

文章编号 1671-2730(2008)02-0092-03

碳纳米管非线性光限幅机理的研究

袁艳红¹, 侯 洵², 王相虎¹, 赵 华¹

(1. 上海电机学院 应用数理研究所, 上海 200240; 2. 中国科学院
西安光学精密机械研究所 瞬态光学与光子技术国家重点实验室, 西安 710068)

摘 要: 用化学气相沉积法制备了多壁碳纳米管, 经扫描电镜分析得其具有较好的形貌和结构。研究了该多壁碳纳米管对波长 1 064 nm 激光的光限幅性质, 发现该样品具有非常明显的光限幅特性, 激发态吸收截面为 $\sigma_e = 3.32 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ 。应用 Z-扫描(Z-scan)技术研究表明, 碳纳米管的光限幅机制主要为激发态吸收。

关键词: 多壁碳纳米管; 光限幅; Z-扫描

中图分类号: TB 383 **文献标识码:** A

Study on the Mechanism of Nonlinear Optical Limiting in Multiwalled Carbon Nanotubes

YUAN Yanhong¹, HOU Xun², WANG Xianghu¹, ZHAO Hua¹

(1. Institute of Applied Mathematics and Physics, Shanghai Dianji University, Shanghai 200240, China;

2. State Key Laboratory of Transient Optics & Photonics, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710068, China)

Abstract: The multiwalled carbon nanotubes (MWNTs) were synthesized by a chemical vapor deposition method and the SEM graph shows that the sample has good construe. The optical limiting properties of MWNTs were investigated with 1 064nm laser. MWNTs has perfect optical limiting property and the excited-state absorption cross-section was $3.32 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$. The experiments by Z-scan indicate that the phenomenon is mainly attributed to the excited state absorption.

Key words: multiwalled carbon nanotubes; optical limiting; Z-scan

自 S. Iijima 1991 年发现碳纳米管以来, 碳纳米管一直是科学研究的热点。它拥有优良的力学性能、电学性能和光学性能^[1-6], 在高强度的复合材

料、纳米尺寸材料、微机械、存储材料、电子器件和储氢材料等方面有着广泛的应用前景。

现代激光技术的发展使得激光在测距、雷达、制

收稿日期: 2008-04-23

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(60336020); 上海电机学院资助项目(07C405)

作者简介: 袁艳红(1966—), 女, 教授, 博士, 专业方向为纳米材料的光电特性, E-mail: yuanyh@sdju.edu.cn;

侯 洵, 男, 中国科学院院士

导和通讯等领域得到日益广泛的应用,但随之而来的是它容易造成人眼及系统中光电传感器和设备的损伤。因此,激光防护材料的研制成为越来越迫切的需要。广泛研究的激光防护材料主要有有机分子(主要为染料类)、聚合物、 C_{60} 及其衍生物。近年来,碳纳米管已经表现出良好的光限幅性质,逐渐成为光限幅材料研究的热点,但其光限幅的机制尚无定论,主要有非线性吸收^[7]、非线性散射^[8]等。为此笔者制备了多壁碳纳米管,进行了光限幅和Z-scan实验,得到了材料的光限幅曲线,分析了材料的光限幅机理。

1 实验及结果分析

1.1 材料的合成

多壁碳纳米管用化学气相沉积法制备,制备时将装有200 mg二茂铁(Ferrocene)的瓷舟放入石英管中,再将石英管放入程序控制加热炉。在反应前通入Ar气将石英管内空气排出,避免二茂铁被氧化。以15 °C/min速率使管内温度迅速升至400 °C,使二茂铁升华,然后以200 ml/min通入Ar气并使管内温度升至1 200 °C。此时再以10 ml/min通入 C_2H_4 ,且继续通入Ar气,在1 200 °C下反应30 min后,关掉电源使其自然冷却至室温。用JEOL公司生产的JSM-6700F(SEM)扫描电镜进行形貌和结构分析,由图1可见,大多数纳米管长是在30~50 μm 之间,它们的直径在50 nm之内,碳纳米管比较完整,表面清晰。

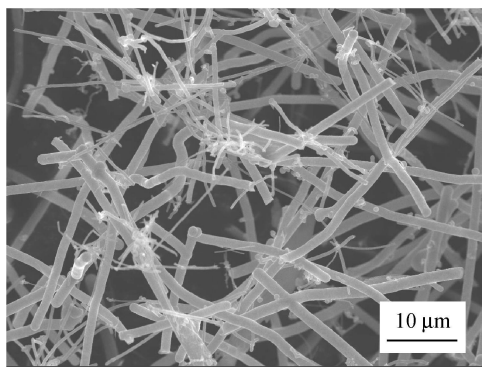


图1 多壁碳纳米管的SEM照片

Fig.1 The SEM micrograph of MWNTs

1.2 光限幅实验

为了研究多壁碳纳米管的光限幅特性,进行了光限幅测量,实验原理如图2所示,光源来自Nd:

YAG脉冲激光器,波长为1 064 nm,脉宽35 ps,重复率10 Hz,激光光束为近高斯分布,输出单脉冲能量约为120 μJ ,激光经光强调节器AT后,由分束器BS分成两束:1束作为参考光,有探测器D₁(J3-05能量探测器)接受检测入射光能量的变化;另1束经透镜L₁聚焦于样品S的中心处,输出光经透镜L₂为平行光后,有探测器D₂(J3-05能量探测器)接受,测量输出能量变化。

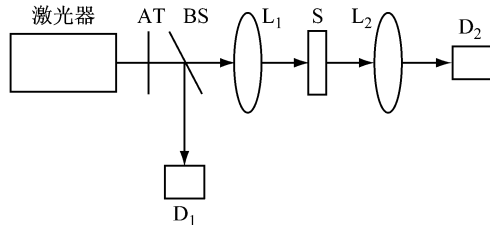


图2 光限幅实验原理图

Fig.2 The experimental setup of optical limiting

将样品溶解在甲苯中,装在2 mm厚的石英比色皿中,调节浓度使线性透过率分别为78%,53%的2份样品。实验时,将样品置于光路中S处。调节AT改变入射光强,记录D₁,D₂所采集到的脉冲能量数值。对数据进行处理,得到样品的输出能量与输入能量的关系,实验结果如图3所示。

在很小的入射光强时(<70 μJ),透射光能量随入射光能量的增大而线性增大,样品的输出、输入能量为线性关系。随着入射光能量的不断增大,透射能量增长的速度明显变慢,并逐渐趋于平台,产生了光限幅效应。由图3可见,线性透过率分别为78%,53%样品的限幅阈值(透过率降到线性透过率一半时的输入能量)300 μJ ,220 μJ ,钳位置(输入能量为无限大时的输出能量)分别为260 μJ ,120 μJ 。

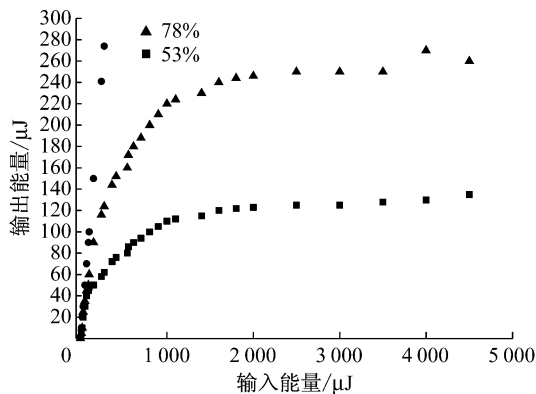


图3 光限幅实验结果

Fig.3 The experimental result of optical limiting

光限幅的机制有非线性吸收、热致非线性散射等,为了分析样品的非线性机制,笔者进行了开孔 Z-scan 实验。

1.3 Z-scan 实验

图 4 是 Z-scan 实验原理图,为了消除激光能量波动对实验的影响, D_1 置于样品的后方。 D_1 、 D_2 与光限幅实验中相同。激光脉冲经 AT 后用 $f=300$ mm 的透镜 L 聚焦,在焦点后方 75 cm 处放置直径为 2 mm 的小孔(小孔线性透过率 $S=0.1$),小孔前的分束器 BS 将透过样品的光束分为两束:一束直接进入探测器 D_1 ,用来检测总的吸收情况的变化;另一束光经小孔进入探测器 D_2 ,它的强度变化是非线性吸收和非线性折射的综合效应。样品溶于甲苯中,装在 2 mm 厚的石英比色皿中,线性透过率为 78%。图 5 中黑点是开孔 Z-scan 实验结果。

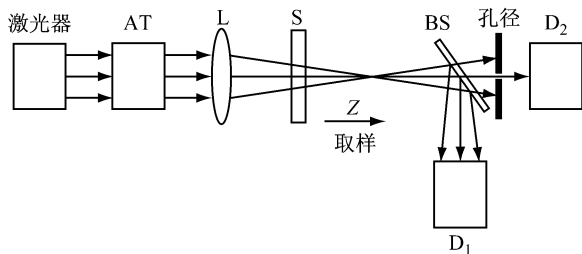


图 4 Z-scan 实验原理图

Fig.4 The experimental setup of Z-scan

由图 5 可见,当样品在焦点附近时,非线性透过率明显下降,在焦点处透过率降低了 25%。利用激发态吸收公式^[9]

$$T_{\text{norm}} \approx 1 - \frac{\alpha_0 \sigma_E F L_{\text{eff}}}{4 h \nu} \quad (1)$$

式中, T_{norm} 为归一化透过率; α_0 为样品线性吸收系数; σ_E 为激发态吸收截面; $F=2\epsilon/\pi\omega^2$ 为轴上 Z 处的能流; ϵ 是输入脉冲能量; ω 是光斑半径; $L_{\text{eff}}=[1-e^{-\alpha_0 L}]/\alpha_0$, L 为样品厚度

用式(1)对 Z-scan 实验拟合,结果如图 5 实线所示。发现理论与实验之间符合得很好,得到 $\sigma_E=3.32 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ 。这标志着材料具有较大的非线性吸收。

由于实验时激光脉冲重复率为 10 Hz,不足以形成热量的积累,所以可以排除热致非线性散射的存在,实验时也没有观察到其它形式的散射。说明光限幅的主要机制为激发态非线性吸收。

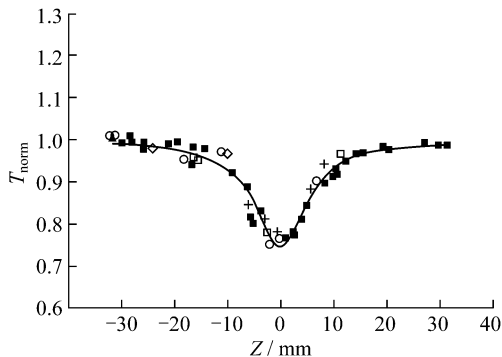


图 5 开孔 Z-scan 实验曲线

Fig.5 The experimental result of the open aperture Z-scan data

2 结 论

用化学气相沉积法制备了多壁碳纳米管,扫描电镜照片显示该样品具有较好的形貌和结构。研究了该多壁碳纳米管的光学非线性,并对两种不同线性透过率的样品进行了光限幅测试。发现这两种多壁碳纳米管的甲苯溶液对波长 1 064 nm 的激光具有明显的光限幅效应。利用 Z-scan 技术得到了样品有比较大的激发态吸收截面,故笔者认为碳纳米管的光限幅效应主要起源于材料的激发态反饱和和吸收。

参考文献:

- [1] Nilius N, Ernst N, Freund H J, *et al*. Photon Emission from Individual Supported Gold Clusters: Thin Film Versus Bulk Oxide [J]. Surface Science Letter, 2001, 478(3): 327-332.
- [2] Cinta S, Vogel E, Maniu, *et al*. SERS Mechanisms of the Vitamin PP on Different Au and Ag Surfaces [J]. Journal of Molecular Structure, 1999, 482(6): 679-684.
- [3] Lazarides A, Lance Kelly K, Jensen T R, *et al*. Optical Properties Metal Nanoparticles and Nano Particle Aggregates Important in Biosensors [J]. Journal of Molecular Structure, 2000, 529(1): 59-63.
- [4] Hickey S G, Riley D J. Underpotential Deposition of Copper on Electrodes Modified with Colloidal Gold [J]. Electrochemistry Communications, 1999, 1(1): 116-118.

(下转第 98 页)

- magnetometer Based on Electron Tunneling [C]// Proceedings 1996 IEEE-MEMS Workshop·San Diego CA:[s.n.],1996:467—472.
- [2] Dilella D, Whitman L J, Colton R J, *et al.* A micro-machined Magnetic-field Sensor Based on an Electron Tunneling Displacement Transducer [J]. *Sensors and Actuators*, 2000, 86:8—20.
- [3] Kubena R L, Atkinson G M, Robinson W P, *et al.* A new Miniaturized Surface Micro Machined Tunneling Accelerometer [J]. *IEEE Electron, Device Letters*, 1996, 17(6):306—308.
- [4] 朱俊华,周兆英,叶雄英,等.微型隧道效应磁强计的设计和加工工艺研究[J].*微细加工技术*,2001(1):53—56.
- [5] 龙志峰.微硅电子隧道加速度计的设计和工艺实验研究[D].北京:清华大学,2002.
- [6] 汤学华,尤政,杨拥军.水平式隧穿磁强计的建模与仿真[J].*压电与声光*,2005,27(5):566—568.
- [7] 汤学华,尤政.水平式隧穿磁强计的性能实验[J].*清华大学学报:自然科学版*,2006,46(2):203—205.
- [8] 马欣龙,王永梁.梳齿式微机械力平衡加速度计[J].*中国惯性技术学报*,2002,10(3):55—60.
- [9] 吴徽,刘理天,杨景铭.表面微机械静电梳状驱动结构的研究[J].*清华大学学报:自然科学版*,1999,39(S1):69—73.
- [10] 李宏生.硅微机械梳齿静电谐振器的建模与分析[J].*压电与声光*,2002,24(5):421—424.
- [11] 汤学华,尤政,胡晓莉.隧穿磁强计驱动电压的理论计算与实验验证[J].*传感技术学报*,2006,19(05):2047—2049.
- [12] 汤学华,尤政,杨建中.谐振式隧穿磁强计的理论研究[J].*微纳电子技术*,2003(Z1):407—408.

(上接第 91 页)

- [2] 顾安忠.液化天然气技术[M].北京:机械工业出版社,2003.
- [3] 美国安然国际(中国)公司.液化天然气接收站/联合循环电厂一体化与一体化设计方案研究[Z].[S.1.]:美国安然国际(中国)公司,1999.
- [4] 王坤,顾安忠,鲁雪生,等.LNG冷能利用技术及经济分析[J].*天然气工业*,2004,24(7):122—125.
- [5] 林文胜,顾安忠,鲁雪生,等.空分装置利用LNG冷量的热力学分析[J].*深冷技术*,2003(3):26—30.
- [6] Xiong Y Q, Hua B. Simulation and Analysis of the Air Separation Process by Using LNG Cold Energy [J]. *Journal of Shaanxi University of Science and Technology: Natural Science Edition*, 2007, 25(3):68—72,76.
- [7] Lee G S, Chang Y S, Kim M S, *et al.* Thermodynamic Analysis of Extraction Processes for the Utilization of LNG Cold Energy [J]. *Cryogenics*, 1999(1):35—40.
- [8] 熊永强,李亚军,华贵.液化天然气中轻烃分离工艺的优化设计[J].*华南理工大学学报:自然科学版*,2007,35(7):62—66.
- [9] 中国海洋石油总公司.LNG冷能利用展望[Z].北京:中国海洋石油总公司,2006.

(上接第 94 页)

- [5] Yuan Y H, Miao R C, Hou X. Photoluminescence of Multiwalled Carbon Nanotubes Excited by Light of Different Wavelength [J]. *Chin. Phys.*, 2006, 15(11):2761—2764.
- [6] Yuan Y H, Miao R C, Liu B Y. Van Hove Singularities and Nonlinear Photoluminescence in Multiwalled Carbon Nanotubes [J]. *Opt. Electron Lett.*, 2006, 2(3):186—188.
- [7] Mishra S R, Rawat H S, Mehendale S C. Reverse Saturable Absorption and Optical Limiting in C₆₀ Solution in the Near-infrared [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 71(1):46—48.
- [8] Sun X, Yu R Q, Xu G Q, *et al.* Broadband Optical Limiting with Multiwalled Carbon Nanotubes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73(25):3632—3634.
- [9] Qu S L, Chen Y, Song Y L, *et al.* Enhanced Excited-state Optical Nonlinearities in Novel Metallophthalocyanine Compound (C₁₂H₂₅O)₈PcPb [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2001, 18(11):1476—1478.