#)

Tuning upconversion fluorescence emission of β-NaLuF₄:Yb³⁺/Ho³⁺ nanocrystals through codoping Ce³⁺ ions

物理学报.2017, 66(20): 204206 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.204206>

[石墨烯剪纸的大变形拉伸力学行为研究](#)

Investigation on the large tensile deformation and mechanical behaviors of graphene kirigami

物理学报.2017, 66(6): 066201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.066201>

[Er³⁺/Yb³⁺ 共掺 NaYF₄/LiYF₄ 微米晶体的上转换荧光特性](#)

Upconversion fluorescence characteristics of Er³⁺/Yb³⁺ codoped NaYF₄ and LiYF₄ microcrystals

物理学报.2016, 65(8): 084205 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.084205>

[Gd³⁺/Y³⁺ 共掺对 Nd:CaF₂ 晶体光谱性能的影响](#)

Effects of Gd³⁺/Y³⁺ codoping on the spectral properties of Nd:CaF₂ crystals

物理学报.2016, 65(5): 054207 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.054207>

碳纳米管/二硒化钼有机玻璃的非线性吸收、非线性散射和光限幅特性

孙悦¹⁾²⁾ 曲斌³⁾ 全保刚^{2)†}

1)(哈尔滨工程大学理学院, 哈尔滨 150001)

2)(中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190)

3)(东北农业大学理学院, 哈尔滨 150030)

(2018年8月23日收到; 2018年9月29日收到修改稿)

MoSe₂ 的禁带宽度较窄 (1.1—1.5 eV), 且具有可调谐的激子光电效应, 这样使其在光致发光、光电晶体管、太阳能电池和光学非线性等方面具有潜在的应用价值. 然而, 纯的 MoSe₂ 的光生电子空穴复合率较高, 限制了其在某些光学领域中的应用. 通过设计 MoSe₂ 的复合材料, 可以降低材料的光生电子空穴复合率, 从而扩展其应用领域. 首先, 通过热溶剂法合成 CNT/MoSe₂ 复合材料; 然后, 通过浇铸法将其分散在甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 中制备成有机玻璃, 其中 MMA 会聚合成聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA), 并利用改进的 Z-扫描技术首次对 CNT/MoSe₂/PMMA 有机玻璃的非线性吸收、非线性散射和光限幅特性进行了研究. 研究表明, 随着输入能量的变化, 通过调节输入能量, CNT/MoSe₂/PMMA 有机玻璃表现出饱和吸收 (SA) 和从 SA 到反饱和吸收的转变. 结合材料特性及应用条件要求, 可以得到 CNT/MoSe₂/PMMA 有机玻璃在光学设备, 如光学限制器和锁模/调 Q 激光器等方向具有较好的应用前景.

关键词: MoSe₂ 纳米片, 复合纳米材料, 光学非线性

PACS: 62.23.Kn, 42.70.-a

DOI: 10.7498/aps.67.20181583

1 引言

近年来, 层状过渡金属二硫化合物 (TMDs) 因其独特的光学性质, 已引起科研工作者的极大关注^[1]. 层状 TMDs 的非线性光学特性有超快非线性吸收 (NLA)^[2,3], 二次和三次谐波产生^[4,5] 以及空间自相位调制 (SSPM)^[6]. 非线性光学特性之所以至关重要, 是因为除了自身辐射之外, 大多数光子应用都是基于非线性光学特性. 例如, 饱和吸收 (SA) 通常应用于被动式锁模或调 Q 技术用以得到短脉冲激光. 反向饱和吸收 (RSA) 和非线性散射 (NLS) 广泛地应用于光限幅 (OL) 领域^[2]. 此外, 多种非线性光学特性在光开关研究领域起到了至关重要的作用^[7,8].

相关实验已经证明 MoSe₂ 具有宽带饱和吸

收^[2,4] 和较高的非线性折射率^[8]. 相比于 MoS₂, 薄层 MoSe₂ 实际上拥有更具吸引力的属性: 较窄的带隙 1.1 eV (间接) 和 1.5 eV (直接)^[9], 较低的光学吸收系数^[10], 大自旋劈裂能量和顶部的价带. 一方面, 窄的带隙和低的光吸收系数可以使 MoSe₂ 比之前的 MoS₂ 更适用于宽带饱和吸收和被动锁模激光器. 另一方面, 研究人员已经广泛研究了碳纳米管 (CNT) 的分散度, 以提高其独特的光电机制和光学性能^[11]. 碳纳米管被认为是最大的一维碳分子, 其中每个原子通过共价键与三个相邻原子连接. 碳纳米管管壁中 C=C 双键的存在提供了 π 电子, 表明它们在光学非线性领域有可观的研究前景^[12]. 据报道, 分散度好的碳纳米管表现出的优异 OL 性能, 有助于 NLS^[13], 因此, 碳纳米管研究中的主要问题之一是如何通过表面改性以提高其分散度.

† 通信作者. E-mail: quanbaogang@aphy.iphy.ac.cn

2 材料制备与表征

考虑到MoSe₂和碳纳米管都具有优异的非线性光学特性,我们合成了CNT/MoSe₂/PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)有机玻璃^[14,15].研究了CNT/MoSe₂/PMMA有机玻璃的NLS和OL性能.CNT/MoSe₂/PMMA有机玻璃在能量输入值不同的情况下,NLA特性发生了由SA向RSA的转变.此外,与CNT/PMMA和MoSe₂/PMMA有机玻璃相比,CNT/MoSe₂/PMMA有机玻璃表现出更高的OL性能,这可归因于MoSe₂的RSA和CNT的NLS.

2.1 材料制备

CNT/MoSe₂复合材料的制备过程如下:

1)将直径为10—40 nm的碳纳米管(10 mg)加入到200 mL的双氧水(质量分数为30%)中,超声分散10 min,加热到140 °C回流2 h,待反应溶液冷却至室温,将混合溶液离心收集,并用蒸馏水洗涤,最后在真空冷冻干燥机中冻干;

2)将钼酸铵(500 mg)在空气气氛下500 °C退火4 h得到MoO₃纳米颗粒;

3)将硒粉(30 mg)放入5 mL水合肼溶液中,超声2 min后静置36 h,使硒粉充分溶解;

4)将准备好的碳纳米管(10 mg)和MoO₃纳米颗粒(30 mg)加到35 mL乙醇/水混合溶液中,然后超声20 min,之后加入含30 mg硒粉的水合肼溶液5 mL和300 mg尿素,剧烈搅拌30 min使之分散均匀;

5)将混合溶液转移到50 mL不锈钢高压釜中,加热至200 °C反应24 h,待高压釜自然冷却到室温,将高压釜中反应得到的沉淀离心收集,并用蒸馏水和无水乙醇洗涤,最后在真空60 °C条件下干燥24 h.

CNT/MoSe₂/PMMA有机玻璃的制备过程如下:

1)取偶氮二异丁腈(0.03 g)分散在甲基丙烯酸甲酯(MMA)(10.35 g)中,其中MMA会聚合成聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),添加适量CNT/MoSe₂复合材料,在室温下,先超声10 min,然后再搅拌40 min,之后再将混合物放入75 °C的水浴中加热30—35 min,直至观察到果胶状物质形成;

2)将得到的果胶状物质放入一个干净的玻璃模具中,将模具密封好并在45 °C下干燥10 h;待自然冷却至室温得到CNT/MoSe₂/PMMA有机玻璃,所得到的玻璃的厚度约为1 mm.

为了与CNT/MoSe₂/PMMA有机玻璃对比,根据上述方法,本文还制备了CNT/PMMA和MoSe₂/PMMA有机玻璃.为了使CNT/MoSe₂/PMMA, CNT/PMMA和MoSe₂/PMMA有机玻璃具有相近的线性透射率,在制造过程中碳纳米管和MoSe₂的量分别为1.5 mg和5 mg.

2.2 材料表征

图1(a)和图1(b)分别为CNT/MoSe₂复合材料的扫描电子显微镜(SEM)和高分辨率扫描电子显微镜(HRSEM)图像.可以发现,MoSe₂纳米片被均匀地覆盖在碳纳米管的表面上.图1(c)和图1(d)分别为纯碳纳米管和MoSe₂的SEM图像,与CNT/MoSe₂相比,纯碳纳米管的表面非常光滑.图1(d)显示出MoSe₂纳米片容易在缺失碳纳米管的情况下聚集以形成球体.图2(a)和图2(b)显示的是CNT/MoSe₂复合材料的透射电子显微镜(TEM)和高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)图像.具有小于100 nm横向尺寸和小于3 nm厚度的MoSe₂纳米片紧密地生长在在碳纳米管的表面上.在CNT/MoSe₂复合材料(图2(c))的选区电子衍射(SAED)图中清楚地观察到了碳纳米管和MoSe₂的衍射环,揭示了该复合材料含有结晶碳纳米管和MoSe₂.在HRTEM图像中,标记的相邻晶格条纹的间距分别为0.35和0.64 nm,分别对应于碳纳米管和MoSe₂的(002)面.

图3(a)显示了在激光波长为488 nm的测量条件下,CNT/MoSe₂复合材料、碳纳米管和MoSe₂球体的拉曼光谱.对于MoSe₂纳米片,在152和242 cm⁻¹处的峰分别对应于MoSe₂的E_{1g}和A_{1g}模式^[16].对于碳纳米管,拉曼峰位于约1346和1581 cm⁻¹处,分别代表特征峰D和G.G带的强度强于D带,表明碳纳米管的石墨化程度很高^[17].在CNT/MoSe₂复合材料的拉曼光谱中,MoSe₂和碳纳米管的特征峰清晰可见,证实了碳纳米管和MoSe₂共存并成功复合.实验使用Shimadzu UV-2450光谱仪来测量CNT/MoSe₂和MoSe₂水溶液(0.1 mg/mL),CNT/MoSe₂/PMMA, CNT/PMMA和MoSe₂/PMMA有机玻璃的紫外-可见光吸收光谱(UV-vis).根据Tauc模型,可以根

据以 (1) 式计算光学带隙 (E_g)^[18]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n, \quad (1)$$

式中 α 为吸收系数; $h\nu$ 为光子的能量; A 为比例常

数; n 为由于光吸收带内特定电子跃迁的参数, 这里, $n = 1/2$. $(\alpha h\nu)^2$ 对 $h\nu$ 到 $\alpha = 0$ 图的直线部分的外推决定了带隙 (图 3 (b)). 计算得到 CNT/MoSe₂

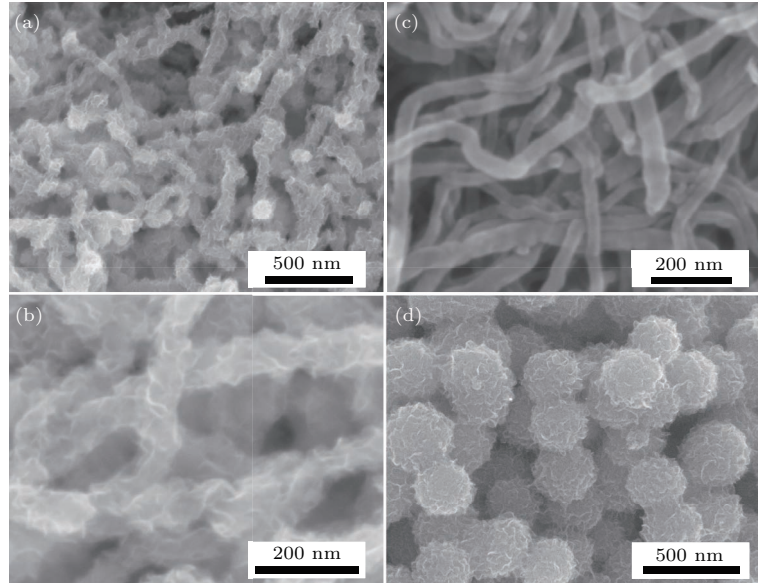


图 1 (a) CNT/MoSe₂ SEM 图像; (b) CNT/MoSe₂ HRSEM 图像; (c) 碳纳米管 SEM 图像; (d) MoSe₂ SEM 图像

Fig. 1. (a) SEM image of CNT/MoSe₂; (b) HRSEM image of CNT/MoSe₂; (c) SEM image of CNT; (d) SEM image of MoSe₂.

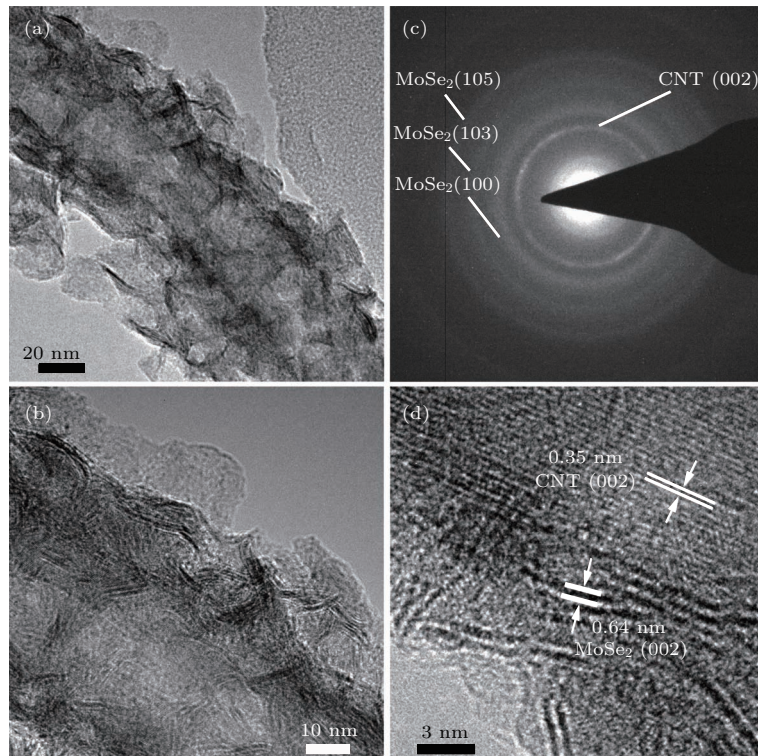


图 2 CNT/MoSe₂ 复合材料结构特征 (a) TEM 图像; (b) HRTEM 图像; (c) 选区电子衍射图; (d) HRTEM 图像

Fig. 2. Structural characteristics of CNT/MoSe₂ composite: (a) TEM image; (b) HRTEM image; (c) SAED pattern; (d) HRTEM image.

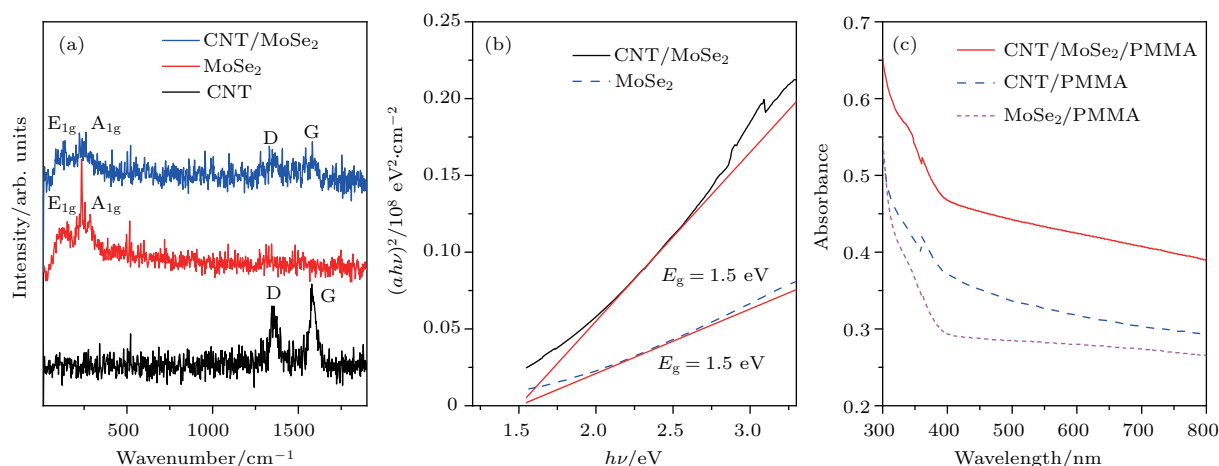


图3 (a) CNT/MoSe₂, MoSe₂ 和 CNT 的拉曼光谱; (b) CNT/MoSe₂ 和 MoSe₂ 水溶液的 UV-vis 光谱; (c) CNT/MoSe₂/PMMA, CNT/PMMA 和 MoSe₂/PMMA 有机玻璃的 UV-vis 光谱
 Fig. 3. (a) Raman spectra of CNT/MoSe₂, MoSe₂ and CNT; (b) plots of $(ah\nu)^2$ versus $h\nu$ for CNT/MoSe₂ and MoSe₂ aqueous solution; (c) UV-vis spectra of CNT/MoSe₂/PMMA, CNT/PMMA and MoSe₂/PMMA organic glasses.

和 MoSe₂ 的带隙都约为 1.5 eV, 这表明 MoSe₂ 的带隙为直接带隙^[9], 并且碳纳米管几乎不影响 CNT/MoSe₂ 的带隙. 图 3(c) 显示了 CNT/MoSe₂/PMMA, CNT/PMMA 和 MoSe₂/PMMA 有机玻璃的 UV-vis 光谱. 在波长 300—400 nm, 三种样品具有相似的 PMMA 吸收峰^[15]. CNT/MoSe₂/PMMA 有机玻璃的吸光度大于 CNT/PMMA 和 MoSe₂/PMMA 有机玻璃的吸光度.

3 结果和讨论

CNT/MoSe₂/PMMA, CNT/PMMA 和 MoSe₂/PMMA 有机玻璃的光学非线性和 OL 特性利用开口的 Z-扫描技术进行研究, 在 z 轴的 1° 收集散射光^[19]. 本实验使用 Nd:YAG 激光系统, 其产生的激光脉宽为 6 ns, 波长为 532 nm, 重复率为 1 Hz. 脉冲激光的输入输出功率通过能量计 (J-10MB-LE-1110855) 测得. 焦平面处的束腰半径为 47 μm, 入射光输入能量的范围是 25—155 μJ (输入峰值光强范围的重点是 121—747 MW/cm²), 低于 CNT/MoSe₂/PMMA 有机玻璃的损伤阈值 (约 1.5 GW/cm²).

3.1 非线性吸收性能

图 4(a) 显示了在输入能量为 68 μJ 时 CNT/MoSe₂/PMMA, CNT/PMMA 和 MoSe₂/PMMA 有机玻璃分别所对应的 NLA 曲线 (对应的输入峰值光强 $I_0 = 320$ MW/cm²). 在当前条件下, CNT/MoSe₂/PMMA 和 MoSe₂/PMMA 有机玻璃

表现出从 SA 转变为 RSA 的性质, 而 CNT/PMMA 有机玻璃则表现出 RSA 特性. 在三个样品中, CNT/MoSe₂/PMMA 有机玻璃的 NLA 曲线的谷深度最深, 表明与 CNT/PMMA 和 MoSe₂/PMMA 有机玻璃相比, CNT/MoSe₂/PMMA 有机玻璃表现出增强的 NLA 性质. 为了研究输入能量大小对于 CNT/MoSe₂/PMMA 有机玻璃的 NLA 特性的影响, 需要将样品在同一位置进行扫描, 再来控制增加和减少输入的能量. 图 4(b) 显示了输入能量为 11—68 μJ 的 CNT/MoSe₂/PMMA 有机玻璃的 NLA 曲线. 在输入能量为 11, 16, 34 μJ 时, CNT/MoSe₂/PMMA 有机玻璃表现出 SA, 随着输入能量的增加, NLA 曲线的峰高先增大后减小. 当输入能量增加到 44 μJ 时, CNT/MoSe₂/PMMA 有机玻璃开始表现出从 SA 转换到 RSA 的特性. 当输入能量不断增加到 54, 63, 68 μJ 时, CNT/MoSe₂/PMMA 有机玻璃仍然表现出从 SA 转换到 RSA 这一特性, 并且较高的输入能量对应于焦点处较深的谷. 此外, 在 63 和 68 μJ 的输入能量下, 两个谷的深度接近, 表明 CNT/MoSe₂/PMMA 有机玻璃在 68 μJ 的输入能量下开始表现出饱和的 RSA. 为了比较, MoSe₂/PMMA 有机玻璃的 NLA 曲线也是在输入能量为 11—68 μJ 的条件下测得的, 如图 4(c) 所示. 在 11 和 68 μJ 的输入能量下, MoSe₂/PMMA 有机玻璃呈现 SA, 并且输入能量为 11 μJ 的 NLA 曲线的峰值更高. 当输入能量增加到 34 μJ 时, MoSe₂/PMMA 有机玻璃开始表现出从 SA 转换到 RSA 的现象. 当输入能量不断增加到 44, 54, 63,

68 μJ 时, MoSe₂/PMMA 有机玻璃仍然表现出从 SA 到 RSA 的转换, 并且较高的输入能量对应于焦点处较深的谷. 与 CNT/MoSe₂/PMMA 有机玻璃相似, MoSe₂/PMMA 有机玻璃在 68 μJ 的输入能量下也开始表现出饱和的 RSA.

为了获得 NLA 系数, 通过与 SA 和 RSA 相关的模型分析实验数据 [14,20]. 总吸收系数 $\alpha(I)$ 可以表示为 [14,20]

$$\alpha(I) = \frac{\alpha_0}{1 + I/I_s} + \beta I, \quad (2)$$

式中 α 为线性吸收系数; I 为激光强度; I_s 为饱和光强度; β 为 NLA 系数. 因此, 结合 (2) 式有 [14,20]

$$T(z) = \frac{Q(z)}{\sqrt{\pi}q(z)} \int_{-\infty}^{+\infty} \ln[1 + q(z) \exp(-\tau^2)] d\tau, \quad (3)$$

式中

$$Q(z) = \exp[\alpha_0 LI / (I + I_s)] q(z)$$

$$= \beta I_0 L_{\text{eff}} / (1 + z^2/z_0^2), \quad (4)$$

其中 I_0 为焦点处的峰值光强度; $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha_0 L)]/\alpha_0$ 为样品的有效厚度; L 为样品的厚度 (本文中所有样品的 $L = 1 \text{ mm}$); $z_0 = \pi\omega_0^2/\lambda$ 为瑞利长度, ω_0 为束腰半径, λ 为入射光的波长. 图 4 (a)—(c) 中的实线表示 (2)—(4) 式中的拟合曲线. 由 UV-vis 光谱得到的 CNT/MoSe₂/PMMA, CNT/PMMA 和 MoSe₂/PMMA 有机玻璃在 $\lambda = 532 \text{ nm}$ 处的线性透过率 T_0 为 65%, 72%, 75%, α_0 为 4.4, 3.3, 2.8 cm^{-1} . 根据 (2)—(4) 式, 得到输入能量为 68 μJ 的 CNT/MoSe₂/PMMA, CNT/PMMA 和 MoSe₂/PMMA 有机玻璃的 β 和 I_s 的计算值, 列于表 1. CNT/MoSe₂/PMMA 有机玻璃的 β 值分别比 CNT/PMMA 和 MoSe₂/PMMA 有机玻璃的 β 值大 2.6 和 2.7 倍. 但是, CNT/MoSe₂/PMMA 有机玻璃的 I_s 值最小.

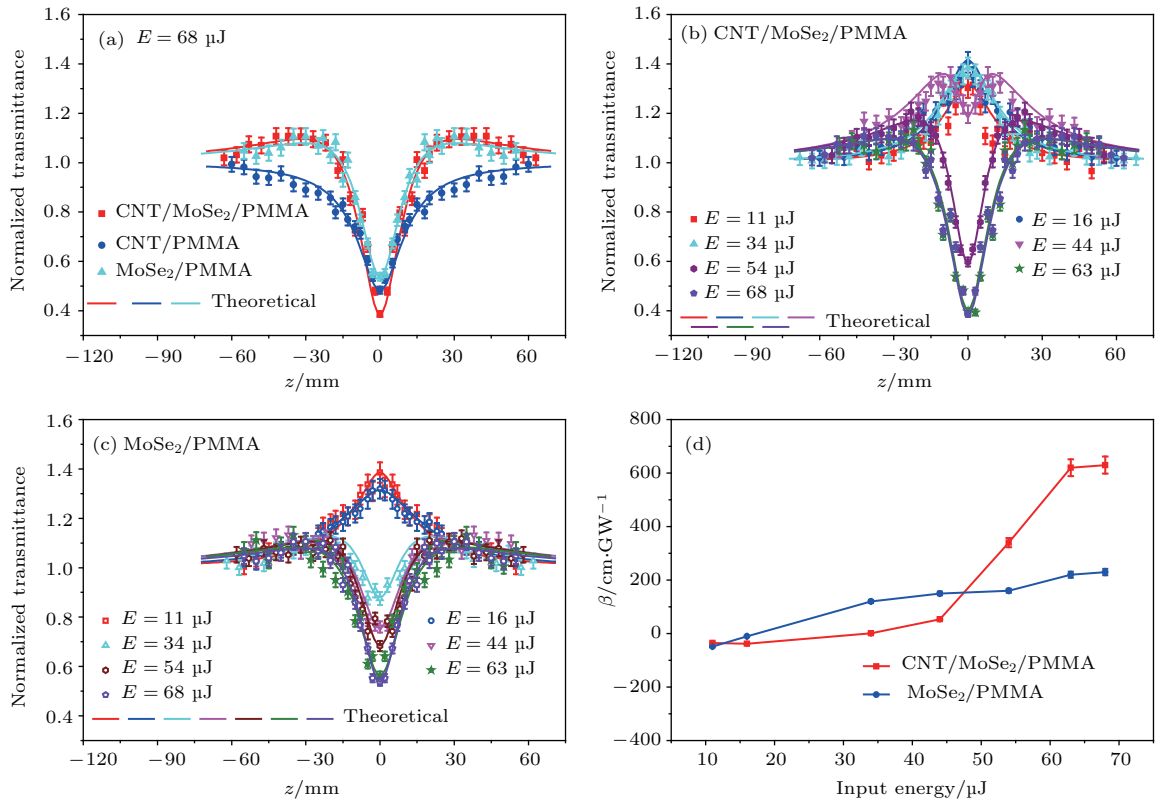


图 4 (a) CNT/ MoSe₂/PMMA, CNT/PMMA 和 MoSe₂/PMMA 有机玻璃的在入射光输入能量为 68 μJ 时的 NLA 的曲线对比; (b) CNT/MoSe₂/PMMA 有机玻璃在不同输入能量时的 NLA 曲线; (c) MoSe₂/PMMA 有机玻璃在不同输入能量时的 NLA 曲线; (d) 通过输入能量比较 CNT/MoSe₂/PMMA 和 MoSe₂/PMMA 有机玻璃的 NLA 系数

Fig. 4. (a) Comparison of NLA curves among CNT/MoSe₂/PMMA, CNT/PMMA and MoSe₂/PMMA organic glasses with the input energy of 68 μJ ; (b) NLA curves of CNT/MoSe₂/PMMA organic glass with different input energies; (c) NLA curves of MoSe₂/PMMA organic glass with different input energies; (d) comparison of NLA coefficient via the input energy between CNT/MoSe₂/PMMA and MoSe₂/PMMA organic glasses.

表1 在532 nm时的线性透过率 T_0 和线性吸收系数 α_0 , 和输入能量为68 μJ 的CNT/MoSe₂/PMMA, CNT/PMMA和MoSe₂/PMMA有机玻璃的 β 和 I_s 的计算值

Table 1. The comparison of linear transmittance T_0 and linear absorption coefficient α_0 at 532 nm, and nonlinear parameters I_s and β among CNT/MoSe₂/PMMA, CNT/PMMA and MoSe₂/PMMA organic glasses with the input energy of 68 μJ .

Samples	T_0	α_0/cm^{-1}	$I_s/\text{MW}\cdot\text{cm}^{-2}$	$\beta/\text{cm}\cdot\text{GW}^{-1}$
CNT/MoSe ₂ /PMMA	65%	4.4	8	630
CNT/PMMA	72%	3.3	13	240
MoSe ₂ /PMMA	75%	2.8	10	230

表2 CNT/MoSe₂/PMMA有机玻璃在不同输入能量时的 I_s 和 β 值

Table 2. Values of I_s and β of CNT/MoSe₂/PMMA organic glass with different input energies.

$E/\mu\text{J}$	$I_0/\text{MW}\cdot\text{cm}^{-2}$	$I_s/\text{MW}\cdot\text{cm}^{-2}$	$\beta/\text{cm}\cdot\text{GW}^{-1}$
11	53	53	-35
16	75	53	-38
34	160	53	1
44	210	8	53
54	260	8	280
63	300	8	620
68	320	8	630

表3 MoSe₂/PMMA有机玻璃在不同输入能量时的 I_s 和 β 值

Table 3. Values of I_s and β of MoSe₂/PMMA organic glass with different input energies.

$E/\mu\text{J}$	$I_0/\text{MW}\cdot\text{cm}^{-2}$	$I_s/\text{MW}/\text{cm}^{-2}$	$\beta/\text{cm}\cdot\text{GW}^{-1}$
11	53	10	-49
16	75	10	-10
34	160	10	120
44	210	10	150
54	260	10	160
63	300	10	220
68	320	10	230

具有不同输入能量的CNT/MoSe₂/PMMA和MoSe₂/PMMA有机玻璃的 β 和 I_s 的计算值分别列于表2和表3中。随着输入能量的增加,CNT/MoSe₂/PMMA有机玻璃的 β 值先降低后升高。输入能量为11, 16, 34 μJ 时, $I_s = 53 \text{ MW}/\text{cm}^2$ 。输入能量为44—68 μJ 时, $I_s = 8 \text{ MW}/\text{cm}^2$ 。相反, MoSe₂/PMMA有机玻璃的 β 值随着输入能量的增加而增加。 $I_s = 10 \text{ MW}/\text{cm}^2$, 随着输入能量的增加而保持不变。

此外, 从图4(d)可以看出, 当输入能量大于47 μJ 时, CNT/MoSe₂/PMMA有机玻璃的 β 值大于MoSe₂/PMMA有机玻璃的 β 值。在输入能量较低($E = 11, 16, 34 \mu\text{J}$)的情况下, CNT/MoSe₂/PMMA玻璃的SA主要是由于CNT和MoSe₂的基态吸收。在较高的输入能量($E = 44—68 \mu\text{J}$)情况下, 从SA转换到RSA的特性与碳纳米管和MoSe₂的基态吸收和激发态吸收之间的竞争以及碳纳米管与MoSe₂之间的界面态吸收有关。

CNT/MoSe₂/PMMA有机玻璃的增强NLA性能可归因于CNT和MoSe₂之间显著的协同作

用^[18]。首先, 碳纳米管中C=C双键的存在提供了围绕管壁的 π 电子, 这可以增强NLA性质^[13]。其次, MoSe₂纳米片的层状结构不仅能够提供更大的表面积来吸收光, 而且能够提供更高的面内载流子迁移率, 这可以导致NLA性能显著增强^[15]。最后, 碳纳米管和MoSe₂之间的界面电荷转移抑制电荷重组, 这将导致载流子寿命的增加^[15,16]。上述因素的协同作用导致CNT/MoSe₂/PMMA有机玻璃的NLA性能的增强。

3.2 光限幅性能

CNT/MoSe₂/PMMA有机玻璃的SA特性和从SA转换为RSA的特性表明其在光限幅器和锁模/调Q激光器中具有潜在的应用^[5]。图5(a)显示了CNT/MoSe₂/PMMA, CNT/PMMA和MoSe₂/PMMA有机玻璃的OL性能。在三个样品中, OL响应次序为: CNT/MoSe₂/PMMA > CNT/PMMA > MoSe₂/PMMA。为了进一步分析CNT/MoSe₂/PMMA有机玻璃的OL机理, 我们测量了CNT/MoSe₂/PMMA, CNT/PMMA和

MoSe₂/PMMA 有机玻璃的 NLS 性质, 如图 5(b) 所示. CNT/MoSe₂/PMMA 和 MoSe₂/PMMA 有机玻璃均具有接近的散射信号, 其远小于 CNT/PMMA 有机玻璃, 表明 PMMA 中 CNT/MoSe₂ 和 MoSe₂ 的分散性均优于碳纳米管. 因此, NLS 也可以有助于 CNT/MoSe₂/PMMA 有机玻璃的 OL 特性分析.

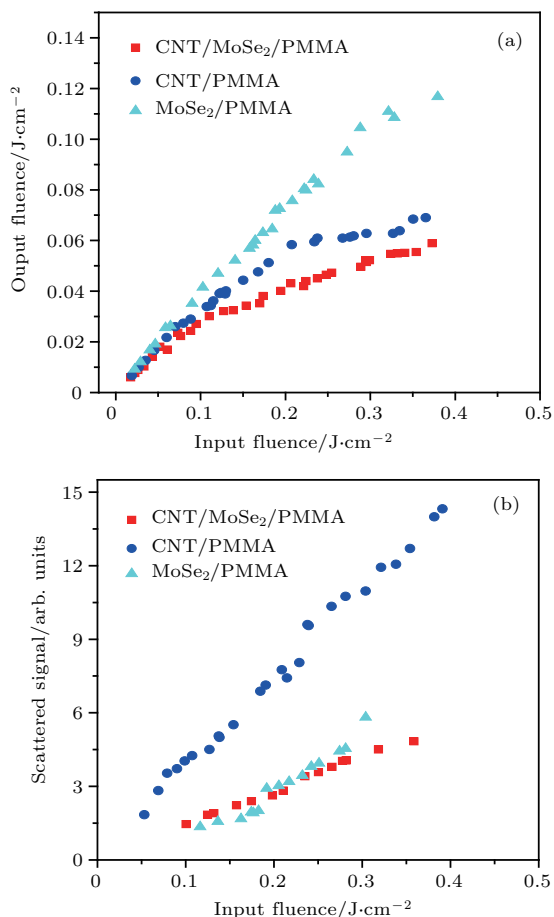


图 5 CNT/MoSe₂/PMMA, CNT/PMMA 和 MoSe₂/PMMA 有机玻璃的 (a) OL 曲线和 (b) NLS 曲线

Fig. 5. (a) OL curves and (b) NLS curves among CNT/MoSe₂/PMMA, CNT/PMMA and MoSe₂/PMMA organic glasses.

4 结 论

本文采用溶剂热法合成了 CNT/MoSe₂ 复合材料, 采用浇铸法制备了 CNT/MoSe₂/PMMA 有机玻璃. CNT/MoSe₂/PMMA 有机玻璃通过调节输入能量显示出 SA 和从 SA 转换到 RSA 的特性. 另外, CNT/MoSe₂ 在 PMMA 中更好的分散性导致 CNT/MoSe₂/PMMA 有机玻璃的非线性散射更弱.

与 CNT/PMMA 和 MoSe₂/PMMA 有机玻璃相比, CNT/MoSe₂/PMMA 有机玻璃的 NLA 和 OL 性能增强可归因于碳纳米管中存在 C=C 双键、MoSe₂ 的层状结构纳米片以及碳纳米管和 MoSe₂ 之间的界面电荷转移. 结果表明, CNT/MoSe₂/PMMA 有机玻璃在光学限制器和锁模/调 Q 激光器中具有潜在的应用.

参考文献

- [1] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [2] Dong N N, Li Y X, Feng Y Y, Zhang X F, Zhang X Y, Chang C X, Fan J T, Zhang L, Wang J 2015 *Sci. Rep.* **5** 14646
- [3] Luo Z Q, Li Y Y, Zhong M, Huang Y Z, Wan X J, Peng J, Weng J 2015 *Photon. Res.* **3** A79
- [4] Hak K D, Lim D, Kore J 2015 *Phys. Soc.* **6** 816
- [5] Weismann M, Panoiu N C 2016 *Phys. Rev. B* **94** 035435
- [6] Wang W H, Wu Y L, Wu Q, Hua J J, Zhao J M 2016 *Sci. Rep.* **6** 22072
- [7] Dawes A M C, Illing L, Clark S M, Gauthier D J 2005 *Science* **308** 672
- [8] Han X F, Weng Y X, Wang R, Chen X H, Luo K H, Wu L A, Zhao J M 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 151109
- [9] Tongay S, Zhou J, Ataca C, Lo K, Matthews T S, Li J B, Grossman J C, Wu J Q 2012 *Nano Lett.* **12** 5576
- [10] Wang K P, Feng Y Y, Chang C X, Zhan J X, Wang C W, Zhao Q Z, Coleman J N, Zhang L, Blau W J, Wang J 2014 *Nanoscale* **6** 10530
- [11] Tai P T, Pan S D, Wang Y G, Tang J 2011 *Opt. Commun.* **284** 1303
- [12] Jena K C, Bisht P B, Shaijumon M M, Ramaprabhu S 2007 *Opt. Commun.* **273** 153
- [13] Wang J, Früchtl D, Blau W J 2010 *Opt. Commun.* **283** 464
- [14] Qu B, Ouyang Q Y, Yu X B, Luo W H, Qi L H, Chen Y J 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 6036
- [15] Ouyang Q Y, Yu H L, Xu Z, Zhang Y, Li C Y, Qi L H, Chen Y J 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 031912
- [16] Kim K, Lee J U, Nam D, Cheong H 2016 *ACS Nano* **10** 8113
- [17] Hopkins A R, Labatete-Goeppinger A C, Kim H, Katzman H A 2016 *Carbon* **107** 77
- [18] Saha A, Jana M, Khanra P, Samanta P, Koo H, Murmu N C, Kuila T 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 14211
- [19] Sheik-Bahae M, Said A A, Wei T H, Hagan D J, Stryland E W V 1990 *IEEE J. Quantum Electron.* **26** 760
- [20] Kurian P A, Vijayan C, Sathiyamoorthy K, Suchand-Sandeep C S, Philip R 2007 *Nanoscale Res. Lett.* **2** 561

Nonlinear absorption, nonlinear scattering, and optical limiting properties of carbon nanotube/molybdenum diselenide organic glass

Sun Yue¹⁾²⁾ Qu Bin³⁾ Quan Bao-Gang^{2)†}

1) (*College of Science, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China*)

2) (*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

3) (*College of Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China*)

(Received 23 August 2018; revised manuscript received 29 September 2018)

Abstract

Because MoSe₂ has broadband saturable absorption, and higher nonlinear refractive index. Compared with MoS₂, thin-layered MoSe₂ possesses very attractive properties, including narrow bandgap, low optical absorption coefficient, and large spin-splitting energy at the top of the valence band. The narrow bandgap and low optical absorption coefficient could make MoSe₂ more applicable than MoS₂. And the tunable excitation photoelectric effect has great potential applications in the fields of photoluminescence, phototransistor, solar cells, nonlinear optics and other aspects. However, pure MoSe₂ has high photogenerated recombination rate, thus limiting its applications in some optical fields. By designing nanocomposites of MoSe₂, the photogenerated recombination rate of these materials can be reduced and their application field can be broadened. In this work, MoSe₂ nanocomposites are prepared by simple methods. The two-dimensional layered MoSe₂ nanosheets are combined with nanorods. By integrating the surface effect, small size effect and interfacial effect of CNT, the optical nonlinearity and optical limiting performance of MoSe₂ composites are improved. The CNT/MoSe₂ composite nanomaterials are first synthesized based on narrower band gap and lower light absorption coefficient of MoS₂ than those of MoSe₂ by growing MoSe₂ nanoparticles on the surface of CNT through a solvothermal method, and then is dispersed in methyl methacrylate (MMA) to prepare an organic glass by a casting method, and the MMA is polymerized into poly (methyl methacrylate) (PMMA). The nonlinear absorption (NLA), nonlinear scattering (NLS) and optical limiting (OL) properties of the CNT/MoSe₂/PMMA organic glass are studied by the modified Z-scan technique for the first time. The CNT/MoSe₂/PMMA organic glass exhibits the saturable absorption (SA) and a changeover from SA to reverse saturable absorption by adjusting input energy. The experimental results show that the CNT/MoSe₂/PMMA plexiglass exhibits better anti-saturation absorption and higher optical limiting properties than MoSe₂/PMMA and CNT/PMMA plexiglass. Besides, the NLA and OL properties of the CNT/MoSe₂/PMMA organic glass are enhanced compared with CNT/PMMA and MoSe₂/PMMA organic glasses, which can be attributed to the existence of the C=C double bonds in CNTs, the layered structure of MoSe₂ nanosheets, and the interfacial charge transfer between CNTs and MoSe₂. And the results demonstrate that the CNT/MoSe₂/PMMA organic glass is very promising for optical devices such as optical limiters and mode-locked/Q-switched lasers.

Keywords: MoSe₂ nanosheets, composite nanomaterials, optical nonlinearity

PACS: 62.23.Kn, 42.70.-a

DOI: 10.7498/aps.67.20181583

† Corresponding author. E-mail: quanbaogang@aphy.iphy.ac.cn