



## 基于硅凝胶玻璃掺杂 MoS<sub>2</sub>的非线性光学响应研究

王亭亭,唐劲超,陈小梅,胡立华,吴荣升  
(福州职业技术学院机电工程学院,福建 福州 350108)

**摘要:** 二硫化钼(MoS<sub>2</sub>)非线性光学特性的研究大多在液态基质中进行,但不容忽视的是,溶液测试环境与实际应用环境之间存在显著差异。相较之下,当将材料嵌入固态光学基质中时,不仅能有效地将其与外部环境隔离,还避免了潜在的聚集现象发生,同时还能显著增强其稳定性。采用溶胶-凝胶法,以正硅酸四乙酯(TEOS)、3-缩水甘油三甲氧基硅烷(GPTMS)和(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷(APTES)作为基体,将 MoS<sub>2</sub>引入二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)凝胶网络中,通过水解和缩聚反应制备了 MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>凝胶玻璃。通过场发射扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱、同步热分析仪和紫外可见光谱等,对 MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>凝胶玻璃的表面特征、结构、化学组成和线性光学性质进行研究。结果表明,通过先驱体的水解缩聚可将 MoS<sub>2</sub>成功引入到 SiO<sub>2</sub>凝胶玻璃中,所得凝胶玻璃具有良好的均匀性和高透明性。采用波长为 532 nm 的开孔 Z 扫描技术,研究了固体和液体介质中 MoS<sub>2</sub>的非线性光学特性。结果表明,MoS<sub>2</sub>发生了由液相中的饱和和吸收(SA)向固态基质中的完全反饱和和吸收(RSA)的转变,通过调节凝胶玻璃基质中 MoS<sub>2</sub>的浓度,可优化凝胶玻璃的非线性光学(NLO)和光限幅(OL)性能。研究 MoS<sub>2</sub>在固态三维宏观结构中的 NLO 和 OL 反应,对于推动固相光子器件和光电子器件的实际发展提供了实验依据及理论基础。

**关键词:** 二硫化钼;硅凝胶玻璃;二氧化硅;溶胶凝胶;非线性光学;Z-扫描;反饱和和吸收;光限幅

**中图分类号:** TQ171.1

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-9981(2025)02-0275-08

**引文格式:** 王亭亭,唐劲超,陈小梅,等. 基于硅凝胶玻璃掺杂 MoS<sub>2</sub>的非线性光学响应研究[J]. 材料研究与应用,2025,19(2): 275-282.

WANG Tingting, TANG Jinchao, CHEN Xiaomei, et al. Nonlinear Optical Response of MoS<sub>2</sub> Foped Dilica Gel Glass[J]. Materials Research and Application, 2025, 19(2): 275-282.

### 0 引言

2D 过渡金属硫化物(TMDCs)<sup>[1-3]</sup>凭借独特的能带结构、半导体或超导特性及出色的机械性能,在纳米电子器件<sup>[4]</sup>和光电子学<sup>[5]</sup>等领域展现出巨大的应用潜力。TMDCs 因独特性质,为未来的科技发展提供了新的可能。其中,储量丰富的二硫化钼(MoS<sub>2</sub>)作为 TMDCs 的典型代表,其独特的结构及特性引起了研究者们广泛关注,成为了近年来低维功能材料领域研究的热点。MoS<sub>2</sub>作为一种准二维层状化合物,具有独特的三明治结构,其由两层硫原子层夹着一层金属钼原子构成,层内 Mo—S 键主要为共价键,层间则由弱的范德华力连接,这使其晶体表面层易于剥离<sup>[6]</sup>。MoS<sub>2</sub>的特殊结构,使其可以用于催化<sup>[7]</sup>、器件、传感<sup>[8]</sup>、能源及生物医药<sup>[9]</sup>等诸多领域。剥离后的单层 MoS<sub>2</sub>展现出卓越的非线性光学特性,在飞秒激光的激发下呈现出显著的双光子吸收效果<sup>[10]</sup>,这一特性为其应用于激光防护<sup>[11]</sup>及非线性调制器<sup>[12]</sup>等光学领域开辟了广泛的潜在用途。

目前,关于 MoS<sub>2</sub>非线性光学特性的研究多集中在液态基质环境中进行,尽管这种环境能加速材料从激光照射中的恢复并便于研究,但液态基质与实际应用环境之间的差异不容忽视。为了克服这一局限,将 MoS<sub>2</sub>嵌入固态光学基质中已然成为了一种更具前景的策略,这不仅能够有效隔离外部环境,避免潜在的材料聚集现象,还能显著增强材料的稳定性。在此背景下,即使溶胶-凝胶法在干燥和烧结过程中可能引起的体积收缩、裂纹形成等局限性,但是因该法具有成分控制精确、制备过程温和、易于掺杂与复合、良好的成膜性和可塑性等独特的优势,因此在 MoS<sub>2</sub>基的材料制备中脱颖而出。固态测试策略,在器件组件的制备和光电机理的基础研究中展现出了更高的实用价值。因此,MoS<sub>2</sub>在固态三维宏观结构中的非线性光学(NLO)和光限幅(OL)特性的研究,对于推动固态光子及光电子器件的实际应用发展具有深远的意义。

本研究采用简单的溶胶-凝胶技术,将 MoS<sub>2</sub>引

收稿日期:2024-07-12

基金项目:学校科研项目(FZYKJJHYB202405)

作者简介:王亭亭,硕士,助教,研究方向为纳米光限幅材料。E-mail:294144137@qq.com。

入到透明的凝胶玻璃中,获得具有优异的稳定性和透光性的 $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ 凝胶玻璃。通过透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)、共聚焦显微拉曼光谱仪(Raman)、傅立叶红外光谱分析仪(FT-IR)、同步热分析仪(TGA)、紫外可见吸收光谱(UV-Vis)等,对其形貌、结构、组成和线性光学性能进行系统表征。同时,采用波长为532 nm的开孔(OA)Z扫描技术,对 $\text{MoS}_2$ 悬浮液和凝胶玻璃的非线性光限幅性能进行研究,探索 $\text{MoS}_2$ 在液相和固相基质中的作用机制。

## 1 实验部分

### 1.1 样品制备

在室温条件下,以正硅酸四乙酯(TEOS)、3-缩水甘油三甲氧基硅烷(GPTMS)和(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷(APTES)为原料,通过水解和缩聚反应制备了透明的 $\text{SiO}_2$ 凝胶玻璃。为确保反应产物的均匀性和稳定性,设定TEOS、GPTMS和APTES的摩尔比率为7:2:1,而硅烷前驱体(包括TEOS、APTES、GPTMS)与乙醇和水的比例设定为1:4:4,这样的配比有助于控制反应体系的溶解度和反应速率。

首先,分别量取10 mL的TEOS和15 mL的乙醇,随后加入已经超声处理的 $\text{MoS}_2$ 分散液和作为溶剂和干燥控制化学添加剂的二甲基甲酰胺(DMF),通过超声波震荡以确保均匀混合。然后,依次加入GPTMS、 $\text{H}_2\text{O}$ 和APTES,并使它们与TEOS充分水解缩聚,待反应完成后将得到的溶液倒入透明的塑料培养皿中。最后,在室温下进行陈化和干燥处理。通过调整 $\text{MoS}_2$ 的添加量,可获得不同掺杂水平的 $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ 凝胶玻璃。其中, $\text{MoS}_2$ 与 $\text{SiO}_2$ 的质量比分别为0、 $3.28 \times 10^{-5}$ 、 $6.58 \times 10^{-5}$ 、 $13.15 \times 10^{-5}$ 和 $16.44 \times 10^{-5}$ 。所得样品均呈现出黄褐色的外观,且表面平整光滑,无需进一步加工即可直接用于非线性光限幅性能的测试。整个制备过程简化了传统凝胶玻璃的制备步骤,并通过引入 $\text{MoS}_2$ 实现了对凝胶玻璃性能的调控,为非线性光限幅材料的开发提供了新的思路。

### 1.2 表征

将 $\text{MoS}_2$ 溶液滴于铜网上并静置,待样品干燥后利用JEM-2100型透射电子显微镜(Transmission electron microscope, TEM)观察 $\text{MoS}_2$ 的尺寸和表面形貌。截取凝胶玻璃的断面,并将其粘在导电胶上喷金,使用美国FEI公司生产的NOVA SEM 450扫描电子显微镜观察凝胶玻璃表面形貌。利用Invia型共聚焦显微拉曼光谱仪、NICOLET6700型傅立

叶红外光谱分析仪和STA449F3型同步热分析仪,研究凝胶玻璃的结构、组成和热稳定性。将凝胶玻璃样品粉末在120 °C下干燥24 h,接着对干燥后的样品粉末进行测量。其中,Raman测试实验条件为波长514.5 nm氩离子激光激发,FT-IR测试条件为波数范围4 000—400  $\text{cm}^{-1}$ 、分辨率1  $\text{cm}^{-1}$ ,TGA测试条件为温度20—1 000 °C、升温速率为10 °C· $\text{min}^{-1}$ 。将 $\text{MoS}_2$ 悬浮液置于直径10 mm的比色皿中或直接将凝胶玻璃固定在样品台上,使用UV-2600型紫外分光光度计测量其线性光学性能,其中波长范围200—800 nm、扫描速度为高吸收值。

### 1.3 Z-扫描测试

采用开孔(OA)Z-扫描法,测试 $\text{MoS}_2$ 的非线性光学性能<sup>[13]</sup>。实验所用设备为Beamtech公司制造的Dawa-S型纳秒激光器,该设备配备了调Q Nd:YAG脉冲激光系统,能够输出波长为532 nm、脉宽7 ns、重复频率10 Hz的激光,且激光束腰半径为22  $\mu\text{m}$ 、瑞利长度为2.86 mm。此外,还使用了立陶宛EKSPLA公司制造的PL2250闪光灯泵浦皮秒Nd:YAG激光器,该设备能产生波长为532 nm、脉宽30 ps、重复频率10 Hz的激光,且激光束腰半径为23  $\mu\text{m}$ 、瑞利长度为3.12 mm。首先将超声分散的 $\text{MoS}_2$ 悬浮液置于2 mm厚的石英比色皿中,随后将凝胶玻璃固定在移动平台上以便进行测试,实验中先将入射光通过衰减器再经分束镜进行分束,随后经透镜聚焦后照射在样品上。样品被放置在透镜焦点附近,并沿光路传播方向移动,透过率由两个能量探测器进行实时监测,整个测试过程均在室温环境中进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形态及结构

采用溶胶-凝胶法将不同含量的 $\text{MoS}_2$ 悬浮液掺杂到 $\text{SiO}_2$ 凝胶玻璃中,通过对比产物颜色的变化可以很直观地了解 $\text{MoS}_2$ 的掺杂情况(见图1(a))。从图1(a)可见:凝胶玻璃从左到右 $\text{MoS}_2$ 的掺杂浓度( $\text{MoS}_2$ 与 $\text{SiO}_2$ 质量比)分别为 $3.28 \times 10^{-5}$ 、 $6.58 \times 10^{-5}$ 、 $13.15 \times 10^{-5}$ 和 $16.44 \times 10^{-5}$ ;在低掺杂浓度下,凝胶玻璃呈现出透明的黄色,并且随着 $\text{MoS}_2$ 掺杂浓度的上升颜色逐渐转为黄褐色。值得注意的是,不论掺杂浓度如何,这些凝胶玻璃均未出现明显的沉积物,且表面完好无损且没有裂缝。这一现象充分说明了 $\text{MoS}_2$ 在凝胶玻璃中分散均匀,并成功地与 $\text{SiO}_2$ 玻璃基质实现了良好的相容。图1(b)为 $\text{MoS}_2$ 悬浮液的TEM图像。从图1(b)可见, $\text{MoS}_2$ 片层均匀分布并清晰可见,其灰色对比度与衬底相近,

呈现出类似石墨烯的褶皱形貌。证明, MoS<sub>2</sub> 薄片的超薄特性。采用了 SEM 对 SiO<sub>2</sub> 凝胶玻璃及 MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 凝胶玻璃的断面进行观察, 结果如图 1(c) 和 (d) 所示。从图 1(c) 和 (d) 可见: 在 MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 凝胶玻璃样品表面相对光滑, 但无法清楚地观察到纳米尺寸的 MoS<sub>2</sub>。这是由于凝胶玻璃中 MoS<sub>2</sub> 的掺杂程

度较低, 且其尺寸较小而被 SiO<sub>2</sub> 包裹起来, 因此无法在图像中观察到; SiO<sub>2</sub> 凝胶玻璃样品表面质地粗糙, 且有较多针状孔圆形的纳米颗粒或聚集物。这是由于前驱体中有 MoS<sub>2</sub> 的存在, 影响了 TEOS 的水解和缩聚过程, 导致 SiO<sub>2</sub> 在成核过程中硅颗粒通过非均匀成核在其周围生长。

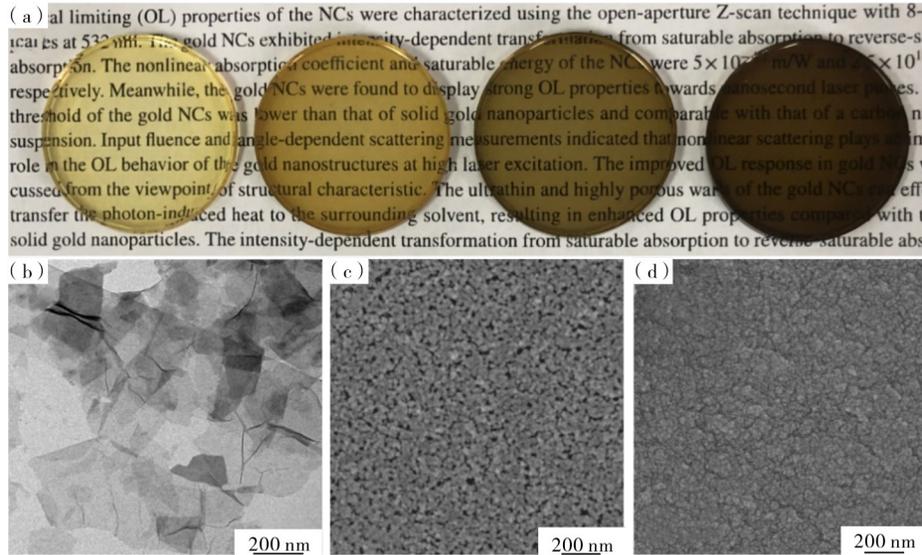


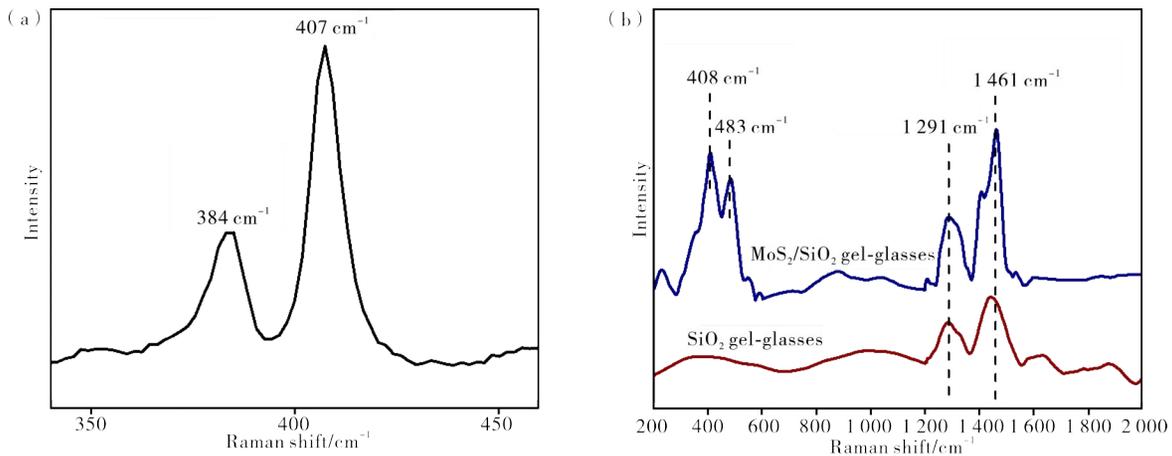
图 1 (a) 掺杂浓度不同的 MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 凝胶玻璃照片; (b) MoS<sub>2</sub> 悬浮液的 TEM 图; (c) SiO<sub>2</sub> 凝胶玻璃的 SEM 图; (d) MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 凝胶玻璃的 SEM 图 (MoS<sub>2</sub> 与 SiO<sub>2</sub> 的质量比  $13.15 \times 10^{-5}$ )。 (a) photos of MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> gel glasses with different doping concentrations; (b) TEM diagram of MoS<sub>2</sub> suspension; (c) SEM image of SiO<sub>2</sub> gel glass; (d) SEM of MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> gel glass (mass ratio of MoS<sub>2</sub> to SiO<sub>2</sub>  $13.15 \times 10^{-5}$ ).

图 1 不同掺杂浓度的 MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 凝胶玻璃照片、MoS<sub>2</sub> 悬浮液的 TEM 图、SiO<sub>2</sub> 凝胶玻璃的 SEM 图和 MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 凝胶玻璃的 SEM 图

Figure 1 Photos of MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Gel Glasses with different doping concentrations, and TEM diagram of MoS<sub>2</sub> suspension, and SEM image of SiO<sub>2</sub> gel glass, and SEM of MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> gel glass

图 2 为 MoS<sub>2</sub> 和 MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 凝胶玻璃的拉曼光谱图。从图 2(a) 可以观测到, MoS<sub>2</sub> 存在两个特征峰, 分别位于 E<sub>2g</sub><sup>1</sup> (钼和硫原子的面内振动) 的 384

cm<sup>-1</sup> 处和 A<sub>1g</sub> (钼原子的外平面振动) 的 407 cm<sup>-1</sup> 处, 峰频差为 23 cm<sup>-1</sup>, 这两个峰的位置与所报道的单层 MoS<sub>2</sub> (A few layers of MoS<sub>2</sub>) 一致<sup>[14]</sup>。图 2(b) 为



(a) MoS<sub>2</sub>; (b) MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>。

图 2 MoS<sub>2</sub> 和 MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 凝胶玻璃的拉曼谱图

Figure 2 Raman spectrum of MoS<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> gel glass

MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>凝胶玻璃的拉曼光谱图。从图2(b)可见,位于1 291和1 461 cm<sup>-1</sup>处的特征峰,分别对应Si—O伸缩振动和Si—O—Si的对称伸缩振动。同时,还发现MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>凝胶玻璃中MoS<sub>2</sub>的两个特征峰发生了红移,分别为408和483 cm<sup>-1</sup>。有研究<sup>[15]</sup>表明,不同的基体对MoS<sub>2</sub>的拉曼光谱的特征峰有一定的影响,使之向低频或者高频方向位移。MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>凝胶玻璃的特征峰发生位移,是由于MoS<sub>2</sub>掺杂玻璃时与基体之间产生耦合,从而产生拉曼位移。

## 2.2 组成及热稳定性

采用傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)对SiO<sub>2</sub>玻璃和MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>凝胶玻璃进行了测试,结果如图3所示。从图3可见,位于3 429、2 925、1 654、1 065、793和449 cm<sup>-1</sup>处分别出现6个特征峰。其中,3 429 cm<sup>-1</sup>处的宽吸收峰和1 654 cm<sup>-1</sup>处的窄吸收峰分别对应O—H的拉伸和弯曲振动,而2 925 cm<sup>-1</sup>处的峰则归因于C—H的伸缩振动,另外位于1 065、793和449 cm<sup>-1</sup>处的3个基本吸收峰分别对应于Si—O—Si反对称伸缩振动、对称伸缩振动和不对称弯曲振动。与SiO<sub>2</sub>玻璃相比,MoS<sub>2</sub>的加入对凝胶玻璃整体红外光谱特征没有明显影响,表明在溶胶-凝胶过程中硅烷已完全水解和缩聚,形成了稳定的硅胶玻璃网络。

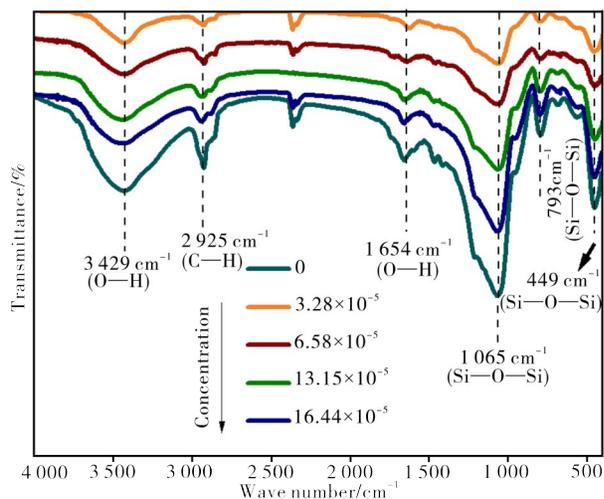


图3 MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>凝胶玻璃的FT-IR光谱图

Figure 3 FT-IR spectrum of MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> gel glass

图4对比了相同实验条件下的SiO<sub>2</sub>和MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>凝胶玻璃的TGA图。从图4可以看出,MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>凝胶玻璃的TGA曲线分为3个阶段。以SiO<sub>2</sub>凝胶玻璃为例,第一阶段(从室温到350℃),其失重比例约为7%,失重比例较小,这主要是由于水和乙

醇的蒸发造成的;第二阶段(350—600℃),其失重比急剧下降25%,主要是由于有机溶剂的热分解造成的;第三阶段(600—1 000℃),其失重比例约为3%,这是由于化学吸附水的脱水和蒸发。相比于SiO<sub>2</sub>凝胶玻璃,MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>凝胶玻璃的热稳定性增强,表明MoS<sub>2</sub>的掺杂促进了玻璃的水解和缩聚过程,减少了有机溶剂残留,进而形成了更加紧密的SiO<sub>2</sub>网络结构。

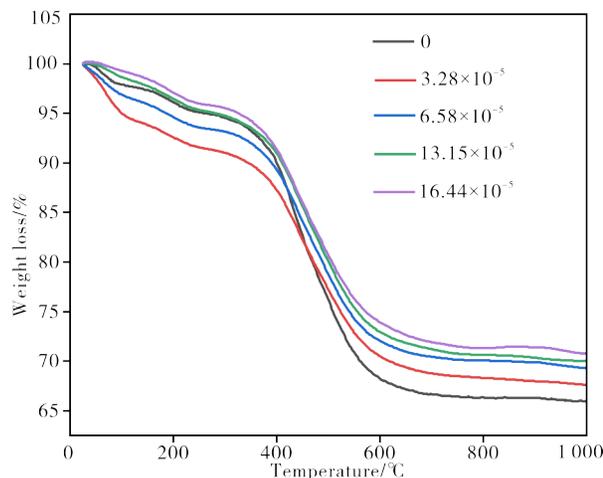
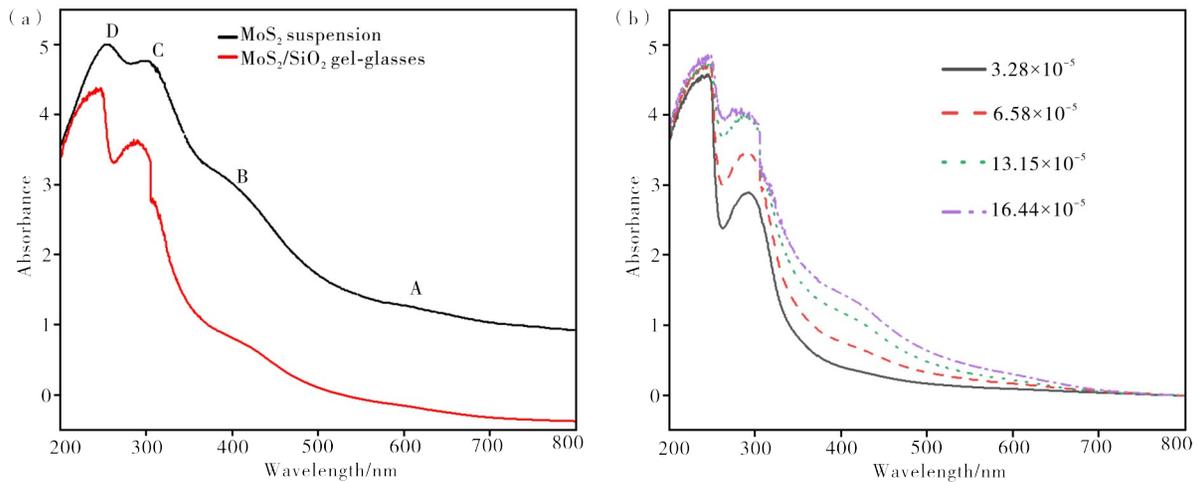


图4 MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>凝胶玻璃的TGA曲线

Figure 4 TGA curve of MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> gel glass

## 2.3 线性光学特性

图5(a)为MoS<sub>2</sub>悬浮液和MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>凝胶玻璃(MoS<sub>2</sub>与SiO<sub>2</sub>的质量比为6.58×10<sup>-5</sup>)的紫外吸收光谱对比图。从图5(a)可见,对于MoS<sub>2</sub>纳米片来说,在400—800 nm范围内有两个吸收肩峰。一个位于约620 nm(A)处的峰,其对应于从布里渊区的K点开始的跃迁;另一个在410 nm(B)附近的峰,其则是由深价带到导带的直接跃迁<sup>[16]</sup>。与2H-MoS<sub>2</sub>相比,两个峰的激子特征相对较弱,这是由于锂嵌入引起的晶格畸变和从2H到1T的相变造成的<sup>[17]</sup>。从图5(a)对比图还可见,MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>凝胶玻璃在200—800 nm的UV-Vis吸收光谱中同样出现了4个吸收峰。说明,MoS<sub>2</sub>成功引入了凝胶玻璃中。这是由于MoS<sub>2</sub>在凝胶玻璃中的引入导致吸收峰的位置变动,这与溶胶-凝胶过程中MoS<sub>2</sub>表面状态的变化有关,进而影响了其空间结构和位阻。图5(b)为MoS<sub>2</sub>不同浓度的凝胶玻璃的紫外吸收光谱。从图5(b)可见,尽管不同MoS<sub>2</sub>掺杂浓度的凝胶玻璃吸收峰的位置保持恒定,但吸收强度随MoS<sub>2</sub>浓度增加而增强。证实MoS<sub>2</sub>成功掺杂于凝胶玻璃中,且其光学性质得以保留。



(a)—MoS<sub>2</sub>悬浮液和MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>凝胶玻璃(MoS<sub>2</sub>与SiO<sub>2</sub>的质量比为6.58×10<sup>-5</sup>)的紫外吸收光谱图;(b)—MoS<sub>2</sub>不同浓度的凝胶玻璃的紫外吸收光谱图。

(a)—UV absorption spectrum of MoS<sub>2</sub> suspension and MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> gel glass (mass ratio of MoS<sub>2</sub> to SiO<sub>2</sub> is 6.58×10<sup>-5</sup>); (b)—UV absorption spectrum of gel glasses with different MoS<sub>2</sub> concentrations.

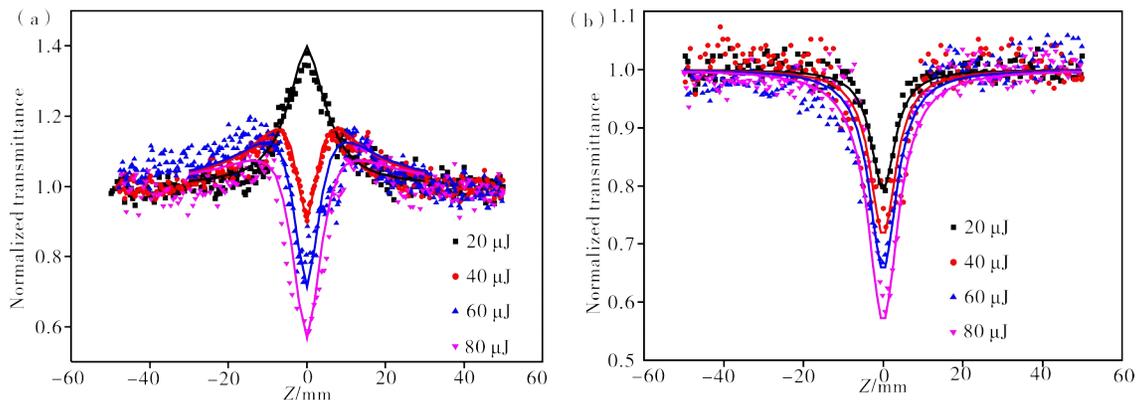
图5 MoS<sub>2</sub>悬浮液和MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>凝胶玻璃及不同MoS<sub>2</sub>浓度的凝胶玻璃的紫外吸收光谱图

Figure 5 UV absorption spectrum of MoS<sub>2</sub> suspension and MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> gel glass, and gel glasses with different MoS<sub>2</sub> concentrations

### 2.4 非线性光学特性

采用OA Z-扫描法,在532 nm处对MoS<sub>2</sub>悬浮液和MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>凝胶玻璃的(线性透过率均为63%)非线性光学吸收特性进行了研究。在Z-scan测试中,观察到MoS<sub>2</sub>在液相中表现出与能量相关的从饱和吸收到反饱和吸收的转变,结果如图6(a)所示。从图6(a)可见:MoS<sub>2</sub>悬浮液在低能量(20 μJ)下呈现饱和吸收特性,即能量密度增大时透过率也增大;随着能量增加到40 μJ时,Z-scan曲线出现反饱和吸收现象,表现为焦点处透过率降低呈谷形,显示出色的光限幅性能,且随能量增加而增强。这是因为:远离焦点时,低能量不触发非线性效应,透过率基本恒定;随着样品接近焦点,适中能量导致基态漂白,使透过率随能量升高而增大(饱和吸收);而在高能量

焦点附近,自由载流子吸收占据主导,导致透过率降低(反饱和和吸收)。因此,MoS<sub>2</sub>中的非线性光限幅效应是饱和吸收与反饱和吸收相互竞争的结果<sup>[18]</sup>,其中低能量下饱和吸收占据主导,高能量下反饱和吸收起关键作用。同时,MoS<sub>2</sub>的尺寸效应对其光学非线性特性具有显著影响,主要体现在带隙变化、量子限域效应、表面效应和界面效应等方面。随着纳米片厚度的减小,带隙逐渐增大,导致光吸收和发射特性的变化,进而影响非线性光学响应。同时,量子限域效应增强了电子和空穴的限制,使得MoS<sub>2</sub>在强光作用下表现出更加显著的非线性光学特性。当MoS<sub>2</sub>嵌入硅凝胶玻璃等基质中时,界面相互作用会影响光在界面处的传播和散射,进而影响非线性光学特性<sup>[19-20]</sup>。



(a)—MoS<sub>2</sub>悬浮液;(b)—MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>凝胶玻璃(MoS<sub>2</sub>与SiO<sub>2</sub>的质量比为6.58×10<sup>-5</sup>)。

(a)—MoS<sub>2</sub> suspension; (b)—MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> gel glass (mass ratio of MoS<sub>2</sub> to SiO<sub>2</sub> is 6.58×10<sup>-5</sup>).

图6 MoS<sub>2</sub>悬浮液和MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>凝胶玻璃的纳秒OA Z-扫描图

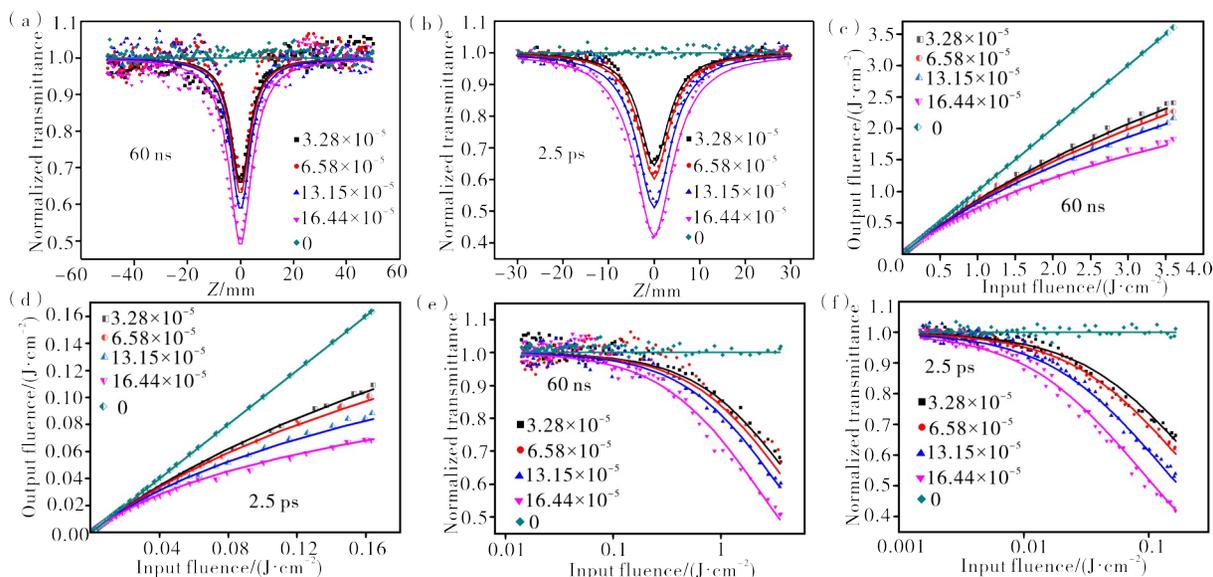
Figure 6 Nanosecond OA Z-scan diagram MoS<sub>2</sub> suspension and MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> gel glass

图6(b)为MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>凝胶玻璃的Z-scan数据图。从图6(b)可以看出,随着输入能量的增加,关于焦点对称的谷逐渐变深,即随着输入能量增大,出现透过率减小的现象,即表现出反饱和和吸收的逐渐增强的行为。此外,对SiO<sub>2</sub>基体进行了非线性光学测试并发现,其没有显著的NLO反应,这表明MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>凝胶玻璃中的NLO活性主要归因于MoS<sub>2</sub>的掺杂。少层MoS<sub>2</sub>具有直接带隙,在激光激发下会在导带和价带中产生瞬态载流子。当脉冲持续时间与载流子带间弛豫时间相近时,强激光脉冲会导致更多的电子-空穴对产生,进而填充导带并漂白价带,这种效应抑制了MoS<sub>2</sub>的进一步吸收,从而产生饱和吸收(SA)。与MoS<sub>2</sub>悬浮液相比,凝胶玻璃中的刚性基体有效减少了非辐射弛豫,而微孔则有助于MoS<sub>2</sub>被缺陷状态捕获,这些效应共同降低了载流子复合速率,延长了激发态寿命,因此MoS<sub>2</sub>在凝胶玻璃中仅表现出反饱和吸收(RSA)。

在强激光脉冲激发下,MoS<sub>2</sub>中的电子-空穴对也经历了一个复杂的动态生成和复合过程。具体而言,光激发导致价带中的电子跃迁到导带,形成非平衡载流子分布。随后,这些载流子通过多种机制进

行复合,包括直接复合、缺陷辅助复合以及表面复合等。这一动力学过程对MoS<sub>2</sub>的非线性光学响应产生了显著影响,包括饱和和吸收特性、非线性折射效应以及超快响应特性的产生<sup>[21]</sup>。这些特性的发现为开发基于MoS<sub>2</sub>的非线性光学器件和应用提供了重要的理论依据和实验指导,进一步拓展了MoS<sub>2</sub>在光电子领域的应用潜力。

为了深入研究掺杂量对玻璃非线性光限幅性能的影响,进行了系统的Z-扫描实验,测试了不同浓度玻璃在60 μJ纳秒激光和2.5 μJ皮秒激光照射下的性能表现(见图7(a)和(b))。实验结果表明,在相同入射能量条件下,随着MoS<sub>2</sub>掺杂浓度的提升,Z-扫描曲线的谷深度增加,同时透过率逐渐降低。这一显著现象直接证明了非线性光限幅性能随掺杂浓度的增加而增强。从图7(a)–(f)可以看出,MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>凝胶玻璃的NLO曲线在纳秒和皮秒两域内均表现出了光限幅材料的典型特征,并且随着MoS<sub>2</sub>掺杂浓度的增加光限幅响应得以显著增强。因此,可以通过调整凝胶玻璃基质中MoS<sub>2</sub>的浓度,来优化复合凝胶玻璃的非线性光限幅性能。



(a,b)—相应的开孔Z扫描轨迹;(c,d)—输入输出能量关系曲线;(e,f)—光限幅曲线。

(a,b)—the corresponding opening Z-scan trajectory; (c,d)—the input-output energy relationship curve; (e,f)—the optical limiting curve.

图7 不同掺杂浓度的MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>凝胶玻璃分别在60 ns和2.5 ps激光脉冲激励下532 nm处的非线性光学响应

Figure 7 Nonlinear optical response of MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> gel glasses with different doping concentrations at 532 nm excited by 60 ns and 2.5 ps laser pulses, respectively

## 2.5 环境稳定性

为了证实MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>凝胶玻璃具有较高的稳定性,将MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>凝胶玻璃放置于空气环境下,365 d,

期间连续在40 μJ的纳秒脉冲激光激发下进行Z-scan测试,以检验其环境稳定性,结果如图8所示。从图8可见,MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>凝胶玻璃的非线性光学性能没有发生很大变化,其数值在365 d内变化较

小。结果表明, MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>凝胶玻璃具有较高的环境稳定性,为其实际应用奠定了基础。

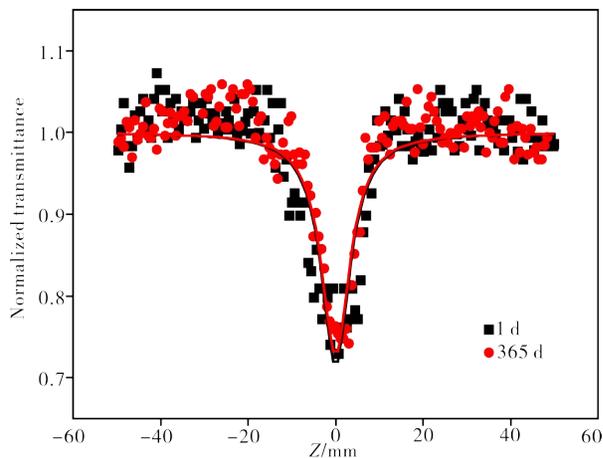


图8 MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>凝胶玻璃放置1和365 d的OA Z-scan曲线对比

Figure 8 Comparison of OA Z-scan curves of MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> gel glass placed for 1 and 365 d

### 3 结论

采用凝胶溶胶技术制备出了一种高透明的有机改性凝胶玻璃,并把MoS<sub>2</sub>掺入其中,为将二维纳米材料固相化提供了一种有效的方法。通过TEM、SEM、Raman、TGA、UV-Vis、Z-Scan等结果,证实MoS<sub>2</sub>已成功引入凝胶玻璃中。开孔Z-扫描测试结果表明,MoS<sub>2</sub>的引入提升了凝胶玻璃的非线性光学性能,并且这种性能可以通过调整MoS<sub>2</sub>在玻璃中的浓度来优化,这为MoS<sub>2</sub>在固相电子器件等领域的应用扩展提供了重要的实验和理论基础。

### 参考文献:

- [1] MANZELI S, OVCHINNIKOV D, PASQUIER D, et al. 2D transition metal dichalcogenides [J]. *Nature Reviews Materials*, 2017(2):17033.
- [2] JAVED R, KAMEL E, ROSHAN A, et al. Engineering of transition metal sulfide nanostructures as efficient electrodes for high-performance supercapacitors [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(6):6481-6498.
- [3] ZHU W, CHENG Y, WANG C, et al. Transition metal sulfides meet electrospinning: Versatile synthesis, distinct properties and prospective applications [J]. *Nanoscale*, 2021, 13(20): 9112-9146.
- [4] LV L, ZHANG F, XIE F, et al. Reconfigurable two-dimensional optoelectronic devices enabled by local ferroelectric polarization [J]. *Nature Communications*, 2019, 10:3331.
- [5] WANG X, CUI Y, LI T, et al. Recent advances in the functional 2D photonic and optoelectronic devices [J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7:1801274.
- [6] MAO J, WANG Y, ZHENG Z, et al. The rise of two-dimensional MoS<sub>2</sub> for catalysis [J]. *Frontiers of Physics*, 2018, 13(4): 138118.
- [7] THOMAS N, MATHEW S, NAIR K M, et al. 2D MoS<sub>2</sub>: Structure, mechanisms and photocatalytic applications [J]. *Materials Today Sustainability*, 2021, 13:100073.
- [8] KIM S, PARK H, CHOO S, et al. Active-matrix monolithic gas sensor array based on MoS<sub>2</sub> thin-film transistors [J]. *Communications Materials*, 2020, 1(1):86.
- [9] OU J Z, CHRIMES A F, WANG Y, et al. Ion-driven photoluminescence modulation of quasi-two-dimensional MoS<sub>2</sub> nanoflakes for applications in biological systems [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(2):857.
- [10] DAS S, WANG Y, DAI Y, et al. Ultrafast transient sub-bandgap absorption of monolayer MoS<sub>2</sub> [J]. *Light: Science & Applications*, 2021, 10(1):27.
- [11] HU L, SHAN X, WU Y, et al. Laser thinning and patterning of MoS<sub>2</sub> with layer-by-layer precision [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1):15538.
- [12] WANG L, YAO C, XUE W, et al. Strain and interface engineering of MoS<sub>2</sub> nanosheets decorated with Ag nanoparticles and its light-matter coupling in photoexcitation [J]. *Optics and Laser Technology*, 2023, 165:16.
- [13] HUANG L, ZHENG C, GUO Q H, et al. Characterization and enhanced nonlinear optical limiting response in carbon nanodots dispersed in solid-state hybrid organically modified silica gel glasses [J]. *Optical Materials*, 2018, 76: 335-343.
- [14] ZHOU X, JIN K, CONG X, et al. Interlayer interaction on twisted interface in incommensurate stacking MoS<sub>2</sub>: A Raman spectroscopy study [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 538, 159-164.
- [15] LI W, HAO H, LIU B J, et al. Research progress on characterization of graphene materials by Raman spectroscopy [J]. *Chemistry Bulletin*, 2017, 80(3): 236-240.
- [16] WILCOXON J P, NEWCOMER P P, SAMARA G A. Optical and photocatalytic properties of two-dimensional MoS<sub>2</sub> [J]. *Journal of Applied Physics*, 1997, 81(8): 7934.
- [17] EDA G, YAMAGUCHI H, VOIRY D, et al. Photoluminescence from chemically exfoliated MoS<sub>2</sub> [J]. *Nano Letter*, 2011, 11(12): 5111.

- [18] 孙悦, 曲斌, 全保刚. 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[J]. 物理学报, 2018, 67(23):198-205.
- [19] 孙维祯, 李攀, 陶占良, 等. 尺寸效应对二硫化钼量子点光学性能的影响[J]. 无机化学学报, 2017, 33(5):5.
- [20] DAI Y, WANG Y, DAS S, et al. Electrical control of interband resonant nonlinear optics in monolayer MoS<sub>2</sub> [J]. ACS Nano, 2020(7):14.
- [21] DI S, SHAN W, WANG W, et al. Nonlinear optical study of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/graphene/MoS<sub>2</sub> composite films [J]. Applied Physics, 2021, 11(1):17-24.

## Nonlinear Optical Response of MoS<sub>2</sub> Foped Dilica Gel Glass

WANG Tingting, TANG Jinchao, CHEN Xiaomei, HU Lihua, WU Rongsheng  
(Fuzhou Polytechnic College of Mechanical and Electrical Engineering, Fuzhou 350108, China)

**Abstract:** Most research on molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>) has been conducted in liquid matrices, but it cannot be ignored that there are significant differences between the solution testing environment and the actual application environment. In contrast, embedding the material into a solid-state optical matrix, we are able to effectively isolate it from the external environment, which not only avoids potential aggregation but also significantly enhances its stability. Using tetraethyl orthosilicate (TEOS), 3-glycidyl trimethoxysilane (GPTMS) and (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES) as matrix, MoS<sub>2</sub> was introduced into silica (SiO<sub>2</sub>) gel network via the sol-gel method, and MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> gel glass was prepared by hydrolysis and polycondensation. The surface characteristics, structure, chemical composition and linear optical properties of MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> gel glass were studied by means of field emission scanning electron microscope, Fourier transform infrared spectroscopy, synchronous thermal analyzer and ultraviolet visible spectroscopy. The results show that MoS<sub>2</sub> can be successfully introduced into the SiO<sub>2</sub> gel glass through the hydrolysis and polycondensation of the precursor, and the obtained gel glass has good uniformity and high transparency. The nonlinear optical properties of MoS<sub>2</sub> in solid and liquid media were studied using an open hole Z-scan technique with a wavelength of 532 nm. It was found that MoS<sub>2</sub> underwent an interesting phenomenon of transition from saturation absorption (SA) in the liquid phase to complete anti-saturation absorption (RSA) in the solid matrix. At the same time, the nonlinear optical (NLO) and optical limiting (OL) properties of the gel glass can be optimized by adjusting the concentration of MoS<sub>2</sub> in the gel glass matrix. Therefore, studying the NLO and OL reactions of MoS<sub>2</sub> in solid-state three-dimensional macroscopic structures provides experimental basis and theoretical basis for promoting the practical development of solid-state photonic devices and optoelectronic devices.

**Keywords:** molybdenum disulfide; silicon gel glass; silicon dioxide; sol gel; nonlinear optics; Z-scan; anti saturation absorption; optical limiting

(学术编辑:常成)