



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112500576 B

(45) 授权公告日 2023. 04. 07

(21) 申请号 201911166381.X

(22) 申请日 2019.11.25

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112500576 A

(43) 申请公布日 2021.03.16

(66) 本国优先权数据
201910871052.9 2019.09.16 CN

(73) 专利权人 香港理工大学深圳研究院
地址 518057 广东省深圳市南山区高新园
南区粤兴一道18号香港理工大学产
研大楼205室

(72) 发明人 黄维扬 许林利 张红阳

(74) 专利代理机构 深圳中一专利商标事务所
44237

专利代理师 曹小翠

(51) Int. Cl.

C08G 83/00 (2006.01)
H01S 3/1115 (2023.01)
H01S 3/113 (2006.01)
H01S 5/06 (2006.01)
B82Y 20/00 (2011.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

审查员 杨士霞

权利要求书1页 说明书12页 附图3页

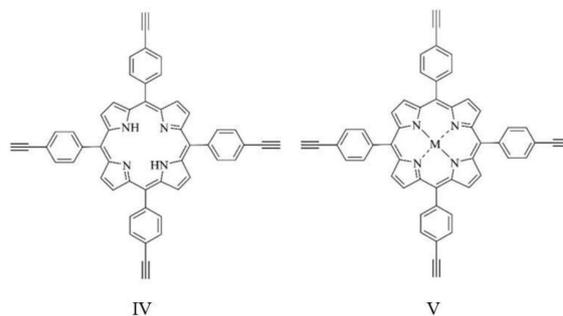
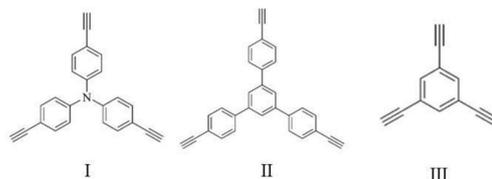
(54) 发明名称

一种二维金属有机炔纳米片及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供了一种二维金属有机炔纳米片, 所述二维金属有机炔纳米片的结构通式如下:

$\left[R(\equiv M \equiv)_m \right]_n$; 其中, 所述R为至少含有三个炔基及一个苯环的有机炔配体; M为含有二价及以上金属离子的金属配体; $3 \leq m \leq 6$; $n \geq 3$; 所述有机炔配体中的炔基都能与金属配体反应, 发生键合连接, 形成稳定的交联的网状结构, 进而形成具有规律重复的具有交联结构的平面状二维金属有机炔纳米片。由于添加的有机炔配体结构单一、与特定的金属配体键合反应位点固定, 形成的网状结构厚度大小可控, 因此制备得到的平面状二维金属有机炔纳米片厚度可控, 性能稳定, 有利于后续使用。



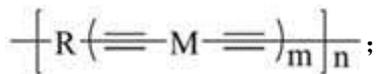
1. 一种饱和吸收器件,其特征在于,所述饱和吸收器件的材料为二维金属有机炔纳米片,所述二维金属有机炔纳米片的结构通式为: $\left[R(\equiv M \equiv)_m \right]_n$,其中,用以与所述M结合,以形成包含所述R的所述二维金属有机炔纳米片的有机炔配体选自1,3,5-三乙炔苯、三(4-乙炔基苯)胺、4,4''-二乙炔基-5'- (4-乙炔基苯基)-1,1'3',1''-三苯基、(9E,19E)-5,10,15,20-四(4-乙炔基苯基)-5H,6H,10H,15H,20H卟啉、过渡金属-(9E,19E)-5,10,15,20-四(4-乙炔基苯基)-5H,6H,10H,15H,20H卟啉中的任意一种脱去炔基端H原子形成的有机配体;所述M选自汞金属配体、铂金属配体的任意一种; $3 \leq m \leq 6$; $n \geq 3$;

或者,所述饱和吸收器件的材料为由一种二维金属有机炔纳米片的制备方法制备得到的二维金属有机炔纳米片;所述制备方法包括如下步骤:

提供一基底,将所述基底置于容器中;

配置有机炔配体、金属化合物和催化剂的混合溶液,将所述混合溶液加入到所述容器中,静置反应,在所述基底的表面生长二维金属有机炔纳米片;

其中,所述有机炔配体含有至少含有三个炔基及一个苯环;所述金属化合物含有二价及以上金属离子;所述二维金属有机炔纳米片的结构通式如下:



其中,用以与所述M结合,以形成包含所述R的所述二维金属有机炔纳米片的有机炔配体选自1,3,5-三乙炔苯、三(4-乙炔基苯)胺、4,4''-二乙炔基-5'- (4-乙炔基苯基)-1,1'3',1''-三苯基、(9E,19E)-5,10,15,20-四(4-乙炔基苯基)-5H,6H,10H,15H,20H卟啉、过渡金属-(9E,19E)-5,10,15,20-四(4-乙炔基苯基)-5H,6H,10H,15H,20H卟啉中的任意一种脱去炔基端H原子形成的有机配体;所述M选自汞金属配体、铂金属配体的任意一种; $3 \leq m \leq 6$; $n \geq 3$ 。

2. 根据权利要求1所述的饱和吸收器件,其特征在于,所述结构通式中,所述有机炔配体与所述金属配体的摩尔比为1:(1.2~2.2)。

3. 根据权利要求1所述的饱和吸收器件,其特征在于,所述二维金属有机炔纳米片厚度为50~1200nm。

4. 根据权利要求1所述的饱和吸收器件,其特征在于,所述制备方法中,所述有机炔配体、所述金属化合物、所述催化剂的摩尔比为100:(120~220):(0.01~2)。

5. 根据权利要求1或4所述的饱和吸收器件,其特征在于,所述制备方法中,所述催化剂选自碘化亚铜、三乙胺、二异丙胺中的至少一种;和/或,

所述基底材料选自金属、硅片、石英片、玻璃片、二氧化硅、碳化硅、蓝宝石、砷化铝、氟化钙中的任意一种。

一种二维金属有机炔纳米片及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及非线性光学材料领域,尤其涉及一种二维金属有机炔纳米片及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 近十多年来,以石墨烯为代表的二维纳米材料成为科研人员关注的焦点。在光学方面,二维纳米材料与体块材料由于吸收波长宽、响应时间短、光学损耗低等特点使二维纳米材料表现出优良的可饱和吸收性能,在激光调制领域具有广阔应用前景。与此同时,随着近年来短脉冲激光技术的不断发展,基于可饱和吸收体的全固态激光器被动调Q及锁模技术逐渐成为了研究微观世界、信息通讯和材料精细加工的一种重要的手段。

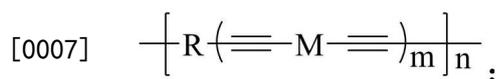
[0003] 作为调Q或锁模元件的可饱和吸收材料的性能对激光器的激光输出特性有十分重要的影响。响应时间短、吸收波长宽、光学损耗低并具有很强非线性效应的新型可饱和吸收二维纳米材料不断地出现,受到人们的广泛关注和重视,成为了被动调Q和锁模技术的研究热点。石墨烯及其衍生物、黑磷以及二维过渡金属硫化物(如 MoS_2 、 WS_2 和 ReS_2 等)等先后被证实具有优异的被动调Q或锁模性能,然而这些二维纳米材料是从块体材料中剥离获得,其厚度、尺寸以及结构有序性较难控制,种类少、结构不均匀等问题进一步影响了其使用的广泛性及使用过程中性能的稳定性。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种二维金属有机炔纳米片及其制备方法和应用,旨在解决现有技术中二维纳米片的结构不均匀、厚度无法控制的问题。

[0005] 为实现上述发明目的,本发明采用的技术方案如下:

[0006] 一种二维金属有机炔纳米片,所述二维金属有机炔纳米片的结构通式如下:



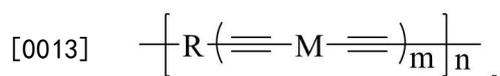
[0008] 其中,所述R为至少含有三个炔基及一个苯环的有机炔配体;M为含有二价及以上金属离子的金属配体; $3 \leq m \leq 6$; $n \geq 3$ 。

[0009] 以及,一种二维金属有机炔纳米片的制备方法,包括如下步骤:

[0010] 提供一基底,将所述基底置于容器中;

[0011] 配置有机炔配体、金属化合物和催化剂的混合溶液,将所述混合溶液加入到所述容器中,静置反应,在所述基底的表面生长二维金属有机炔纳米片;

[0012] 其中,所述有机炔配体含有至少含有三个炔基及一个苯环;所述金属化合物含有二价及以上金属离子;所述二维金属有机炔纳米片的结构通式如下:



[0014] 其中,所述R为至少含有三个炔基及一个苯环的有机炔配体;M为含有二价及以上

金属离子的金属配体; $3 \leq m \leq 6; n \geq 3$ 。

[0015] 以及,一种饱和吸收器件,所述饱和吸收器件的材料为上述二维金属有机炔纳米片或由上述二维金属有机炔纳米片的制备方法制备得到的二维金属有机炔纳米片。

[0016] 与现有技术相比,本发明所提供的二维金属有机炔纳米片的结构通式为

$\left[R \left(\equiv M \equiv \right)_m \right]_n$; 其中,所述R为至少含有三个炔基及一个苯环的有机炔配体;M为

含有二价及以上金属离子的金属配体, $3 \leq m \leq 6; n \geq 3$; 由于一个炔基只能反应生成小分子,三个炔基只能生成线性聚合物,所述R至少含有三个炔基,使反应产物形成网状结构物质;同时至少含有一个苯环基团,添加苯环进一步保证反应得到的二维纳米片为平面状二维纳米片,采用至少含有三个炔基及一个苯环的有机炔配体R进行反应时可获得较为平面的聚合物,所述M为含有二价及以上金属离子的金属配体,在反应过程中,金属配体与有机炔配体反应,所述有机炔配体中的炔基都能与金属配体反应,发生键合连接,形成稳定的交联的网状结构,进而形成具有规律重复的具有交联结构的平面状二维金属有机炔纳米片。由于添加的有机炔配体结构单一、与特定的金属配体键合反应位点固定,形成的网状结构厚度大小可控,因此制备得到的平面状二维金属有机炔纳米片厚度可控,性能稳定,有利于后续使用。

[0017] 本发明提供的二维金属有机炔纳米片的制备方法,不仅原料简单易得,而且方法简单,只需要对原料进行混合,再置于基底材料上进行反应便可制备得到生长于基底材料表面的二维金属有机炔纳米片,制备方法简便、快捷,能够进行大量生产。

[0018] 本发明提供的一种饱和吸收器件,采用上述二维金属有机炔纳米片或由上述二维金属有机炔纳米片的制备方法制备得到的二维金属有机炔纳米片作为所述饱和吸收器件的材料,基于所述二维金属有机炔纳米片厚度可控、均一,微观结构可控,光学饱和吸收性能强,制备方法简单,故用于饱和吸收器件的激光调控性能稳定且优异。

附图说明

[0019] 图1是本发明实施例提供的用于制备二维金属有机炔纳米片有机炔配体的结构。

[0020] 图2是本发明实施例1和实施例3制备得到的二维金属有机炔纳米片进行激光Z-扫描得到的二维金属有机炔纳米片的饱和和非线性吸收理论拟合曲线。

[0021] 图3是本发明实施例1制备得到的二维金属有机炔纳米片被动调Q(Nd:YAG)的输出功率。

[0022] 图4是本发明实施例1制备得到的二维金属有机炔纳米片被动调Q(Nd:YAG)的单脉冲能量和峰值功率。

[0023] 图5是本发明实施例1制备得到的二维金属有机炔纳米片被动调Q(Nd:YAG)的脉冲宽度和重复频率。

[0024] 图6是本发明实施例1制备得到的二维金属有机炔纳米片被动调Q(Nd:YAG)的脉冲序列和单脉冲图。

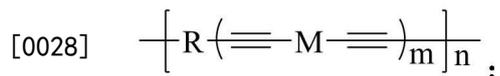
具体实施方式

[0025] 为使本发明实施例的目的、技术方案和技术效果更加清楚,下面将对本发明实施

例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。结合本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0026] 在本发明的描述中,需要理解的是,术语“第一”、“第二”仅用于描述目的,而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。由此,限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括一个或者更多个该特征。在本发明的描述中,“多个”的含义是两个或两个以上,除非另有明确具体的限定。

[0027] 本发明实施例提供一种二维金属有机炔纳米片,所述二维金属有机炔纳米片的结构通式如下:



[0029] 具体的,上述结构通式中, $3 \leq m \leq 6; n \geq 3$ 。

[0030] 具体的,所述R为至少含有三个炔基及一个苯环的有机炔配体;由于一个炔基只能反应生成小分子,两个炔基只能生成线性聚合物,所述R至少含有三个炔基,使反应产物形成网状结构物质;同时至少含有一个苯环基团,添加苯环进一步保证反应得到的二维纳米片为平面状二维纳米片,采用至少含有三个炔基及一个苯环的有机炔配体R进行反应时可获得较为平面的聚合物。若选择的有机炔配体少于三个炔基,则不易形成网状结构的物质;若没有添加苯环,容易形成立体状结构,因此,至少含有三个炔基及一个苯环的有机炔配体进行反应有利于形成平面状的二维纳米片。

[0031] 优选的,所述二维金属有机炔纳米片的结构中,还包括卟啉。卟啉是一类由四个吡咯类亚基的 α -碳原子通过次甲基桥($=CH-$)互联而形成的大分子杂环化合物。卟啉是平面类结构,添加卟啉基团,可进一步使制备得到的产品为平面状的结构,不会形成立体状的结构。

[0032] 优选的,所述有机炔配体包括1,3,5-三乙炔苯(如图1式I)、三(4-乙炔基苯)胺(如图1式II)、4,4'-二乙炔基-5'-(4-乙炔基苯基)-1,1'3',1''-三苯基(如图1式III)、(9E,19E)-5,10,15,20-四(4-乙炔基苯基)-5H,6H,10H,15H,20H卟啉(如图1式IV)、过渡金属-(9E,19E)-5,10,15,20-四(4-乙炔基苯基)-5H,6H,10H,15H,20H卟啉(如图1式V)中的任意一种脱去炔基端H原子形成的有机配体,其中,过渡金属-(9E,19E)-5,10,15,20-四(4-乙炔基苯基)-5H,6H,10H,15H,20H卟啉中所述过渡金属选自镍、铁、钴、锌、铜、铂的任意一种。

[0033] 具体的,所述二维金属有机炔纳米片的结构通式中,M为含有二价及以上金属离子的金属配体,二价以上的金属元素能够与两个所述有机炔配体中的炔基能够发生化学反应,从而使有机炔配体与金属配体通过键合反应发生交联,形成具有交联网状结构、且结构呈规律性重复的二维金属有机炔纳米片。优选的,所述M选自汞金属配体、铂金属配体、镍金属配体、铁金属配体、钴金属配体、锌金属配体和铜金属配体的任意一种。

[0034] 优选的,所述二维金属有机炔纳米片的结构通式中,所述有机炔配体与所述金属配体的摩尔比为1:(1.2~2.2)。控制有机炔配体与金属元素的添加量,最终形成的二维金属有机炔纳米片结构均匀,厚度可控、均一,性能稳定,有利于后续使用。

[0035] 优选的,所述二维金属有机炔纳米片厚度为50~1200nm。使用此厚度的二维金属有机炔纳米片能够具有可控的微观结构,并保证光学饱和吸收性能强,性能稳定且优异,可

用于饱和吸收器件的激光调控。在本发明优选实施例中,所述二维金属有机炔纳米片厚度为300~400nm。

[0036] 本发明所提供的二维金属有机炔纳米片的结构通式为 $\left[R \left(\equiv M \equiv \right)_m \right]_n$;

其中,所述R为至少含有三个炔基及一个苯环的有机炔配体;M为含有二价及以上金属离子的金属配体, $3 \leq m \leq 6$; $n \geq 3$;由于一个炔基只能反应生成小分子,两个炔基只能生成线性聚合物,所述R至少含有三个炔基,使反应产物形成网状结构物质;同时至少含有一个苯环基团,添加苯环进一步保证反应得到的二维纳米片为平面状二维纳米片,采用至少含有三个炔基及一个苯环的有机炔配体R进行反应时可获得较为平面的聚合物,所述M为含有二价及以上金属离子的金属配体,在反应过程中,金属配体与有机炔配体反应,所述有机炔配体中的每个炔基都能与金属配体反应,发生键合连接,形成稳定的交联的网状结构,进而形成具有规律重复的具有交联结构的平面状二维金属有机炔纳米片。由于添加的有机炔配体结构单一、与特定的金属配体键合反应位点固定,形成的网状结构厚度大小可控,因此制备得到的平面状二维金属有机炔纳米片厚度可控,性能稳定,有利于后续使用。

[0037] 上述二维金属有机炔纳米片由以下二维金属有机炔纳米片的制备方法制备得到。

[0038] 相应的,本发明一实施例还提供了一种二维金属有机炔纳米片的制备方法。

[0039] 该方法包括如下步骤:

[0040] S01. 提供一基底,将所述基底置于容器中;

[0041] S02. 配置有机炔配体、金属化合物和催化剂的混合溶液,将所述混合溶液加入到所述容器中,静置反应,在所述基底的表面生长二维金属有机炔纳米片;

[0042] 其中,所述有机炔配体含有至少含有三个炔基及一个苯环;所述金属化合物含有二价及以上金属离子;所述二维金属有机炔纳米片的结构通式如下:

[0043] $\left[R \left(\equiv M \equiv \right)_m \right]_n$ 。

[0044] 其中,所述R为至少含有三个炔基及一个苯环的有机炔配体;M为含有二价及以上金属离子的金属配体; $3 \leq m \leq 6$; $n \geq 3$ 。

[0045] 具体的,在上述步骤S01中,提供一基底,将所述基底置于容器中,优选的,所述基底材料选自金属、硅片、石英片、玻璃片、二氧化硅、碳化硅、蓝宝石、砷化铝、氟化钙中的任意一种。提供基底材料,主要是使二维金属有机炔纳米片能够贴于基底材料的表面进行生长,有利于收集二维金属有机炔纳米片。优选的,所述基底材料使用前需清洗干净并烘干。

[0046] 具体的,在上述步骤S02中,配置有机炔配体、金属化合物和催化剂的混合溶液,将所述混合溶液加入到所述容器中,静置反应,在所述基底的表面生长二维金属有机炔纳米片优选的,所述有机炔配体、所述金属化合物、所述催化剂的摩尔比为100:(120~220):(0.01~2)。按照上述摩尔比进行反应能够得到结构规律重复的二维多孔结构,此类结构对称的聚合物表现出优异的光学饱和吸收性,有利于用于光限幅器件使用。通过调整各物质的摩尔比,进一步调整得到的二维金属有机炔纳米片的厚度,得到的二维金属有机炔纳米片厚度均一、可控,性能稳定,有利于后续使用。若金属化合物的添加量过多或过少,均会影响有机炔配体的添加量,进而影响二维金属有机炔纳米片的分子量。若催化剂的添加量过少,则催化效果较差,会降低化学反应的速率和反应程度,不利于二维金属有机炔纳米片生

成;若催化剂的添加量过多,也会影响反应程度,不利于二维金属有机炔纳米片生成。优选的,所述有机炔配体、金属化合物、催化剂的摩尔比为100:(140~210):(0.05~1)。按照此摩尔比进行反应能够得到结构规律重复性更优的二维多孔结构,此类结构对称的聚合物表现出优异的光学饱和和吸收性,更有利于用于光限幅器件使用。

[0047] 优选的,所述催化剂包括碘化亚铜、三乙胺、二异丙胺中的至少一种,加入催化剂的目的是促进金属化合物与有机炔配体进行反应,生成聚合物。

[0048] 优选的,所述金属化合物选自氯化汞或反式-二(三烷基膦)二氯化铂。采用氯化汞或反式-二(三烷基膦)二氯化铂作为金属化合物的原料与有机炔进行反应,金属化合物在碱性催化剂的催化下,能够脱出氯离子,金属与端炔键进行化学反应生成聚合物。

[0049] 在本发明一实施例中,所述二维金属有机炔纳米片的制备方法包括如下步骤:

[0050] S11. 提供一基底,将所述基底置于容器中;

[0051] S12. 将所述有机炔配体溶解于第一有机溶液中得第一混合物;将所述金属化合物溶解于去离子中得第二混合物,量取相同体积的所述第一混合物和所述第二混合物加入所述容器中,再加入所述催化剂得到第三混合物;将所述第三混合物静置反应后进行清洗,得到生长于基底材料表面的二维金属有机炔纳米片。

[0052] 具体的,在上述步骤S11中,提供一基底,将所述基底置于容器中;具体操作步骤如上述步骤S01所述,此处不再赘述。

[0053] 具体的,在上述步骤S12中,将所述有机炔配体溶解于第一有机溶液中得第一混合物;将所述金属化合物溶解于去离子中得第二混合物,量取相同体积的所述第一混合物和所述第二混合物加入所述容器中,再加入所述催化剂得到第三混合物。

[0054] 优选的,所述第一有机溶剂选自己烷、环己烷、甲苯、二甲苯、二氯苯中的一种。将所述有机炔配体溶解于第一有机溶液中得第一混合物,进一步优选的,在所述第一混合物中,所述有机炔配体的浓度为0.20~5.0mM。优选的,在所述第二混合物中,所述金属化合物的浓度为0.50~5.0mM。保证所述有机炔配体的浓度和所述金属化合物的浓度为上述浓度范围才能获得形貌好和成分正确的目标产物。若浓度太高,获得的纳米片表面会产生一些成分不同的纳米颗粒,或者纳米片的透明性低;若浓度太低,肉眼看不到纳米片的产生,或者纳米片太薄而导致肉眼看不见。量取相同体积的所述第一混合物和所述第二混合物加入所述容器中,再加入所述催化剂得到第三混合物。

[0055] 具体的,将所述第三混合物静置反应后进行清洗,得到生长于基底材料表面的二维金属有机炔纳米片。

[0056] 优选的,将所述第三混合物静置反应的反应时间为2~200小时。反应后进行清洗,得到生长于基底材料表面的二维金属有机炔纳米片。优选的,所述二维金属有机炔纳米片生长于第一混合物和第二混合物两相界面,待生长完全之后,用针筒轻轻将纳米片下面的水相和上面的有机相分别抽除,再加入去离子水和有机溶剂进行清洗3~5次,清洗后抽除,分别清洗干净水相中的金属化合物或配合物和有机炔配体;抽除掉去离子水和有机溶剂后,二维金属有机炔纳米片贴于基底表面上,用基底将纳米片转移。

[0057] 在本发明另一实施例中,所述二维金属有机炔纳米片的制备方法包括如下步骤:

[0058] S21. 提供一基底,将所述基底置于容器中;

[0059] S22. 将所述有机炔配体、所述金属化合物溶解于第一有机溶剂中得第一有机混合

物,将所述催化剂溶解于与第一有机溶剂不相容的第二有机溶剂中得第二有机混合物,量取相同体积的所述第一有机混合物和所述第二有机混合物加入所述容器中静置反应后进行清洗,得到生长于基底表面的二维金属有机炔纳米片。

[0060] 具体的,上述S21步骤与上述S01步骤相同,为了节约篇幅,此处不再赘述。

[0061] 具体的,在上述S22步骤中,将所述有机炔配体、所述金属化合物溶解于第一有机溶剂中得第一有机混合物,将所述催化剂溶解于与第一有机溶剂不相容的第二有机溶剂中得第二有机混合物;优选的,所述第一有机溶剂选自氯苯或二氯苯,此有机相可以同时溶解有机炔配体和金属化合物。优选的,所述第二有机溶剂为与第一有机溶剂不相容的有机溶剂,所述第二有机溶剂选自乙二醇或异丙醇;优选的,在所述第二有机混合物中,所述催化剂的浓度为0.001~0.05mM。

[0062] 具体的,量取相同体积的所述第一有机混合物和所述第二有机混合物加入所述容器中,静置反应后进行清洗,得到生长于基底表面的二维金属有机炔纳米片。优选的,所述静置反应的时间为2~200小时。优选的,所述二维金属有机炔纳米片生长于第一有机混合物和第二有机混合物两相界面,待生长完全之后,用针筒轻轻将纳米片第一有机混合物和第二有机混合物分别抽除,再加入去离子水和有机溶剂进行清洗3~5次,清洗后抽除,分别清洗干净水相中的金属化合物或配合物和有机炔配体;抽除掉去离子水和有机溶剂后,二维金属有机炔纳米片贴于基底表面上,用基底将纳米片转移。

[0063] 本发明提供的二维金属有机炔纳米片的制备方法,不仅原料简单易得,而且方法简单,只需要对原料进行溶解、再混合反应便可制备得到二维金属有机炔纳米片,制备方法简便、快捷,能够进行大量生产。

[0064] 相应的,本发明实施例还提供一种饱和吸收器件,所述饱和吸收器件的材料为上述的二维金属有机炔纳米片或由上述的二维金属有机炔纳米片的制备方法制备得到的二维金属有机炔纳米片。

[0065] 优选的,上述制备得到的生长于基底表面的二维金属有机炔纳米片经过后处理得到的二维金属有机炔纳米片可直接用作饱和吸收器件。

[0066] 进一步优选的,所述制备得到的生长于基底表面的二维金属有机炔纳米片经过后处理的方法为:将生长于基底表面的二维金属有机炔纳米片在真空烘箱中于120~200℃退火0.5~5h后,可直接用作饱和吸收体器件。退火的目的是改善材料的形貌和完善材料的结晶度,使制备得到的二维金属有机炔纳米片能够直接用作饱和吸收体器件。温度是通过热重分析仪确定的,退火的温度不能高于材料的初始分解温度,但也不能低于材料的玻璃化转变温度。若退火温度太高,二维金属有机炔纳米片材料会分解;若退火温度太低,则起不到完善二维金属有机炔纳米片材料形貌的作用。

[0067] 优选的,所述饱和吸收器件可应用于激光被动调Q或锁模元件中。

[0068] 本发明提供的一种饱和吸收器件,采用上述二维金属有机炔纳米片或由上述二维金属有机炔纳米片的制备方法制备得到的二维金属有机炔纳米片作为所述饱和吸收器件的材料,基于所述二维金属有机炔纳米片厚度可控、均一,微观结构可控,光学饱和吸收性能强,制备方法简单,故用于饱和吸收器件的激光调控性能稳定且优异。

[0069] 现以所述二维金属有机炔纳米片及其制备方法为例,对本发明进行进一步详细说明。

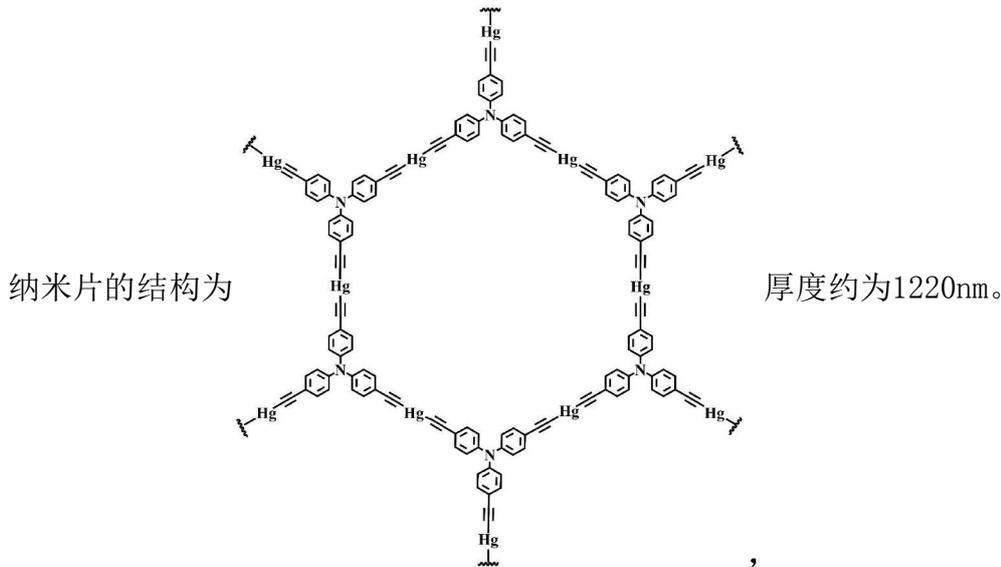
[0070] 实施例1

[0071] 制备一种二维金属有机炔纳米片,有机炔配体选用三(4-乙炔基苯)胺,金属化合物选用氯化汞,催化剂选用三乙胺;所述二维金属有机炔纳米片的制备方法,包括如下步骤:

[0072] 提供一石英片放置于容器中;

[0073] 将3.0mg所述三(4-乙炔基苯)胺溶解于5ml己烷中得第一混合物;将6.0mg氯化汞溶解于10mL去离子水中得第二混合物,量取相同体积的所述第一混合物和所述第二混合物加入所述容器中,再加入一滴三乙胺得到第三混合物;

[0074] 将所述第三混合物静置2~200小时,再进行清洗,两相界面生成浅黄色二维汞有机炔纳米片,得到生长于基底表面的二维金属有机炔纳米片,制备得到的二维金属有机炔



[0075] 可直接用作饱和吸收器件的材料制备方法如下:将所述制备得到的二维金属有机炔纳米片放置于真空烘箱中于150℃退火处理1.5小时,即可得到直接用作饱和吸收器件的材料。

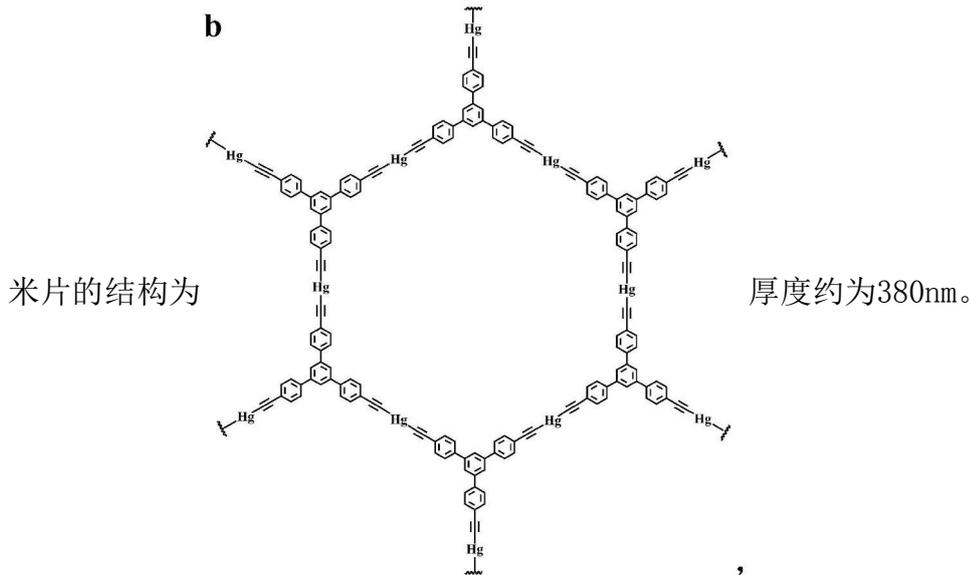
[0076] 实施例2

[0077] 制备一种二维金属有机炔纳米片,有机炔配体选用1,3,5-三乙炔苯,金属化合物选用氯化汞,催化剂选用三乙胺;所述二维金属有机炔纳米片的制备方法,包括如下步骤:

[0078] 提供一石英片放置于容器中;

[0079] 将1.4mg所述1,3,5-三乙炔苯溶解于10ml己烷中得第一混合物;将5.5mg氯化汞溶解于10mL去离子水中得第二混合物,量取相同体积的所述第一混合物和所述第二混合物加入所述容器中,再加入一滴三乙胺得到第三混合物;

[0080] 将所述第三混合物静置2~200小时,再进行清洗,两相界面生成透明二维汞有机炔纳米片,得到生长于基底表面的二维金属有机炔纳米片,制备得到的二维金属有机炔纳



[0081] 可直接用作饱和吸收器件的材料制备方法如下:将所述制备得到的二维金属有机炔纳米片放置于真空烘箱中于140℃退火处理0.5小时,即可得到直接用作饱和吸收器件的材料。

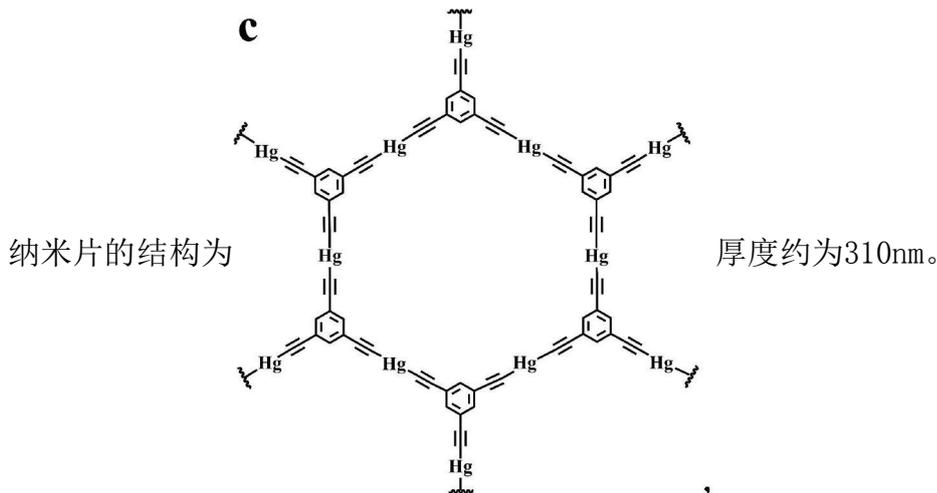
[0082] 实施例3

[0083] 制备一种二维金属有机炔纳米片,有机炔配体选用1,3,5-三乙炔苯,金属化合物选用氯化汞,催化剂选用三乙胺;所述二维金属有机炔纳米片的制备方法,包括如下步骤:

[0084] 提供一石英片放置于容器中;

[0085] 将1.1mg所述1,3,5-三乙炔苯溶解于5ml己烷中得第一混合物;将2.5mg氯化汞溶解于5mL去离子水中得第二混合物,量取相同体积的所述第一混合物和所述第二混合物加入所述容器中,再加入一滴三乙胺得到第三混合物;

[0086] 将所述第三混合物静置2~200小时,再进行清洗,两相界面生成透明色二维汞有机炔纳米片,得到生长于基底表面的二维金属有机炔纳米片,制备得到的二维金属有机炔



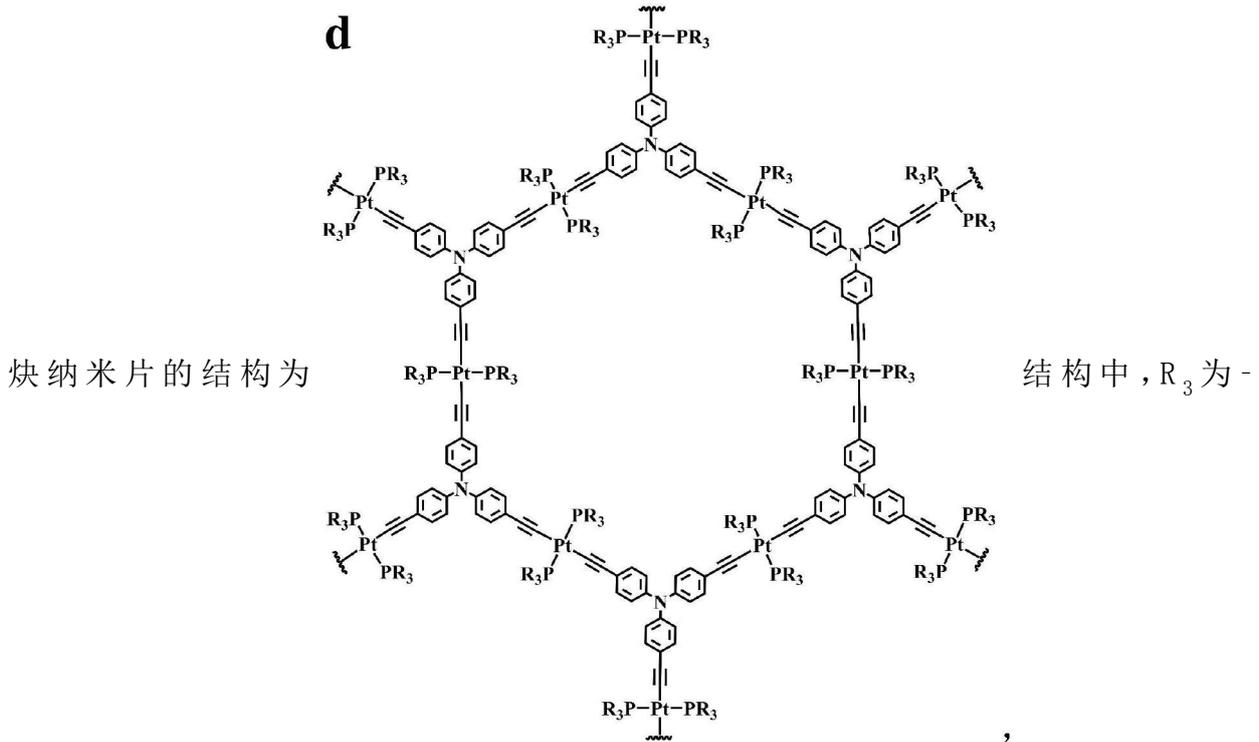
[0087] 可直接用作饱和吸收器件的材料制备方法如下:将所述制备得到的二维金属有机炔纳米片放置于真空烘箱中于140℃退火处理1小时,即可得到直接用作饱和吸收器件的材料。

[0088] 实施例4

[0089] 制备一种二维金属有机炔纳米片,有机炔配体选用三(4-乙炔基苯)胺,金属化合物选用反式-二氯二(三乙基膦)铂,催化剂选用碘化亚铜;所述二维金属有机炔纳米片的制备方法,包括如下步骤:

[0090] 提供一石英片放置于容器中;

[0091] 将2.5mg所述三(4-乙炔基苯)胺、5.2mg反式-二氯二(三乙基膦)铂溶解于10mL二氯苯中;将0.005mg催化剂碘化亚铜分散于10ml乙二醇中,将两相置于所述容器中,形成两相,用滴管将一滴三乙胺加入上层的乙二醇中静置反应,得到两相界面生成淡黄色的含铂二维纳米片,得到生长于基底表面的二维金属有机炔纳米片,制备得到的二维金属有机



$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$; 厚度约为220nm。

[0092] 可直接用作饱和吸收器件的材料制备方法如下:将所述制备得到的二维金属有机炔纳米片放置于真空烘箱中于160℃退火处理2小时,即可得到直接用作饱和吸收器件的材料。

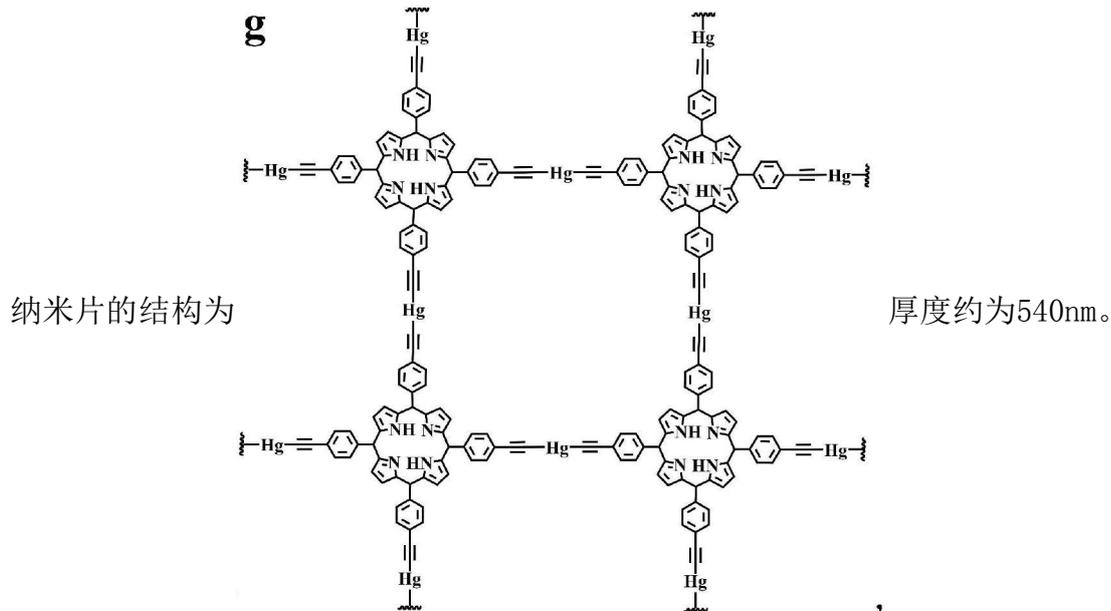
[0093] 实施例5

[0094] 制备一种二维金属有机炔纳米片,有机炔配体选用(9E,19E)-5,10,15,20-四(4-乙炔基苯基)-5H,6H,10H,15H,20H卟啉,金属化合物选用氯化汞,催化剂选用三乙胺;所述二维金属有机炔纳米片的制备方法,包括如下步骤:

[0095] 提供一石英片放置于容器中;

[0096] 将3.8mg所述(9E,19E)-5,10,15,20-四(4-乙炔基苯基)-5H,6H,10H,15H,20H卟啉溶解于6mL甲苯中得第一混合物;将2.0mg氯化汞溶解于6mL去离子水中得第二混合物,量取相同体积的所述第一混合物和所述第二混合物加入所述容器中,再加入一滴三乙胺得到第三混合物;

[0097] 将所述第三混合物静置2~200小时,再进行清洗,两相界面生成深紫色二维汞有机炔纳米片,得到生长于基底表面的二维金属有机炔纳米片,制备得到的二维金属有机炔



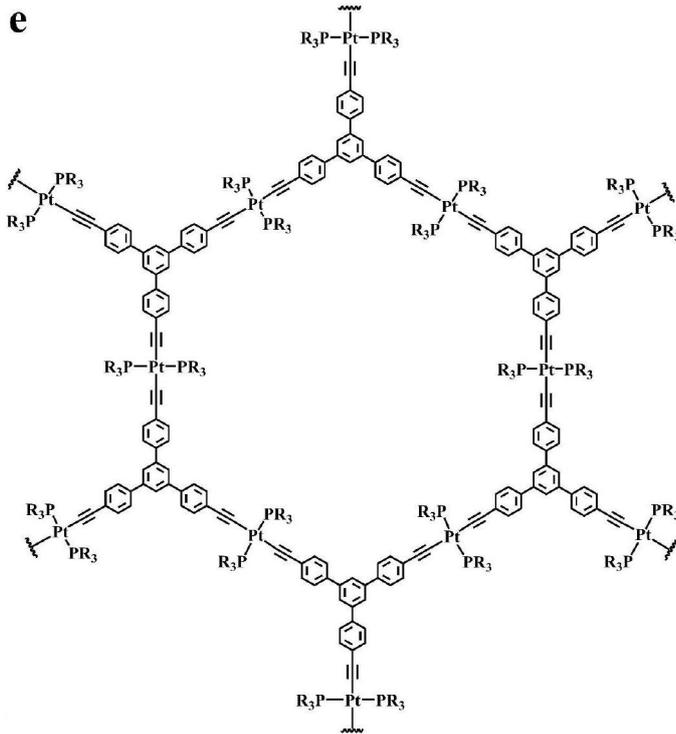
[0098] 可直接用作饱和和吸收器件的材料制备方法如下:将所述制备得到的二维金属有机炔纳米片放置于真空烘箱中于150℃退火处理1.5小时,即可得到直接用作饱和吸收器件的材料。

[0099] 实施例6

[0100] 制备一种二维金属有机炔纳米片,有机炔配体选用4,4''-二乙炔基-5'-(4-乙炔基苯基)-1,1',3',1'''-三苯基,金属化合物选用反式-二氯二(三丁烯基膦)铂,催化剂选用碘化亚铜;所述二维金属有机炔纳米片的制备方法,包括如下步骤:

[0101] 提供一石英片放置于容器中;

[0102] 将1.5mg所述4,4''-二乙炔基-5'-(4-乙炔基苯基)-1,1',3',1'''-三苯基、4.5mg反式-二氯二(三丁烯基膦)铂溶解于8mL二氯苯中;将0.004mg催化剂碘化亚铜分散于8ml乙二醇中,将两相置于所述容器中,形成两相,用滴管将一滴三乙胺加入上层的乙二醇中静置反应,得到两相界面生成含黄色的含铂二维纳米片,得到生长于基底表面的二维金属有机炔纳米片,制备得到的二维金属有机炔纳米片的结构为



结构中, R_3 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3-$; 厚度约为

380nm。

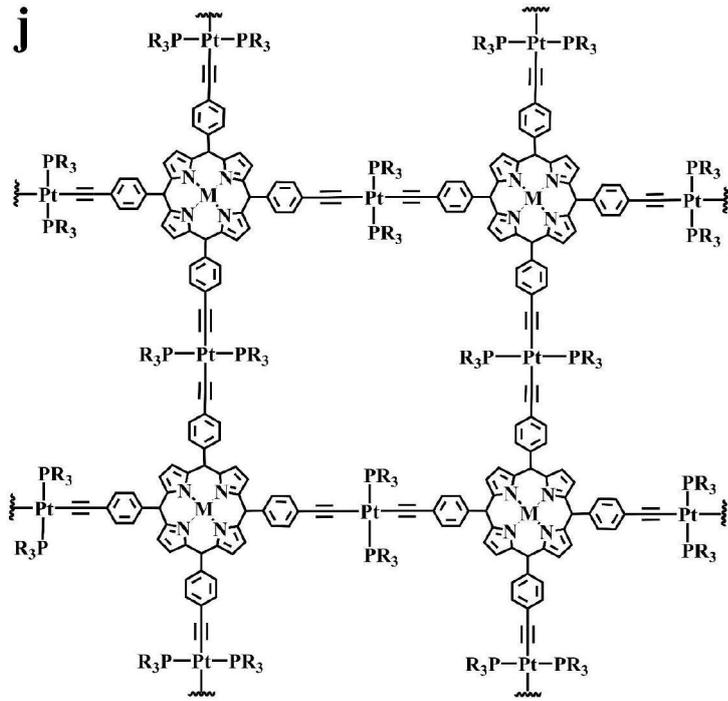
[0103] 可直接用作饱和吸收器件的材料制备方法如下:将所述制备得到的二维金属有机炔纳米片放置于真空烘箱中于 180°C 退火处理 1.2 小时,即可得到直接用作饱和吸收器件的材料。

[0104] 实施例 7

[0105] 制备一种二维金属有机炔纳米片,有机炔配体选用 (9E,19E)-5,10,15,20-四(4-乙炔基苯基)-5H,6H,10H,15H,20H 卟啉钴,金属化合物选用反式-二氯二(三甲基膦)铂,催化剂选用碘化亚铜;所述二维金属有机炔纳米片的制备方法,包括如下步骤:

[0106] 提供一石英片放置于容器中;

[0107] 将 2.0mg 所述 (9E,19E)-5,10,15,20-四(4-乙炔基苯基)-5H,6H,10H,15H,20H 卟啉钴、5.5mg 反式-二氯二(三甲基膦)铂溶解于 10mL 二氯苯中;将 0.006mg 催化剂碘化亚铜分散于 10ml 乙二醇中,将两相置于所述容器中,形成两相,用滴管将一滴三乙胺加入上层的乙二醇中静置反应,得到两相界面生成深酒红色的含铂二维纳米片,得到生长于基底表面的二维金属有机炔纳米片,制备得到的二维金属有机炔纳米片的结构为



结构中, M选自镍金属、铁金属、钴金

属、锌金属、铜金属、铂金属的任意一种, R_3 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3-$; 厚度约为180nm。

[0108] 可直接用作饱和吸收器件的材料制备方法如下: 将所述制备得到的二维金属有机炔纳米片放置于真空烘箱中于 165°C 退火处理1.8小时, 即可得到直接用作饱和吸收器件的材料。

[0109] 将上述实施例1和实施例3制备得到的二维金属有机炔纳米片进行激光Z-扫描分析, 分析结果如图2所示, 激光Z-扫描技术获得的二维金属有机炔纳米片的饱和和非线性吸收理论拟合曲线, 图中HgL1为上述实施例1制备得到的二维金属有机炔纳米片, HgL2为上述实施例3制备得到的二维金属有机炔纳米片。曲线可以看出HgL1和HgL2纳米片随着输入通量的增加, 刚开始有一段近线性的曲线, 而输入通量达到 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 后, 出现明显的弯曲, 显示处饱和和非线性吸收性能。具有此性能的二维金属有机炔纳米片可用于饱和吸收体的器件。

[0110] 对上述实施例1制备得到的二维金属有机炔纳米片的被动调Q (Nd:YAG) 性能进行分析, 分析结果如下, 如图3所示, 吸收泵功率为3.33W时, 最大连续波和调Q输出功率分别为1.39W和50mW。记录输出光谱, 中心波长为1064nm, 与Nd:YAG的最大发射峰一致。如图4、图5所示, 在2.01~3.33W的泵浦区实现了稳定的被动调Q激光工作, 随着吸收泵浦功率的增加, 脉冲宽度减小, 重复频率、脉冲能量和峰值功率基本呈上升趋势。脉冲序列和单脉冲波形如图6所示, 重复频率为380kHz的脉冲串, 最短脉冲宽度为145.1ns, 最大脉冲能量为 $0.132\mu\text{J}$, 最大峰值功率为0.91W。

[0111] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已, 并不用以限制本发明, 凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等, 均应包含在本发明的保护范围之内。

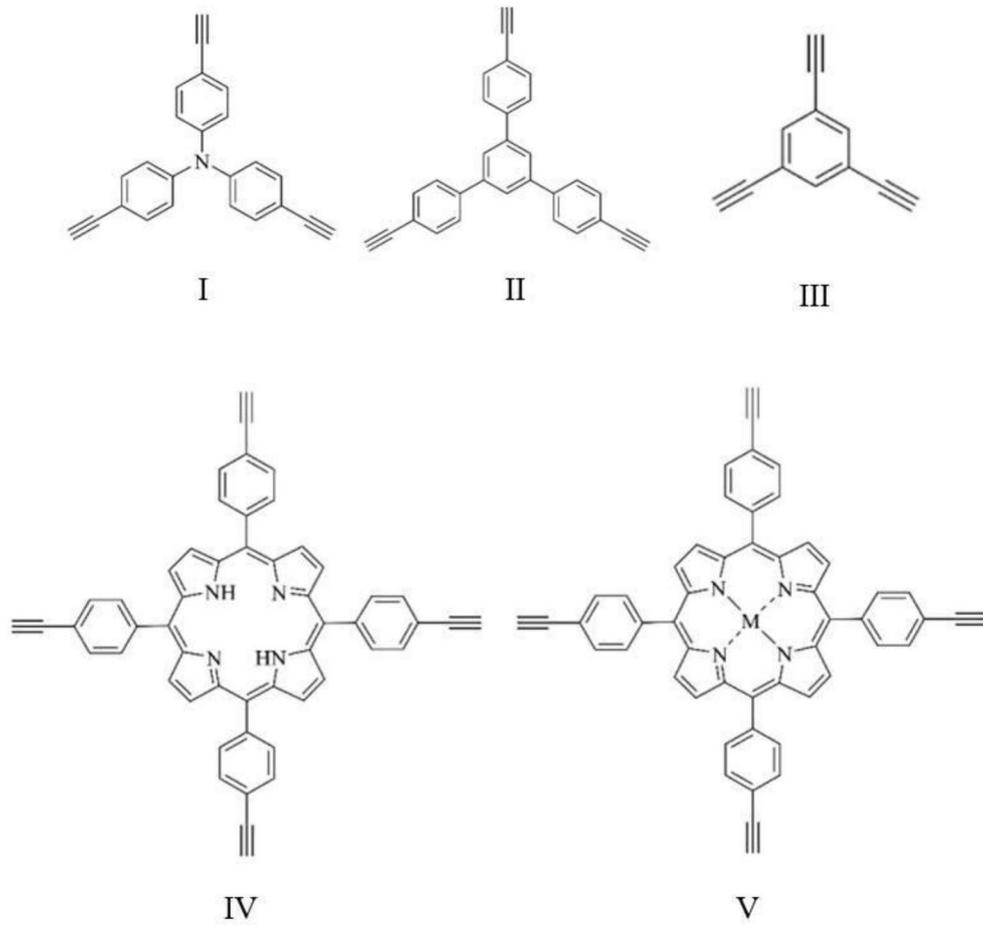


图1

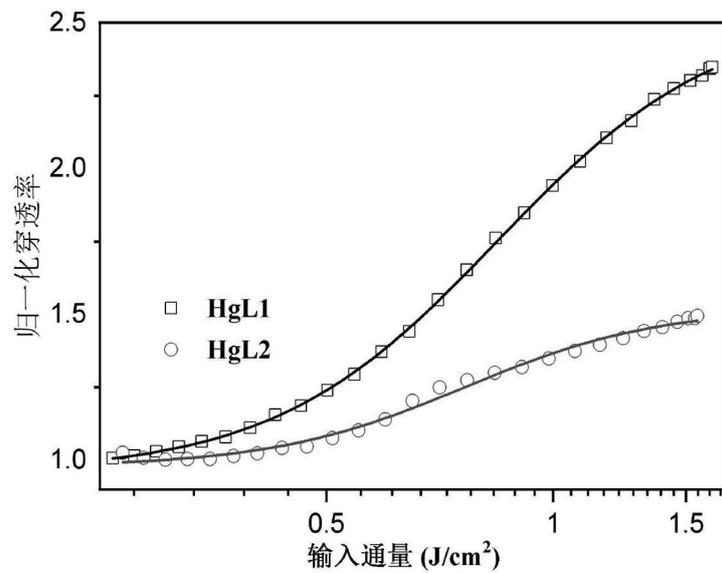


图2

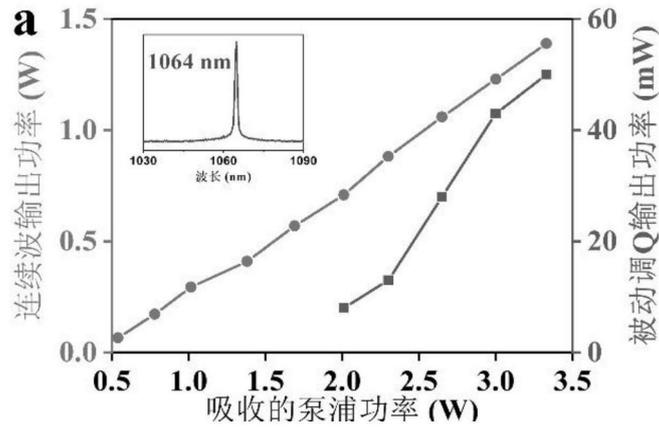


图3

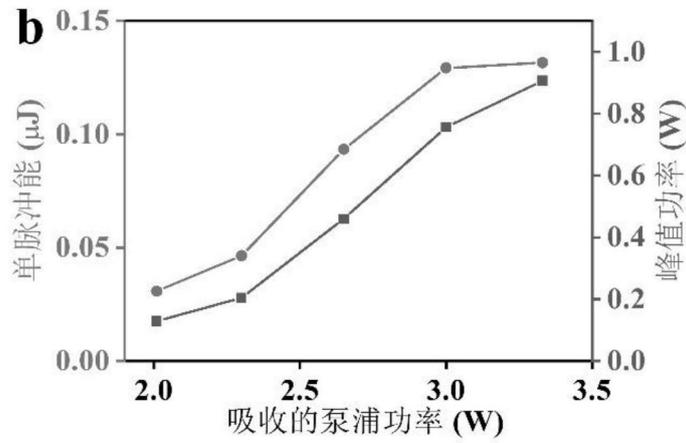


图4

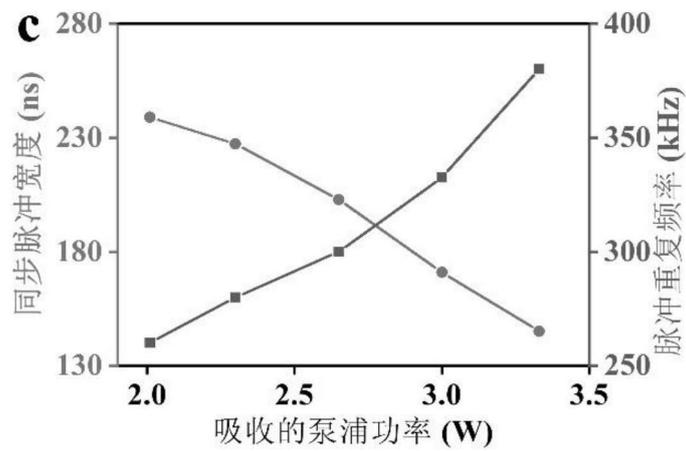


图5

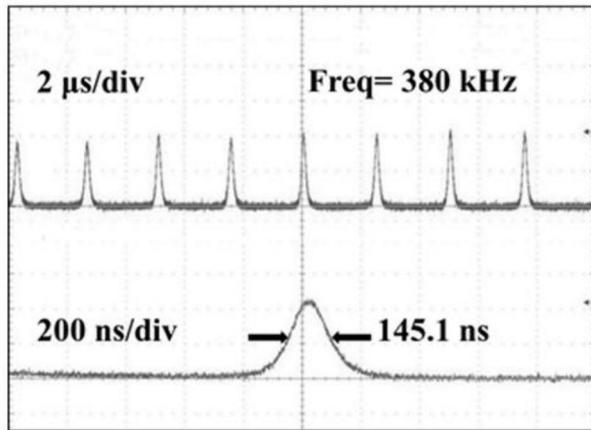


图6