

电子辐照制备二维锑烯光限幅材料

张磊, 武昊然, 董涛涛, 张则琪, 王强, 张浩力

(兰州大学 化学化工学院 功能有机分子化学国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 块状材料锑粒通过液相剥离成功制备了锑烯纳米片。采用扫描电镜、紫外-可见吸收光谱和拉曼光谱对所制锑烯进行了表征, 制备的锑烯纳米片展现出从紫外区到可见光区的宽谱吸收, 并且展现出锑的拉曼特征峰, 微观结构上展示出二维纳米片状的独特结构。利用 Z-扫描技术对所制样品的三阶非线性光学性质测试发现, 在脉冲宽度为 4 ns、波长为 532 nm 的激光光源激发下, 锑烯展示出饱和吸收的性质, 其非线性吸收系数 β 为 -7.86×10^{-11} m/W。通过对样品进行电子辐照, 成功获取了具有光限幅性质的二维锑烯。辐照后的锑烯展示出反饱和吸收的性质, 非线性吸收系数 β 为 8.69×10^{-11} m/W。

关键词: 锑烯; 电子辐照; 光限幅

中图分类号: O437 文献标志码: A DOI: 10.3788/IRLA201948.1103004

Optical limiting two-dimensional antimonene via electron irradiation

Zhang Lei, Wu Hao-Ran, Dong Tao-Tao, Zhang Ze-Qi, Wang Qiang, Zhang Hao-Li

(State Key Laboratory of Applied Organic Chemistry (SKLAOC), College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Antimonene was prepared through liquid phase exfoliation of bulk materials. The as-prepared sample was characterized by scanning electron microscope (SEM), ultraviolet-visible (UV-vis) absorption spectroscopy, and Raman scattering spectroscopy in details. Broad absorption from ultraviolet to visible region was observed in the UV-vis absorption spectra. Two typical peaks assigned to Sb were detected in Raman spectra. A flat typical structure corresponding to two-dimensional materials was observed in microscopic characterization. Then Z-scan technique was utilized to test the third-order nonlinear optical properties of the sample. The as-prepared antimonene exhibited saturation absorption when excited by a laser source with pulse width of 4 ns and wavelength of 532 nm. The nonlinear absorption coefficient was -7.86×10^{-11} m/W. Upon electron irradiation, antimonene was successfully transformed into optical limiting materials, which exhibited reverse saturable absorption with a nonlinear absorption coefficient of 8.69×10^{-11} m/W.

Key words: antimonene; electron irradiation; optical limiting

收稿日期: 2019-07-06; 修订日期: 2019-08-05

基金项目: 国家自然科学基金(51733004, 51525303, 21673106); 空间环境材料行为与评价技术国家重点实验室开放基金(ZZYY-KFJJ-LXTZ03)

作者简介: 张磊(1993-), 男, 博士生, 主要从事二维材料的非线性光学性质的研究。Email: zhangl15@lzu.edu.cn

导师简介: 王强(1977-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事超快光谱和非线性光学材料的研究。Email: qiangwang@lzu.edu.cn

张浩力(1972-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事有机半导体材料的光电性质的研究。Email: haoli.zhang@lzu.edu.cn

0 引言

最近,第五主族(VA)元素,包括磷(P)、砷(As)、锑(Sb)、铋(Bi)等因其独特的二维结构,引起了科学家们广泛的兴趣。作为继石墨烯之后,由单一元素构成的二维材料家族新成员,它们表现出的合适的带隙(0.3~2.0 eV)、高的迁移率和开关比、以及优异的饱和吸收等物理化学性质使得它们成为下一代光电应用中的有力候选者^[1]。作为最早发现的VA族二维材料,黑磷烯已经被成功地应用在场效应晶体管、气体传感器、光热治疗和激光锁模中。然而由于其sp³杂化轨道的一对孤对电子的存在,使得黑磷被剥离为二维纳米片时,在空气中稳定性极差,非常快就被氧化。同时其优异的光电性质也被破坏,严重限制了黑磷的进一步应用^[2]。科学家们的目光开始转向其他的VA族二维材料,包括砷、锑、铋等。在这些新型二维材料中,锑烯,相比于黑磷烯在空气展示出优异的稳定性,为其在进一步的应用奠定了坚实的基础^[3]。目前,锑烯已经可以通过分子束外延生长、液相合成、溶剂剥离等诸多方法进行制备。然而作为新兴材料,其光电性质的报道较少^[4]。

三阶非线性光学,作为非线性光学的重要分支,在全光器件和激光防护方面展现出巨大的优势和广阔的应用前景。利用二维材料控制激光脉冲的形状和强度是光学研究的前沿和热点。通过改变二维材料的尺寸、组成和表面修饰基团等,对其非线性光学性质进行调控又为许多先进光学技术的实际应用开辟了新的领域和巨大的机会。自2004年英国曼彻斯特大学Geim和Novoselov利用透明胶带成功制备出了石墨烯后,围绕以石墨烯为代表的二维材料的光电性质研究获得了广泛的关注^[5]。研究发现:石墨烯具有超宽带饱和吸收、超宽带反饱和吸收、超快时间响应和低饱和吸收光强度等优异性能^[6]。随后,其他二维材料的非线性光学性质也得到大家的关注:中国科学院上海光学精密机械研究所王俊课题组在2012年报道了100 fs脉冲的800 nm激光照射下,MoS₂溶液显示出优于石墨烯的饱和吸收性质^[7];深圳大学张晗教授课题组在2015年成功实现了基于黑磷饱和吸收性质的锁模应用^[8];华东理工大学陈彧教

授课题组在2019年对黑磷表面进行共价修饰酞菁分子研究,有效提高了黑磷的反饱和吸收性质^[9];2018年,笔者所在课题组报道了基于铋烯饱和吸收性质的锁模应用^[10];山东理工大学付圣贵教授课题组2019年报道了基于锑烯饱和吸收的锁模应用^[11];就目前而言,锑烯的非线性光学性质研究较少,研究热点主要围绕其饱和吸收性质展开,关于其反饱和吸收性质研究的报道较少,对锑烯进行化学或者物理改性调节其反饱和吸收性质的手段有待发展。基于此,笔者在这里展示了利用电子辐照作为改性手段,对锑烯进行辐照,通过对比辐照前后的测试结果发现,锑烯的三阶非线性光学性质从辐照前的饱和吸收变为了辐照后具有光限幅性能的反饱和吸收,展示出其在激光防护领域的巨大潜力。

1 实验

锑烯分散液的制备:锑烯分散液是用上海阿拉丁生化科技股份有限公司购买的锑粒进行研磨20 min,随后将研磨好的30 mg锑粉加入10 mL N-甲基-吡咯烷酮(NMP)中,然后将混合物转移到玻璃瓶内,进行超声分散约10 h。将超声分散好的锑烯悬浊液离心除去未完全剥离的块状锑(1000 r/min, 10 min),收集上清液。接着对收集的上清液7000 r/min离心10 min,弃去上清液,以除去量子点等小尺寸产物,收集离心管底部沉淀,加入NMP,超声10 min重新分散,即可得到锑烯的NMP分散液。

三阶非线性光学测试:Z-扫描实验中,激发光源采用的是Nd:YAG激光器(连续,模型Surelite SL-I-10),其发射频率为10 Hz、脉宽为4 ns的532 nm脉冲激光,脉冲能量为38.8 μJ。激光脉冲的空间和时间分布为近似高斯分布。激光束由光束分离镜分裂成两束,一束为检测光,另一束为参比光,分别对应两个热电探测器(RJ-735和RJ7620双通道功率计),实时探测两束激光的能量变化。样品置于2 mm厚度的石英比色皿内,样品竖直固定在样品台上,由电脑控制样品沿着光轴(Z方向)进行扫描,从而获得样品位置对应透过率的数据。本实验所用激光光束的束腰半径为20 μm,瑞利长度为2.36 mm。

电子辐照实验:电子辐照实验利用能量为1 MeV的电子对锑烯粉末进行辐照实验。辐照过程的总注

入量是 $3.5 \times 10^{15} \text{ e/cm}^2$, 电子注量率为 $1.8 \times 10^{11} \text{ e/(cm}^2 \cdot \text{s)}$, 样品仓真空度保持在 10^{-5} Pa , 实验在室温条件下进行。

2 结果与讨论

自 2015 年锑烯首次被报道以来, 因其优异的稳定性和高的载流子迁移率以及可调的带隙等独特的性能受到了广泛的关注。同时, 锑的较小的层间距 (0.216 nm) 也为其大量制备带来一定的困难。液相剥离作为大规模制备二维材料的常用手段, 以其便于操作、简单易行而经常被采用。在液相剥离中, 溶剂的选择对剥离效率以及最终的产物都有极大的影响。

在此, 笔者所在的课题组采用 N-甲基-吡咯烷酮 (NMP), 这一在剥离其他二维材料展示出良好效果的溶剂, 对锑粉进行超声剥离。当超声 10 h 后, 获得了稳定且高浓度的锑烯分散液 (见图 1)。该分散液在 48 h 静置后底部没有明显的沉淀, 表明经过超声剥离得到的锑烯在 NMP 中有很好的分散稳定性。在除去溶剂后, 将收集的锑烯粉末进行了射线辐照, 并对辐照前后的锑烯样品进行了扫描电子显微镜、紫外-可见吸收光谱、拉曼光谱等一系列的表征。

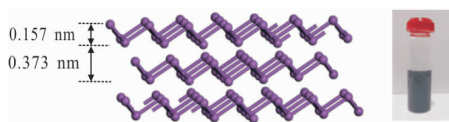


图 1 锑烯的结构示意图及锑烯的分散液照片
Fig.1 Schematic of antimonene structure and the photograph of antimonene dispersion fluid

锑作为一种金属元素, 在自然界中广泛存在。锑有 α 相和 β 相两种主要形式, 目前已被证实, 当被剥离为二维尺度时, β 相锑烯是可以稳定存在的。图 2(a) 展示了锑粉的扫描电镜照片, 图中台阶状的边缘提供了锑粉可以被剥离为二维结构的可能性。当被超声剥离为锑烯后, 片状的典型二维结构可以在图 2(b) 和图 2(c) 中被观察到。证明 NMP 液相超声可以实现对锑粉的有效剥离。

图 3 为锑烯和辐照后的锑烯在 NMP 中的归一化紫外-可见吸收光谱。液相剥离后的锑烯分散液呈现黑灰色, 表明其在可见光范围有比较宽的吸收带, 通过如图 3 所示的紫外-可见吸收光谱也可以看到

辐照前后的锑烯表现出从高能紫外区到低能的近红外区的宽范围的吸收。由于锑的带隙随着层数的变化, 可以从 $0 \sim 2.28 \text{ eV}$, 课题组获得的宽的吸收表明超声剥离的锑烯有着均匀的层数分布。

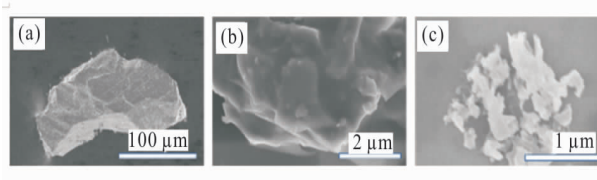


图 2 锑粉 (a)、锑烯 (b) 和辐照后的锑烯 (c) 的扫描电镜照片
Fig.2 SEM images of Sb bulk (a), Sb (b) and Sb-R (c)

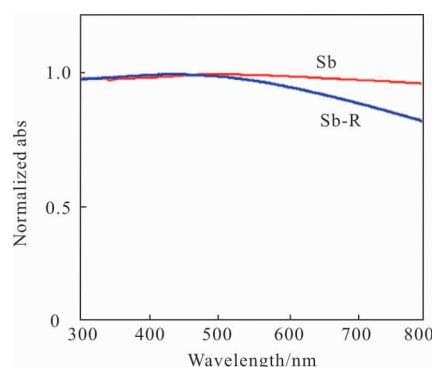


图 3 锑烯 (Sb, 红色) 和辐照后的锑烯 (Sb-R, 蓝色) 的紫外-可见光谱

Fig.3 UV-Vis spectra of Sb (red) and Sb-R (blue)

图 4 为锑粉、锑烯和辐照后锑烯的拉曼光谱。测试采用 633 nm 波长的激光进行数据采集。结果显示, 三个样品均检测到了属于锑的拉曼特征峰信号。其中, 110 cm^{-1} 处的信号峰归属于锑的面内振动 (E_g), 而 146 cm^{-1} 的信号归属为锑的层间振动 (A_{1g})。

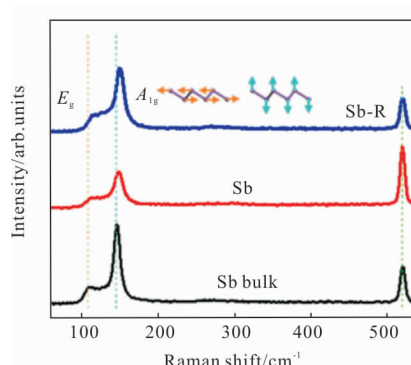


图 4 锑粉 (Sb bulk) 以及辐照前 (Sb) 和辐照后的锑烯 (Sb-R) 的拉曼光谱

Fig.4 Raman spectra of Sb bulk, Sb and Sb-R

同时,与锑粉的拉曼光谱相比,剥离后的锑烯都显示出了向高波数方向的轻微移动(4~5 cm^{-1}),这种拉曼峰位移的现象主要是由于锑纳米层间存在的范德华作用力导致的。当第二层的锑烯通过范德华力作用堆垛在第一层锑烯表面时,会阻碍第一层中锑原子的振动幅度,进而会降低其拉曼振动活性,因此这些锑原子对应的分子振动能级降低从而导致其对应的拉曼峰位红移。随着锑烯层数的增加,范德华力对其拉曼振动影响逐渐减弱,当锑烯层数增加到一定程度之后,其拉曼振动峰不再红移,与块体锑的拉曼峰保持一致,因此这种锑拉曼峰的红移现象也说明通过液相超声分散的方法成功将块状锑剥离为二维纳米片。

在成功利用 NMP 超声剥离获得锑烯以及电子辐照后的锑烯后,课题组利用 Z-扫描技术对辐照前后的锑烯的非线性光学性质进行了测试。所得测试结果如图 5 所示,在开孔 Z-扫描模式下,锑烯在焦点($Z=0 \text{ mm}$)处展现出波峰,随着入射激光的强度增大,材料的透过率也随之增大。在相近的线性吸收条件下,辐照后的锑烯则显示出截然不同的现象:随着入射激光强度增加,辐照后样品的透过率随之下降,展示出典型的反饱和吸收现象。通过进一步对数据进行模拟,拟合得到的两组样品的非线性吸收系数 β 为: $\beta_{\text{Sb}} = -7.86 \times 10^{-11} \text{ m/W}$; $\beta_{\text{Sb-R}} = 8.69 \times 10^{-11} \text{ m/W}$ 。

锑烯分散液展现出与其同主族的黑磷烯、铋烯类似的饱和吸收现象,基于课题组之前的工作积累,笔者推测这主要是由于剥离过程中对锑烯表面引入了不可避免的缺陷,使得其被光激发后,电子-空穴对的复合时间较长,电子弛豫无法回到基态。锑烯被激发后,分别产生大量的电子和空穴在材料的导带和价带位置填充,由于泡利不相容原理导致材料无法对光的进一步吸收,吸收达到饱和,导致基态漂白产生。

同时,考虑到激发光强度较大时,基态吸收截面大于激发态吸收截面,所以产生了饱和吸收的现象。辐照作用成功实现了锑烯改性,展现出反饱和和吸收性质。考虑到所用光源为纳秒激光脉冲,光限幅效应可能来源于材料的激发态吸收:射线的辐照实现了锑烯改性,导致激发态吸收截面远大于基态的吸收截面。

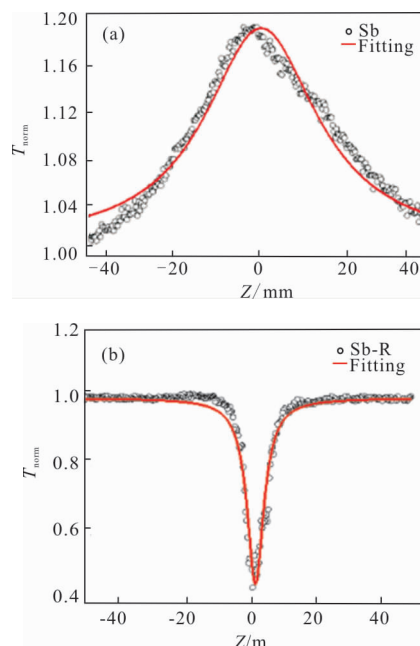


图 5 532 nm 纳秒激光激发的锑烯(Sb,(a))与辐照后的锑烯(Sb-R,(b))的开孔 Z 扫描实验结果

Fig.5 Open aperture Z-scan results of Sb((a)) and Sb-R((b)) at 532 nm nanosecond laser excitation

3 结论

报道了一种新型二维材料-锑烯的制备、表征及其非线性光学性质。利用 NMP 超声制备了锑烯纳米片的分散液,并通过扫描电镜、紫外-可见吸收光谱、拉曼光谱对所制得的样品进行表征,结果发现,锑粉通过液相剥离成功的制备出锑烯纳米片。利用 Z-扫描技术对锑烯纳米片的三阶非线性光学性质进行了测试,发现锑烯展示出饱和吸收的特性。通过利用电子辐照对锑烯进行改性,Z-扫描测试结果显示,辐照后的锑烯表现出反饱和和吸收性质,有望应用于激光防护材料。

参考文献:

- [1] Pumera M, Sofer Z. 2D monoelemental arsenene, antimonene, and bismuthene: beyond black phosphorus [J]. *Adv Mater*, 2017, 29(21): 1605299.
- [2] Miao J S, Zhang L, Wang C. Black phosphorus electronic and optoelectronic devices[J]. *2D Materials*, 2019, 6(3): 032003.
- [3] Ji J, Song X, Liu J, et al. Two-dimensional antimonene single crystals grown by van der Waals epitaxy [J]. *Nat*

- Commun*, 2016, 7: 13352.
- [4] Wang X, Song J, Qu J. Antimonene: From experimental preparation to practical application [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2019, 58(6): 1574–1584.
- [5] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666–669.
- [6] Liu Z, Zhang X, Yan X, et al. Nonlinear optical properties of graphene-based materials [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2012, 57(23): 2971–2982.
- [7] Wang K, Wang J, Fan J, et al. Ultrafast saturable absorption of two-dimensional MoS₂ nanosheets [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(10): 9260–9267.
- [8] Chen Y, Jiang G, Chen S, et al. Mechanically exfoliated black phosphorus as a new saturable absorber for both Q-switching and Mode-locking laser operation[J]. *Opt Express*, 2015, 23(10): 12823–12833.
- [9] Liu Z W, Gan F, Dong N N, et al. Fabrication and nonlinear optical characterization of fluorinated zinc phthalocyanine covalently modified black phosphorus/PMMA films using the nanosecond Z-scan technique[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(35): 10789–10794.
- [10] Yang Q Q, Liu R T, 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.
- [11] Liu G, Zhang F, Wu T, et al. Single- and dual-wavelength passively mode-locked erbium-doped fiber laser based on antimonene saturable absorber [J]. *IEEE Photonics Journal*, 2019, 11(3): 1–11.