

Al₂O₃/MoS₂/Graphene复合薄膜的非线性光学研究

孙 帝*, 单 文, 王文婷, 黄 璐, 孙文军#

哈尔滨师范大学, 物理与电子工程学院, 光电带隙材料教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨
Email: 878449668@qq.com, #swjgood0139@126.com

收稿日期: 2020年12月15日; 录用日期: 2021年1月12日; 发布日期: 2021年1月19日

摘 要

为研究石墨烯和二硫化钼复合材料的非线性光学特性, 采用磁控溅射法, 液相剥离法和真空抽滤法制备了Al₂O₃/MoS₂/Graphene纳米复合薄膜样品, 通过SEM和紫外可见分光光度计对材料的结构和形貌进行了表征。利用开孔Z扫描技术测试了不同条件下复合薄膜的非线性吸收特性, 并分析了其非线性吸收机制。测试结果表明, 在波长800 nm脉冲能量800 nJ的激光激发下和波长1030 nm脉冲能量800 nJ激光激发下, 复合薄膜样品均表现为饱和吸收特性, 且随着石墨烯和二硫化钼的复合, 薄膜的非线性吸收效应明显增强, 这说明了复合膜有着比单独石墨烯和二硫化钼薄膜更好的非线性响应。制备的Al₂O₃/MoS₂/Graphene纳米复合薄膜样品, 在超快光子学器件有良好的应用前景。

关键词

石墨烯/二硫化钼, 复合薄膜, 液相剥离, Z扫描技术, 非线性吸收

Nonlinear Optical Study of Al₂O₃/Graphene/MoS₂ Composite Films

Di Sun*, Wen Shan, Wenting Wang, Lu Huang, Wenjun Sun#

Key Laboratory of Photoelectric Band Gap Materials of Ministry of Education, School of Physics and Electronic Engineering, Harbin Normal University, Harbin Heilongjiang
Email: 878449668@qq.com, #swjgood0139@126.com

Received: Dec. 15th, 2020; accepted: Jan. 12th, 2021; published: Jan. 19th, 2021

*第一作者。

#通讯作者。

文章引用: 孙帝, 单文, 王文婷, 黄璐, 孙文军. Al₂O₃/MoS₂/Graphene 复合薄膜的非线性光学研究[J]. 应用物理, 2021, 11(1): 17-24. DOI: 10.12677/app.2021.111003

Abstract

In order to study the nonlinear optical properties of Graphene and molybdenum disulfide composite materials, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2/\text{Graphene}$ composite film samples were prepared by magnetron sputtering method, liquid phase stripping method and vacuum filtration method. The structure and morphology of the materials were characterized by SEM and UV-visible spectrophotometer. The nonlinear absorption characteristics of composite films under different conditions were tested by using the open-hole Z-scan technique, and the nonlinear absorption mechanism was analyzed. Test results show that the wavelength of 800 nm laser pulse energy 800 nJ inspired and wavelength of 1030 nm 800 nJ excitation laser pulse energy, composite film samples show the saturated absorption properties, and as graphene and molybdenum disulfide composite film markedly improved nonlinear absorption effect, it shows that the composite film has better than separate graphene and molybdenum disulfide thin film of nonlinear response. The $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2/\text{Graphene}$ composite film sample prepared has a good application prospect in ultra-fast photonics devices.

Keywords

Graphene/ MoS_2 , Composite Film, Liquid Phase Dissection, Z Scanning Technology, Nonlinear Absorption

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

最近几年,二维层状材料由于其独特的光学和电学性质而被研究者们广泛的研究,石墨烯在2004年的时候通过机械剥离的方法而被获得,其作为二维层状材料的鼻祖,在室温下载流子迁移率约为 $1.5 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$,此外,石墨烯在宽波段展示出非常优越的光吸收系数且吸收系数约为 $7 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ [1]-[6]。但是石墨烯的零带隙限制了其在光学开关器件中的应用。而另外的二维材料是二维层状硫化物。并且由于其在可见光区域的出色能带结构而引起了研究者的极大兴趣。二硫化钼是其中之一,块状材料的 MoS_2 的间接带隙为~1.29 eV,但是随着 MoS_2 由体材料变为单层时其带隙也由直接带隙转变为间接带隙,带隙宽度也增大到~1.9 eV [7]-[12]。并且 MoS_2 从多层变薄到少层的时候并不会会有层间扰动,进而导致出现在了块状材料 MoS_2 中不能观察到的特征吸收峰以及光致发光的大幅改善。Wang 等人在2013年的时候通过液相剥离法和真空抽滤法制备了 MoS_2 纳米片,并且通过飞秒 z 扫描技术证实了该纳米片具有饱和吸收特性[13]。Tao 等人在2014年研究了 MoS_2 在 PMMA 基体中的光限幅特性[14]。Zhang 等人在2015年研究了 MoS_2 从可见光到近红外光的可饱和吸收性能[15]。

在这项工作中,我们通过真空抽滤法和液相剥离法制备了 Graphene/ MoS_2 纳米复合薄膜,并将其转移到由磁控溅射法所制备的 Al_2O_3 薄膜上,并用线性吸收光谱,SEM 对其形貌和光学性质进行表征,此外,我们显示了不同的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2/\text{Graphene}$ 纳米复合薄膜与 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$ 纳米复合薄膜和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphene}$ 纳米复合薄膜相比在 800 nm 和 1030 nm 处均表现出显著的饱和吸收性质,这种增强可以归因于石墨烯与 MoS_2 之间的电子转移。

2. 样品的制备及表征

2.1. 样品的制备

利用液相剥离法和真空抽滤法制备出石墨烯纳米薄膜, 二硫化钼纳米薄膜和 Graphene/MoS₂ 纳米复合薄膜, 并用磁控溅射法制备出 Al₂O₃ 薄膜上, 图 1 为复合薄膜的结构示意图。

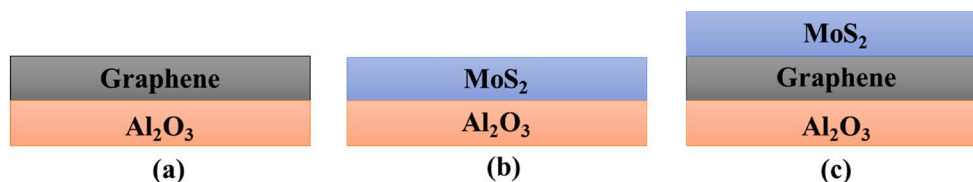


Figure 1. Structure diagram of composite film samples, in which, figures (a), (b) and (c) are Al₂O₃/Graphene film, Al₂O₃/MoS₂ film and Al₂O₃/MoS₂/Graphene film respectively

图 1. 复合薄膜样品结构图, 其中图(a), (b)和(c)分别为 Al₂O₃/Graphene 薄膜, Al₂O₃/MoS₂ 薄膜和 Al₂O₃/MoS₂/Graphene 薄膜

首先用磁控溅射法制备 Al₂O₃ 薄膜, 分别用无水乙醇和去离子水依次对石英玻璃衬底进行超声清洗 20 min, 待衬底室温自然风干后, 使用 JDZ045CB01 型磁控溅射与电阻炉联合系统, 在衬底上制备了 Al₂O₃ 薄膜, 溅射过程中的工作气体为高纯氩气(纯度 99.999%), 所用方式为射频磁控溅射, 溅射所选用的靶材为 Al₂O₃ 陶瓷靶(直径 60 mm, 纯度 99.99%), 溅射腔内的真空度为 6.9×10^4 Pa。在溅射过程中, 工作压力、射频溅射功率和温度分别达到 3.0 Pa、50 W 和 50℃。气体流速为 40。随后, 利用液相剥离法(LPE)制备石墨烯和少层的二硫化钼薄膜, 具体过程为先将称量出的石墨粉末和二硫化钼粉末分散于 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液中, 浓度均为 0.5 mg/ml, 石墨烯/二硫化钼以 1:1 的重量比同样分散在 NMP 溶液中, 接着用细胞粉碎机高功率超声处理 3~5 个小时, 然后将分散液静置沉降 24 小时, 随后采用离心机以 3000 转/分离心 30 分钟, 最后收集离心管中三分之一的上清液, 作为真空抽滤的实验样品。随后将所获得的上清液进行真空抽滤处理, 将所获得的上清液稀释过后真空抽滤沉积在孔径为 200 nm 的膜上, 最后将所获得的薄膜覆盖在通过磁控溅射法制备的 Al₂O₃ 薄膜上, 来形成 Al₂O₃/Graphene 纳米复合薄膜, Al₂O₃/MoS₂ 纳米复合薄膜和 Al₂O₃/MoS₂/Graphene 纳米复合薄膜。其中 Al₂O₃ 薄膜的作用是让薄膜能够更好的依附在衬底上。

2.2. 样品的表征

如图 2 所示, 图 2(a)、图 2(b)、图 2(c)分别代表石墨烯纳米薄膜, 二硫化钼纳米薄膜和 MoS₂/Graphene 纳米复合薄膜的 SEM 图像, 可见通过液相剥离, 成功的制备出来石墨烯和少层的二硫化钼, 图 2(c)可以

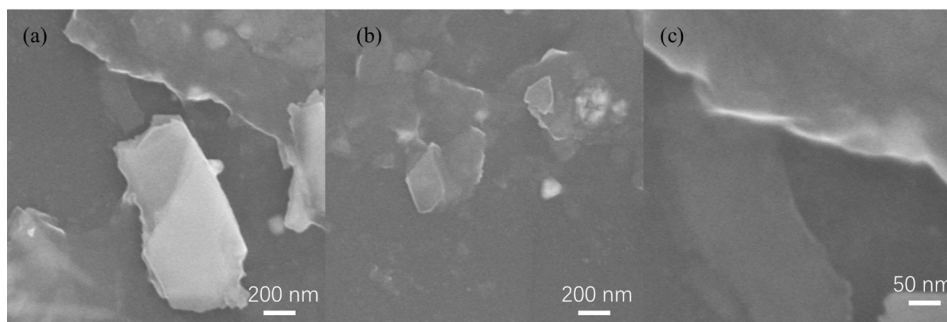


Figure 2. Sputtering power is (a) Graphene film (b) molybdenum disulfide film and (c) MoS₂/Graphene film SEM image
图 2. 溅射功率为(a) 石墨烯薄膜(b) 二硫化钼薄膜和(c) MoS₂/Graphene 薄膜 SEM 图像

见到二硫化钼纳米片覆盖在石墨烯纳米片上证实了石墨烯和二硫化钼制备的成功。图 3 为石墨烯/二硫化钼纳米复合薄膜的 EDS 能谱图，图中各元素为制备复合薄膜所用元素，可见制备的复合薄膜样品含有 Mo, C, S, O 和 Al 元素，这样再度证明了复合膜制备的成功。

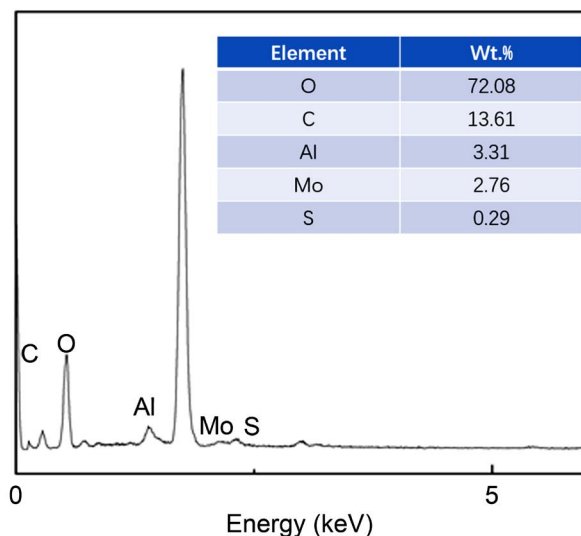


Figure 3. EDS spectrum of graphene/MoS₂ thin films

图 3. 石墨烯/二硫化钼薄膜的 EDS 能谱

随后通过用线性吸收光谱对纳米复合薄膜得性质进行了分析，线性吸收光谱如图 4 所示。

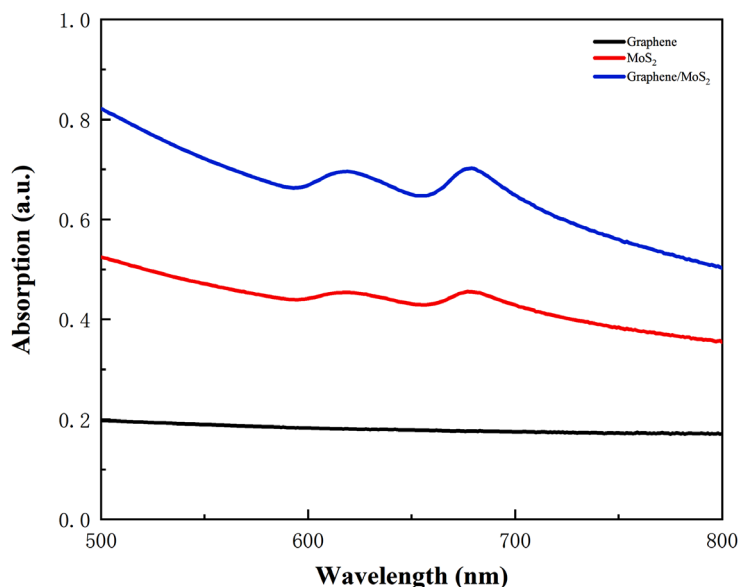


Figure 4. The absorption spectra of the three films, including the black line, red line and blue line, are Graphene nano film, molybdenum disulfide nano film and MoS₂/Graphene nano composite film

图 4. 三种薄膜的吸收光谱，其中黑线，红线和蓝线分别为石墨烯纳米薄膜，二硫化钼纳米薄膜和 MoS₂/Graphene 纳米复合薄膜

通过线性吸收光谱可以看到石墨烯纳米薄膜并没有明显得吸收峰，而二硫化钼有两个峰，这是由于其在布里渊 k 点有两个激子跃迁导致得。而 MoS₂/Graphene 纳米复合薄膜可以看到是高于石墨烯纳米薄

膜和二硫化钼纳米薄膜得，并且有两个明显的吸收峰，这证明复合膜被成功制备且其线性吸收是优越于石墨烯纳米薄膜和二硫化钼纳米薄膜得。

3. 复合薄膜的非线性光学特性

3.1. 测试方法-开孔 Z 扫描技术

利用 Z 扫描技术(Z-scanning technology)对样品的非线性光学性质进行了测试表征，实验装置原理如图 5 所示。当脉冲激光入射到分束器(BS)上后会分成两束，其中一束被探测器 D1 接收，用来作为参比光检测激光光束自身的抖动强度。另一束会被透镜(Lens)聚焦照射到复合薄膜样品上，通过探测器 D2 来检测样品的透射光强度。测试过程中激光传播方向为 Z 轴，样品会在透镜焦点处向前和向后移动，该方法称为 Z 扫描技术。利用该系统可得到 D2/D1 的值会与样品的位置变化呈函数关系，即样品的开孔 Z 扫描曲线，反映了样品的非线性吸收特性。对测试获得的数据进一步拟合处理，可以计算出材料的非线性吸收系数。

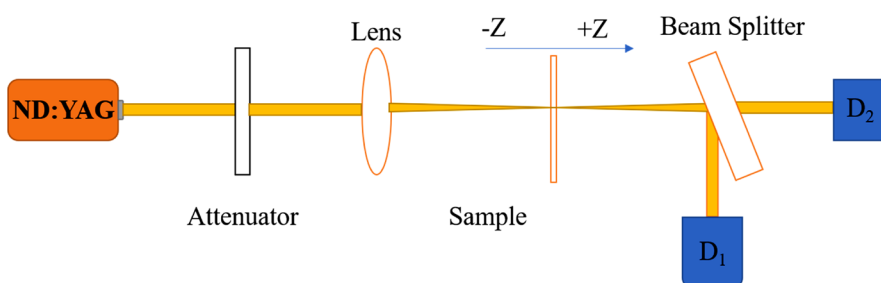


Figure 5. Schematic diagram of Z-Scan test apparatus
图 5. Z-scan 测试实验装置示意图

3.2. 复合薄膜的非线性吸收特性

利用上述 Z 扫描技术，采用可调控的 Nd:YAG 激光器作为光源，测量脉冲为 190 fs，重复频率为 137 Hz，激光的束腰半径为 33 μm ，激光波长达到 800 nm，激光能量达到 800 nJ，测试了复合薄膜样品的三阶非线性光学性质，并得到复合薄膜开孔 Z 扫描曲线如图 6 所示。

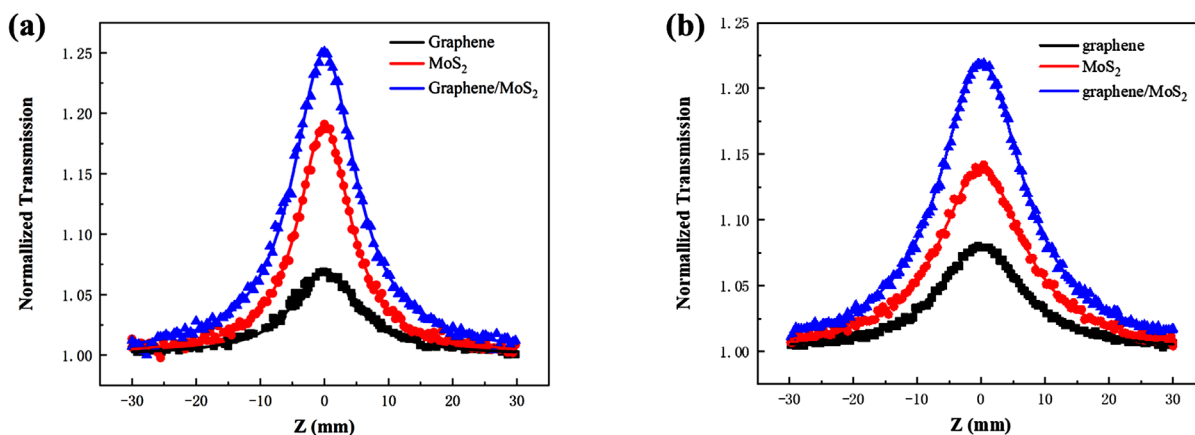


Figure 6. (a) Z-scan curves of the three films under the condition of 800 nm laser wavelength and 800 nJ pulse energy; (b) Z-scan curves of the three films with a laser wavelength of 1030 nm and a pulse energy of 800 nJ

图 6. (a) 激光波长为 800 nm，脉冲能量为 800 nJ 情况下三种薄膜的开孔 z 扫描曲线；(b) 激光波长为 1030 nm，脉冲能量为 800 nJ 情况下三种薄膜的开孔 z 扫描曲线

图 6 为三种复合膜在不同波段下的开孔 z 扫描测试，其中曲线为拟合曲线，石墨烯纳米薄膜，二硫化钼纳米薄膜和 Graphene/MoS₂ 纳米复合薄膜分别用黑色，红色和蓝色的线表示。通过图 6(a)我们可以看到三种材质的薄膜均呈现出饱和吸收(SA)的性质，Graphene/MoS₂ 纳米复合薄膜的开孔 z 扫描拟合曲线是高于石墨烯纳米薄膜和二硫化钼纳米薄膜的，这证明了石墨烯和二硫化钼的复合增强了纳米薄膜的非线性效应。为了证实这一观点，我们对纳米复合薄膜的数据进行了计算来获得三种不同材质的薄膜的非线性吸收系数，所获得的非线性吸收系数依次为 -1.788×10^{-9} m/W, -2.713×10^{-9} m/W 和 -3.477×10^{-9} m/W。通过数据可以看到 Graphene/MoS₂ 纳米复合薄膜的非线性吸收系数是增强的。随后将纳米薄膜进行了 1030 nm, 800 nJ 的开孔 z 扫描数据，如图 6(b)所示。所获得的开孔 z 扫描拟合曲线展示出三种纳米薄膜均呈现出饱和吸收的特性且 Graphene/MoS₂ 纳米复合薄膜的开孔 z 扫描拟合曲线是高于石墨烯纳米薄膜和二硫化钼纳米薄膜的，证实了复合膜的饱和吸收增强，我们随后也对复合膜的数据进行计算来获得其非线性吸收系数，在 800 nm, 1030 nJ 情况下所获得的石墨烯纳米薄膜，二硫化钼纳米薄膜和 Graphene/MoS₂ 纳米复合薄膜的非线性吸收系数依次为 -9.530×10^{-10} m/W, -1.789×10^{-9} m/W 和 -2.553×10^{-9} m/W。这一结果佐证了纳米复合薄膜的非线性吸收增强这一结论。所计算的数据见表 1。

Table 1. Nonlinear absorption coefficients of nanocomposite thin film samples

表 1. 纳米复合薄膜样品的非线性吸收系数

测试条件	样品名称	T%	β (m/W)
800 nm, 800 nJ	Graphene 薄膜	51	-1.788×10^{-9}
	MoS ₂ 薄膜	36	-2.713×10^{-9}
	Graphene/MoS ₂ 薄膜	27	-3.477×10^{-9}
1030 nm, 800 nJ	Graphene 薄膜	63	-9.530×10^{-10}
	MoS ₂ 薄膜	42	-1.789×10^{-9}
	Graphene/MoS ₂ 薄膜	29	-2.553×10^{-9}

纳米复合薄膜的非线性吸收现象可以归结为能带与能带之间的电子转移，其原理如图 7 所示。激光照射纳米复合薄膜样品时，会使石墨烯和硫化钼与激光相互作用，促使处在两者各自价带(VB)顶部的电子吸收激光光子能量向导带(CB)底部跃迁，并且两者间均可从各自的导带底部弛豫到价带的顶部。随着入射光增强，两者间价带上的电子减少，带间电子跃迁速度会比带间弛豫速度快，同时空穴充满了价带，

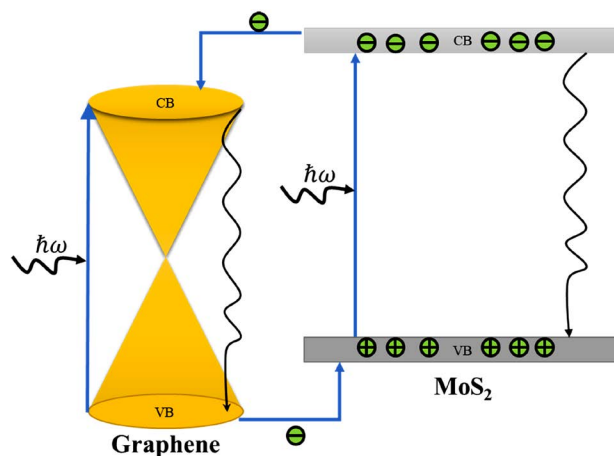


Figure 7. Schematic diagram of the sample energy level system

图 7. 样品能级系统示意图

此时基态吸收大于激发态吸收,产生饱和吸收(SA)行为。并且我们可以通过对纳米复合薄膜的线性吸收光谱来获得薄膜的光带隙为 1.83 eV,而 800 nm 处光子能量为 1.55 eV,电子需要吸收两个光子的能量从价带跃迁到导带,这说明复合膜是一个双光子吸收的机制。同理,在 1030 nm 处的光子能量为 1.20 eV,电子仍旧需要吸收两个光子的能量从价带跃迁到导带,这也说明是一个双光子吸收的机制。另一方面,石墨烯和二硫化钼两者之间存在着电子转移,具体的过程就是电子从石墨烯的价带转移到二硫化钼的价带上,电子从二硫化钼的导带转移到石墨烯的导带上,这会为两者各自的电子跃迁过程提供更多的电子,至此,基态吸收大于激发态吸收,导致 Graphene/MoS₂ 纳米复合薄膜与单独的石墨烯和二硫化钼膜相比有着更强的饱和吸收现象。进而增强了复合膜的非线性吸收特性。

4. 结论

研究了石墨烯纳米薄膜,二硫化钼纳米薄膜和 Graphene/MoS₂ 纳米复合薄膜的非线性吸收特性,在波长 800 nm 脉冲能量 800 nJ 的激光激发和波长 1030 nm 脉冲能量 800 nJ 的情况下所有纳米复合薄膜均表现为饱和吸收行为,且与单独的石墨烯纳米薄膜和二硫化钼纳米薄膜相比,Graphene/MoS₂ 纳米复合薄膜具有更强的非线性吸收特性。分析结果表明,激光照射会导致产生饱和吸收的原因是在激光的作用下,石墨烯和二硫化钼均可吸收光子能量来进行跃迁和弛豫,且基态吸收大于激发态吸收,因此产生了饱和吸收现象,而 Graphene/MoS₂ 纳米复合薄膜具有更强的非线性吸收特性的原因是石墨烯和二硫化钼两者间可以进行电子转移,来向彼此提供更多的电子,进一步的增强了基态吸收,因此增强了 Graphene/MoS₂ 纳米复合薄膜的非线性吸收效应。

基金项目

黑龙江省自然科学基金项目(No.LH2020F032)。

参考文献

- [1] Wang, J., *et al.* (2009) Broadband Nonlinear Optical Response of Graphene Dispersions. *Advanced Materials*, **21**, 2430-2435.
- [2] Nikolaenko, A.E., Papisimakis, N., Atmatzakis, E., *et al.* (2012) Nonlinear Graphene Metamaterial. *Applied Physics Letters*, **100**, 666. <https://doi.org/10.1063/1.4711044>
- [3] Castro Neto, A.H., *et al.* (2009) The Electronic Properties of Graphene. *Reviews of Modern Physics*, **81**, 109-162. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>
- [4] Nilsson, J., Neto, A.H.C., Guinea, F., *et al.* (2007) Electronic Properties of Bilayer and Multilayer Graphene. *Physical Review B Condensed Matter*, **78**, 1436-1446.
- [5] Subrahmanyam, K.S., Manna, A.K., Pati, S.K., *et al.* (2010) A Study of Graphene Decorated with Metal Nanoparticles. *Chemical Physics Letters*, **497**, 70-75. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.07.091>
- [6] Li, J. and Liu, C.Y. (2010) Ag/Graphene Heterostructures: Synthesis, Characterization and Optical Properties. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2010**, 1244-1248. <https://doi.org/10.1002/ejic.200901048>
- [7] Barwich, S., Coleman, J.N. and Mbius, M.E. (2015) Yielding and Flow of Highly Concentrated, Few-Layer Graphene Suspensions. *Soft Matter*, **11**, 3159-3164. <https://doi.org/10.1039/C4SM02855D>
- [8] Lee, H.S., Min, S.W., Chang, Y.G., *et al.* (2012) MoS₂ Nanosheet Phototransistors with Thickness-Modulated Optical Energy Gap. *Nano Letters*, **12**, 3695-3700. <https://doi.org/10.1021/nl301485q>
- [9] Mak, K.F., Lee, C., Hone, J., *et al.* (2010) Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor. *Physical Review Letters*, **105**, Article ID: 136805. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.136805>
- [10] Xu, X., Shi, Y., Liu, X., *et al.* (2018) Femtosecond Dynamics of Monolayer MoS₂-Ag Nanoparticles Hybrid Probed at 532 nm. *Chemical Physics Letters*, **692**, 208-213. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.12.047>
- [11] Nazneen, A., Khan, M.I., Naem, M.A., *et al.* (2020) Structural, Morphological, Optical, and Photocatalytic Properties of Ag-Doped MoS₂ Nanoparticles. *Journal of Molecular Structure*, **1220**, Article ID: 128735. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128735>

- [12] Oostindjer, M., *et al.* (2014) The Role of Red and Processed Meat in Colorectal Cancer Development: A Perspective. *Meat Science*, **97**, 583-596. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2014.02.011>
- [13] Wang, K., Wang, J., Fan, J., *et al.* (2013) Ultrafast Saturable Absorption of Two-Dimensional MoS₂ Nanosheets. *ACS Nano*, **7**, 9260-9267. <https://doi.org/10.1021/nn403886t>
- [14] Tao, L., Long, H., Zhou, B., *et al.* (2014) Preparation and Characterization of Few-Layer MoS₂ Nanosheets and Their Good Nonlinear Optical Responses in the PMMA Matrix. *Nanoscale*, **6**, 9713-9719. <https://doi.org/10.1039/C4NR02664K>
- [15] Zhang, S., Dong, N., Mcevoy, N., *et al.* (2015) Direct Observation of Degenerate Two-Photon Absorption and Its Saturation in WS₂ and MoS₂ Monolayer and Few-Layer Films. *ACS Nano*, **9**, 7142-7150. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b03480>