

## 新型二维材料碳化钛纳米片光限幅特性研究

李健淋, 闫理贺\*, 司金海, 侯 洵

(西安交通大学 电子与信息工程学院 陕西省信息光子技术重点实验室, 陕西 西安 710049)

**摘要:** 作为一类新型二维纳米材料, 金属碳/氮化物纳米片(MXene)具有高的比表面积和电导率, 以及组分、层数与厚度灵活可控的优点, 在储能、催化、传感和光学等领域具有潜在应用价值。研究了一种 MXene 材料碳化钛( $Ti_3C_2T_x$ )纳米片分散液的非线性光学效应及其响应机制。发现  $Ti_3C_2T_x$  纳米片分散液在 532、1 064 nm 纳秒脉冲激光作用下表现出优异的光限幅性能, 其限幅阈值分别为  $0.14 J/cm^2$  和  $0.12 J/cm^2$ ; 通过测量非线性散射光强度随入射光功率密度的依赖关系, 发现该材料光限幅响应机制主要起源于非线性光学散射效应。与传统的光限幅材料  $C_{60}$  比较, 该材料具有光限幅阈值低、响应波长范围宽等优点。

**关键词:** 光限幅; 碳化钛纳米片; 非线性散射

**中图分类号:** O437 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201948.1103002

## Study on optical limiting properties of new two-dimensional titanium carbide nanosheets

Li Jianlin, Yan Lihe\*, Si Jinhai, Hou Xun

(Shaanxi Key Lab of Information Photonic Technique, School of of Electronic and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** As a new type of two-dimensional nanomaterial, metal carbide/nitride nanosheets (MXene) exhibits high specific surface area and electrical conductivity, and the composition, layers and thickness of that were flexibly controllable. Mxene materials have great potential applications in energy storage, catalysis, sensing and optics. The nonlinear optical effect and response mechanism of one kind of MXene material, namely  $Ti_3C_2T_x$  nanosheets dispersion liquid were studied. It was found that the  $Ti_3C_2T_x$  nanosheets dispersion liquid exhibited excellent optical limiting properties for nanosecond pulse laser with 532 nm and 1 064 nm wavelength, and the limiting thresholds were estimated to be  $0.14 J/cm^2$  and  $0.12 J/cm^2$ , respectively. By measuring the dependence of nonlinear optical scattering signals on incident light power density, it was found that the optical limiting response of the material mainly originated from the nonlinear scattering effect. Compared with the traditional optical limiting material of  $C_{60}$ , the material has the advantages of low optical limiting threshold and wide response wavelength range.

**Key words:** optical limiting; titanium carbide nanosheets; nonlinear scattering

收稿日期: 2019-07-11; 修订日期: 2019-08-21

基金项目: 国家自然科学基金(11674260); 陕西省重点研发计划项目(2017ZDXM-GY-120)

作者简介: 李健淋(1994-), 男, 硕士生, 主要从事材料光学非线性方面的研究。Email: yifeng7777@qq.com

通讯作者: 闫理贺(1986-), 男, 副教授, 博士生导师, 主要从事超快非线性光学材料与器件方面的研究。Email: liheyang@mail.xjtu.edu.cn

## 0 引言

随着激光技术在生产、生活、科研及军事领域中的广泛应用,激光限幅防护器件的重要性正日益凸显<sup>[1-2]</sup>。光限幅器件在低光强入射下具有较高的线性透过率,而在高光强下透过率急剧降低,从而保护操作人员和光电探测器件免受激光损伤<sup>[3-4]</sup>。理想的光限幅材料要求具有较低的光限幅阈值和宽的光谱适用范围,而传统的光限幅材料往往无法同时满足要求。例如,C<sub>60</sub>材料在强光入射的情况下容易发生非线性吸收效应,实现具有较低阈值的光限幅输出,但由于非线性吸收主要集中在某一特定波段,因此很难实现宽带限幅的效果<sup>[5]</sup>;炭黑悬浮液(CBS)<sup>[6-7]</sup>和碳纳米管(CNTs)<sup>[8-9]</sup>可以通过非线性散射效应在宽带波长范围内衰减强激光,但其限幅阈值过高,因此同样很难在实际中应用。

在过去的几年中,二维金属碳/氮化物材料(MXene)是纳米材料家族的新成员,已逐渐引起国内外学者的关注<sup>[10-11]</sup>。MXene的化学式为M<sub>n+1</sub>X<sub>n</sub>T<sub>x</sub>(n=1~3),其中M是过渡金属(Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo等),X是碳或氮,T<sub>x</sub>表示表面官能团(例如-OH, -O, -F等)<sup>[12]</sup>。在MXene的典型结构中,n+1层M覆盖n层X形成[MX]<sub>n</sub>M。MXene的常见制备方法是通过酸蚀刻或高温蚀刻将过渡金属与碳(氮)原子层间的金属层去除,形成MXene结构<sup>[13]</sup>。这些材料在许多领域都表现出了卓越的性能,如电化学电容器<sup>[14]</sup>、电磁干扰屏蔽<sup>[15]</sup>、化学催化剂<sup>[16]</sup>、光热疗法<sup>[17]</sup>等。然而,MXene材料的非线性光学效应,尤其是光限幅特性仍待深入研究。

文中研究了一种新型MXene材料碳化钛(Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>)纳米片分散液的光限幅效应及其响应机制。利用纳秒激光Z扫描技术测量了Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>纳米片分散液的非线性响应,发现其在532 nm和1 064 nm表现出优异的光限幅性能。通过测量分散液的非线性散射效应,发现该材料的光限幅效应主要起源于非线性散射。与传统的光限幅材料C<sub>60</sub>比较,Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>纳米片具有光限幅阈值低、响应波长范围宽等优点,是继石墨烯和黑磷等材料之后的又一种新型二维纳

米光限幅材料。

## 1 样品的制备、表征与光限幅实验

文中研究了一种新型二维纳米材料Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>的光限幅特性。所使用Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>纳米片为多层结构,厚度为100~200 nm,平均片径约为1 μm。将50 mg多层Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>纳米片分散于20 mL的去离子水,并在冰浴中超声处理2 h,最终可获得均匀稳定的分散液。将制备好的分散液置于2 mm厚的石英比色皿中进行纳秒激光Z扫描测量。作为比较,该实验同时制备了C<sub>60</sub>甲苯溶液,通过调整溶剂的比例,使Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>纳米片分散液和C<sub>60</sub>甲苯溶液的线性透过率均为65%。

实验中首先采用透射电子显微镜(TEM)对Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>纳米片的形貌进行表征,所选用仪器为日本电子株式会社生产的JEM-F200透射电子显微镜,通过高分辨电子显微成像可观测材料的晶格结构。采用日本岛津X射线衍射仪(XRD-7000)对纳米片晶体结构进行分析。

利用纳秒激光Z扫描技术研究材料的光限幅特性及其响应机制。该实验中采用的纳秒Nd:YAG激光器由Continuum公司生产,可输出脉宽10 ns,重复频率10 Hz,波长1 064 nm的纳秒激光脉冲,通过倍频后可获得532 nm的激光脉冲。输出的激光脉冲分别经过20 cm焦距的透镜聚焦,并使用能量计监测透过样品后激光脉冲的透过率。待测样品置于沿激光传播方向移动的平移台上,通过改变样品与激光焦点之间的距离,可获得不同能量密度下待测样品的非线性透过率。此外,为探明材料的非线性响应机制,在与激光传播方向夹角30°位置处放置光电二极管,用于测量非线性散射光强度随入射到样品处能量密度的依赖关系。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 碳化钛的形貌与结构

实验中首先采用TEM观测了Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>纳米片的形貌。如图1所示,Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>纳米片主要以多层、片状结构出现,呈现出典型的二维纳米材料结构。图1中插图给出了Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>纳米片的高分辨TEM图像;从该

图中可以看出,纳米片具有明显的晶体结构,测得其晶面间距为 0.25 nm,与  $Ti_3C_2T_x$  的(011)晶面间距基本一致<sup>[18]</sup>。

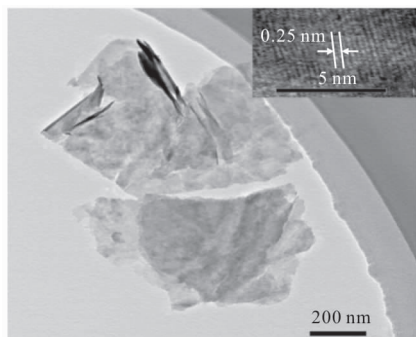


图 1  $Ti_3C_2T_x$  纳米片的 TEM 形貌图,插图为高分辨 TEM 图像

Fig.1 TEM topography images of  $Ti_3C_2T_x$  nanosheets, illustrated as high resolution TEM images

图 2 给出了  $Ti_3C_2T_x$  样品的 XRD 图谱。从该图中可以看出样品在  $9.1^\circ$ 、 $18.4^\circ$ 、 $34.3^\circ$ 、 $36.0^\circ$ 、 $41.8^\circ$ 、 $60.7^\circ$ 处观测到较强的衍射峰,分别对应了的  $Ti_3C_2T_x$  的(002)、(004)、(101)、(103)、(105)、(110)晶面<sup>[19]</sup>。由于该实验中采用的  $Ti_3C_2T_x$  由  $Ti_3AlC_2$  蚀刻剥离制成,一般  $Ti_3C_2T_x$  材料的 XRD 图谱中除上述晶面外,在  $2\theta=39.1^\circ$ 处还具有强烈的特征衍射峰,对应  $Ti_3AlC_2$  材料的 (104) 晶面。该峰的消失,表明  $Ti_3AlC_2$  中的 Al 层已被刻蚀掉,形成  $Ti_3C_2T_x$  结构。

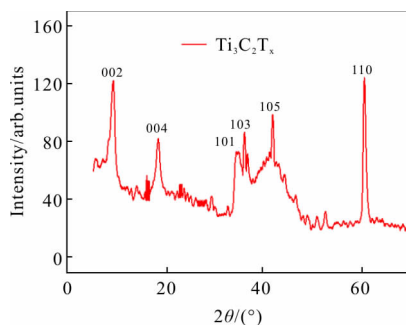


图 2  $Ti_3C_2T_x$  纳米片的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of  $Ti_3C_2T_x$  nanosheets

## 2.2 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片分散液光限幅性能与机制

该实验中采用纳秒激光 Z 扫描技术研究了  $Ti_3C_2T_x$  纳米片的光限幅性能。图 3 中黑色曲线给出了  $Ti_3C_2T_x$  纳米片分散液的 Z 扫描曲线。其中所使用激光中心波长为 532 nm,入射能量为 120  $\mu J$ 。从图中可以看出,随着样品靠近激光焦点位置,其透过率

逐渐降低;在焦点处( $Z=0$ ), $Ti_3C_2T_x$  纳米片分散液的非线性透过率下降至其线性透过率的 40%以下,表明该样品具有非常强的光限幅性能。作为参考,同时测量了传统光限幅材料  $C_{60}$  甲苯溶液的光限幅曲线,结果如图中红色曲线所示。与  $C_{60}$  甲苯溶液相比, $Ti_3C_2T_x$  纳米片分散液 Z 扫描曲线的开口略大,表明  $Ti_3C_2T_x$  纳米片分散液的光限幅特性略强于  $C_{60}$  甲苯溶液。

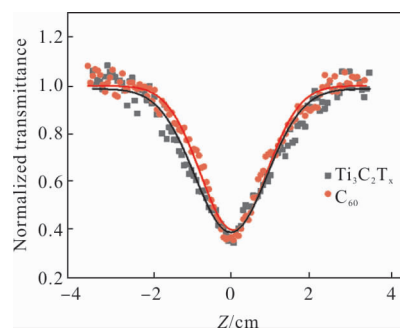


图 3  $Ti_3C_2T_x$  和  $C_{60}$  的 Z 扫描曲线(波长 532 nm,入射能量为 120  $\mu J$ )

Fig.3 Z-Scan curve of  $Ti_3C_2T_x$  and  $C_{60}$ (wavelength 532 nm, input energy 120  $\mu J$ )

图 4 给出了  $Ti_3C_2T_x$  纳米片分散液和  $C_{60}$  甲苯溶液对 532 nm 纳秒激光的透过率随入射光能量密度的依赖关系。随着入射光能量密度的增大, $Ti_3C_2T_x$  纳米片分散液的透过率逐渐降低,测得  $Ti_3C_2T_x$  纳米片分散液的光限幅阈值(当透过率降到线性透过率 50%时的入射光能量密度)约为 0.14  $J/cm^2$ ,与文献中报道的石墨烯材料的光限幅阈值接近<sup>[20]</sup>。为探明材料的光限幅机制,进一步测量了  $Ti_3C_2T_x$  纳米片分散液和  $C_{60}$  甲苯溶液中非线性散射光强度对入射光能量密度的依赖关系。由于  $C_{60}$  材料对 532 nm 激光具有较强的反饱和吸收特性,因此该实验中测得  $C_{60}$  溶液的非线性散射信号非常微弱(如图中红色空心圆圈所示),光限幅效应主要起源于材料的非线性吸收。与之不同,随着入射光功率的增加, $Ti_3C_2T_x$  纳米片分散液中的非线性散射信号逐渐增强(如图中黑色空心方块所示),并且该材料透过率的降低和散射信号的增强几乎同步发生,表明  $Ti_3C_2T_x$  纳米片分散液的光限幅效应的主要是起源于非线性散射效应。非线性散射效应的产生主要是由于入射光照射后

Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 纳米片吸收光能并产生热量，由于 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 纳米片具有较大的比表面积，可将热量迅速传递给周围溶剂并产生微气泡；当气泡尺寸扩张到与入射光波长相当时，可将入射光散射致使透过率迅速降低<sup>[21]</sup>。

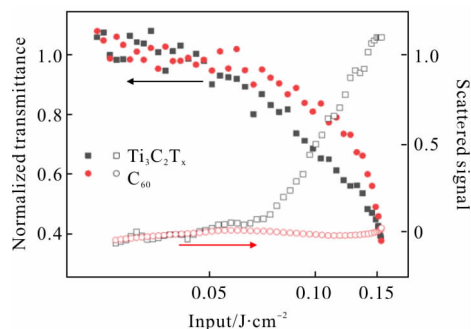


图 4 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 和 C<sub>60</sub> 的光限幅和散射曲线(波长 532 nm, 入射能量为 120 μJ)

Fig.4 Optical limiting and scattering curve of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> and C<sub>60</sub> (wavelength 532 nm, input energy 120 μJ)

为进一步研究 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 纳米片的宽带光限幅效应，测量该材料对 1 064 nm 纳秒激光的光限幅响应。图 5 中黑色和红色曲线分别给出了 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 纳米片分散液和 C<sub>60</sub> 甲苯溶液在 1 064 nm 纳秒激光作用下的 Z 扫描曲线。分析图 5 可知，Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 纳米片分散液在波长为 1 064 nm 下依然具备良好的非线性光限幅特性，其限幅阈值为 0.12 J/cm<sup>2</sup>；由于 C<sub>60</sub> 溶液无法对 1 064 nm 激光产生反饱和和吸收，因此未能表现出光限幅特性。与 C<sub>60</sub> 溶液相比，Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 具有宽带限幅效应，光限幅响应波长范围更宽。

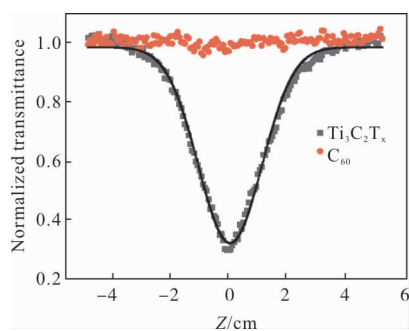


图 5 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 和 C<sub>60</sub> 的 Z 扫描曲线(波长 1 064 nm, 入射能量为 120 μJ)

Fig.5 Z-scan curve of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> and C<sub>60</sub>(wavelength 1 064 nm, input energy 120 μJ)

### 3 结论

文中介绍了一种新型 MXene 材料碳化钛(Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>) 纳米片，通过 TEM 观测到 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 纳米片主要呈现多层、片状的晶体结构，其中 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 纳米片(011)晶面间距约为 0.25 nm。通过 XRD 图谱验证分析了 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 纳米片的晶体结构。利用纳秒激光 Z 扫描技术研究 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 纳米片分散液的非线性响应，研究结果表明随着入射光能量密度的增大，Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 纳米片分散液的透过率逐渐降低，其在 532 nm 和 1 064 nm 均表现出优异的光限幅性能且限幅阈值分别为 0.14 J/cm<sup>2</sup> 和 0.12 J/cm<sup>2</sup>，说明 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 纳米片具有光限幅阈值低、响应波长范围宽等优点。为探明材料的光限幅响应机制，进一步测量了 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 纳米片分散液中非线性散射光强度对入射光能量密度的依赖关系，研究结果表明随着入射光功率的增加，Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 纳米片分散液中的非线性散射信号逐渐增强，并且该材料透过率的降低和散射信号的增强几乎同步发生，表明 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 纳米片分散液的光限幅效应的主要是起源于非线性散射效应。

### 参考文献：

- [1] Chen Yu, Bai Ting, Dong Ningning, et al. Graphene and its derivatives for laser protection [J]. *Progress in Materials Science*, 2016, 84(12): 118-157.
- [2] Xiao Zhengguo, Shi Yufang, Sun Ru, et al. Ultrafast broadband optical limiting in simple pyrene-based molecules with high transmittance from visible to infrared regions [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(21): 4647-4653.
- [3] Dong Ningning, Li Yuanxin, Feng Yanyan, et al. Optical limiting and theoretical modelling of layered transition metal dichalcogenide nanosheets [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 14646.
- [4] Zhang Yuxuan, Gai Shasha, Wang Zhonghui, et al. Poly(arylene ether)s with aromatic azo-coupled cobalt phthalocyanines in the side chain: synthesis, characterization and nonlinear optical and optical limiting properties [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(16): 9253-9259.
- [5] Hollins R C. Materials for optical limiters [J]. *Current*

- Opinion in Solid State and Materials Science*, 1999, 4 (2): 189–196.
- [6] Mansour K, Soileau M J, Van Stryland E W. Nonlinear optical properties of carbon-black suspensions (ink) [J]. *JOSA B*, 1992, 9(7): 1100–1109.
- [7] Nashold K M, Walter D P. Investigations of optical limiting mechanisms in carbon particle suspensions and fullerene solutions[J]. *JOSA B*, 1995, 12(7): 1228–1237.
- [8] Chen P, Wu X, Sun X, et al. Electronic structure and optical limiting behavior of carbon nanotubes [J]. *Physical Review Letters*, 1999, 82(12): 2548–2551.
- [9] Riggs J E, Walker D B, Carroll D L, et al. Optical limiting properties of suspended and solubilized carbon nanotubes [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(30): 7071–7076.
- [10] Naguib M, Kurtoglu M, Presser V, et al. Two – dimensional nanocrystals produced by exfoliation of  $Ti_3AlC_2$  [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(37): 4248–4253.
- [11] Naguib M, Mashtalir O, Carle J, et al. Two–dimensional transition metal carbides [J]. *Acs Nano*, 2012, 6 (2): 1322–1331.
- [12] Anasori B, Lukatskaya M R, Gogotsi Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage [J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2(2): 16098.
- [13] Gogotsi Y. Chemical vapour deposition: transition metal carbides go 2D [J]. *Nature Materials*, 2015, 14 (11): 1079–1080.
- [14] Zhu Minshen, Huang Yang, Deng Qihuang, et al. Highly flexible, freestanding supercapacitor electrode with enhanced performance obtained by hybridizing polypyrrole chains with mxene [J]. *Advanced Energy Materials*, 2016,6(210): 1600969.
- [15] Shahzad F, Alhabeab M, Hatter C B, et al. Electro – magnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes) [J]. *Science*, 2016, 353(6304): 1137–1140.
- [16] Xie Xiaohong, Xue Yun, Li Li, et al. Surface Al leached  $Ti_3AlC_2$  as a substitute for carbon for use as a catalyst support in a harsh corrosive electrochemical system [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(19):11035–11040.
- [17] Xuan Jinnan, Wang Zhiqiang, Chen Yuyan, et al. Organic–base–driven intercalation and delamination for the production of functionalized titanium carbide nanosheets with superior photothermal therapeutic performance [J]. *Angewandte Chemie*, 2016, 128(47): 14789–14794.
- [18] Liu J, Liu Y, Xu D, et al. Hierarchical nanoroll like  $MoS_2/Ti_3C_2T_x$  hybrid with high electrocatalytic hydrogen evolution activity [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 241: 89–94.
- [19] Tong Y, He M, Zhou Y, et al. Hybridizing polypyrrole chains with laminated and two –dimensional  $Ti_3C_2T_x$  toward high –performance electromagnetic wave absorption [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 434: 283–293.
- [20] Xiong Yaobing, Yan Lihe, Si Jinhai, et al. Cascaded optical limiter with low activating and high damage thresholds using single –layer graphene and single – walled carbon nanotubes [J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 115(8): 083111.
- [21] Wang Jun, Hernandez Y, Lotya M, et al. Broadband nonlinear optical response of graphene dispersions [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(23): 2430–2435.