

可溶性碳纳米管 Z 扫描实验研究

张 鹏^{1)†} 牛燕雄¹⁾²⁾ 何琛娟³⁾ 禹 焯¹⁾

1) 军械工程学院光学与电子工程系, 石家庄 050003)

2) 天津大学精密仪器与光电子工程学院, 光电信息技术科学教育部重点实验室, 天津 300072)

3) 中国科学院物理研究所光物理实验室, 北京 100080)

(2005 年 8 月 15 日收到, 2005 年 11 月 12 日收到修改稿)

以可溶性碳纳米管为研究对象, 进行了 Z 扫描实验. 实验中通过改变样品的参量, 研究了材料在不同浓度和不同厚度下的 Z 扫描曲线特性. 实验分别在 532nm 和 1064nm 的激光下进行, 并分别进行了开孔和闭孔实验. 材料的闭孔 Z 扫描曲线没有明显的峰谷对称结构, 而开孔 Z 扫描曲线呈现关于原点对称的单一谷形状, 表明样品存在较强的非线性吸收效应, 非线性吸收可能是其主要的光限幅机理.

关键词: 可溶性碳纳米管, Z 扫描, 限幅机理

PACC: 4265, 6146

1. 引 言

自 1991 年日本科学家饭岛(Iijima)在电弧放电中首次发现碳纳米管^[1]以来, 由于碳纳米管独特的物理和化学性质, 在高强度复合材料、信息存储、电子器件、储氢和微机械等领域有着广泛的应用前景^[2-4]. 碳纳米管光限幅是近些年来人们关注的一个热点, 实验证明碳纳米管具有宽带光限幅效应, 是非常有应用前景的限幅材料之一.

Z 扫描(Z-scan)技术是由 Sheik-Bahae 等人^[5]于 1989 年首先提出的, 它采用单光束灵敏地测量材料的非线性折射和非线性吸收系数, 同时也可以用于研究材料的光限幅特性. 为了进一步提高 Z 扫描技术的灵敏度和应用范围, 很多新技术和新理论被引入到其中^[6,7], 其研究也得到了广泛的发展.

我们曾经研究了可溶性碳纳米管的光限幅特性^[8]. 为了研究其光限幅效应产生的机理, 本文分别在 1064nm 和 532nm 激光下对这种材料进行了 Z 扫描实验. 在实验中通过改变材料的厚度, 来研究“薄”介质和“厚”介质状态下的 Z 扫描曲线特性. 实验材料采取了 3 种不同的浓度, 并分别进行了闭孔和开孔 Z 扫描. 通过实验研究了这种材料的 Z 扫描曲线特性, 并从开孔和闭孔 Z 扫描曲线的特征, 以及在不同状态下的表现探讨了其光限幅机理. 上述实验

对于研究可溶性碳纳米管材料的非线性参量以及光限幅机理具有非常重要的参考意义.

2. 实验及分析

2.1. 实验条件

实验材料为可溶性多壁碳纳米管, 直径分布约 10—30nm, 未溶解前材料呈黑色粉末状, 溶解后溶液呈灰色半透明. 实验中溶剂为氯仿(CHCl_3), 溶液盛放在晶科光仪公司生产的玻璃比色皿中, 其厚度分别为 1mm, 2mm 和 5mm, 以分别研究不同厚度的 Z 扫描曲线特性. 溶液浓度配成 1mm 厚时, 对 500nm 激光的线性透过率分别为: 70%, 60% 和 46.5%. 选取厚度为 1mm、透过率为 60% 的样品, 分别由 SHIMADZU 公司的 UV-2501PC 紫外-可见光自记录光谱仪(190—900nm)和中科院物理所 ROPER SCIENTIFIC 公司的三光栅单色光谱仪(900—1200nm)测定了空比色皿以及样品的线性透过率曲线, 分别如图 1—3 所示(图 3(b)为 70% 透过率的样品).

从图 1 中可以看出, 在紫外波段有一个透过率截止区, 这是由于玻璃比色皿对此波段的吸收很强, 而在 400—900nm 之间, 比色皿的透过率大约保持在 85% 左右. 图 2 是以图 1 为基线扫描出来的, 可以看

† E-mail: zhangp_optics@sina.com

出样品在 500nm 处的线性透过率为 60% ,随着波长的增加 ,透过率呈非线性的增加 ,同时由于玻璃对紫外光的强吸收作用 ,在 300nm 前的数据已无法记录 .从图 3 可以看出 ,透过率曲线也呈非线性上升趋势 ,

不过在约 1150nm 处出现了一个谷值 ,而且对于两种浓度都有这种现象的发生 .由于石英比色皿在此波长处没有类似情况 ,因此这应该也与所采用的玻璃比色皿对光的吸收有关 .

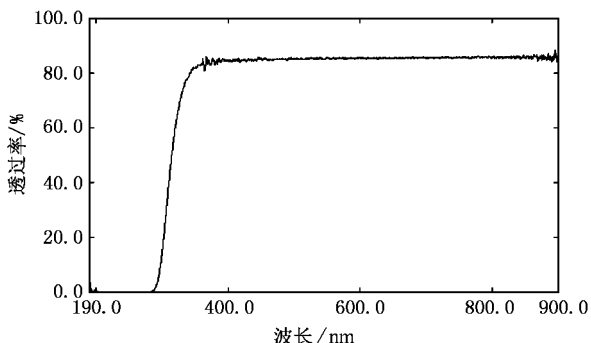


图 1 空比色皿的透过率光谱

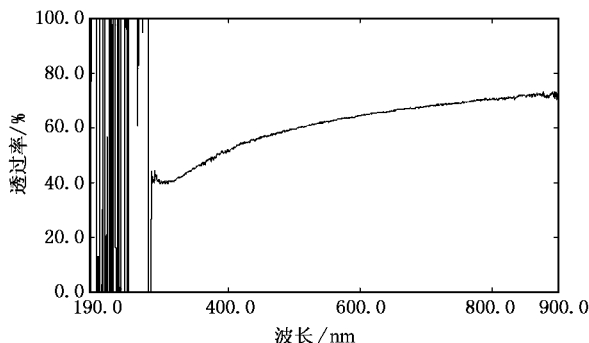


图 2 190—900nm 的样品透过率谱线(线性透过率 60%)

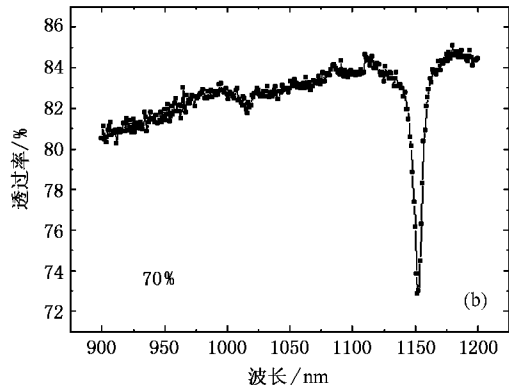
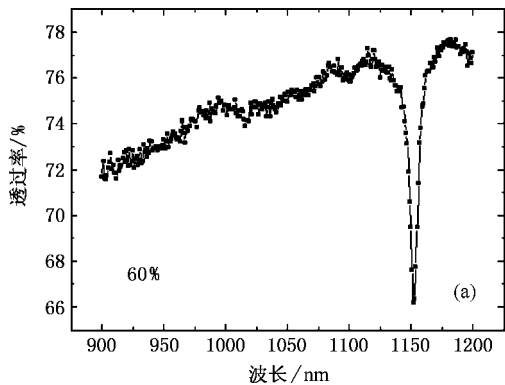


图 3 900—1200nm 的样品透过率谱线 (a)线性透过率 60% (b)线性透过率 70%

2.2. 实验装置

我们进行了碳纳米管溶液的 Z 扫描实验 ,装置如图 4 .

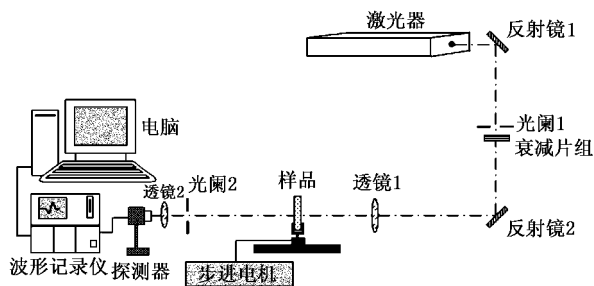


图 4 Z 扫描实验的装置图

激光器的出射激光经反射镜 1 进入光路 ,通过光阑 1 和衰减片组的调整后 ,再经反射镜 2 以及透

镜 1 会聚后照射到样品上 .光阑的作用是滤除杂光 ;衰减片的作用是降低光束能量 .样品盛放在比色皿中 ,固定在支架上 ;光源采用的是中科院物理所光物理实验室的 Quantel International 激光器 .激光器放置在超净室内 ,重复频率 10Hz ,脉宽 8ns ,脉冲能量 71μJ ,输出稳定度 20% ;实验环境为湿度 65% ,温度 24℃ .步进电机驱动器为 BCO2-1A4D 高速步进电机驱动器 ,步长 0.5mm .探测器与波形记录仪 (BOXCAR)相连 ,波形记录仪与计算机连接 ,探测器采集的数据经波形记录仪传送至计算机处理 .闭孔实验中光阑的线性透过率为 10% .

2.3. 实验结果

图 5 和图 6 是样品在不同状态下的开孔 Z 扫描曲线 ,图 5 对应 1064nm 激光 ,图 6 对应 532nm 激光 .由于开孔 Z 扫描对非线性折射不敏感 ,因而测

量的是样品的非线性吸收.从图中可以看出, z 扫描曲线呈现近似中心对称的单一谷结构,且谷的位置出现在坐标原点处,这与非线性吸收的理论曲线是一致的.这是由于样品沿着 z 轴移动时,在样品离聚焦点较远处,激光光强度较小,非线性效应不明显,因此透过率曲线近似为1,这说明此时与不放置样品时的透过率几乎是一样的,样品不起作用.当样品离聚焦点较近时,光斑减小,激光强度增大,样品逐渐显示出非线性效应,透过率降低,从而引起归一化透过率的降低.当样品位于聚焦点时,光斑最小、光强度最大,样品的非线性效应最强,因此归一化透过率曲线出现谷值.这些现象与非线性吸收作用的特征是非常相似的,说明碳纳米管溶液可能存在较强的非线性吸收作用.另外,由图5(a)和图6(b)可以看出,样品的浓度越高(本文中溶液的浓度是以线

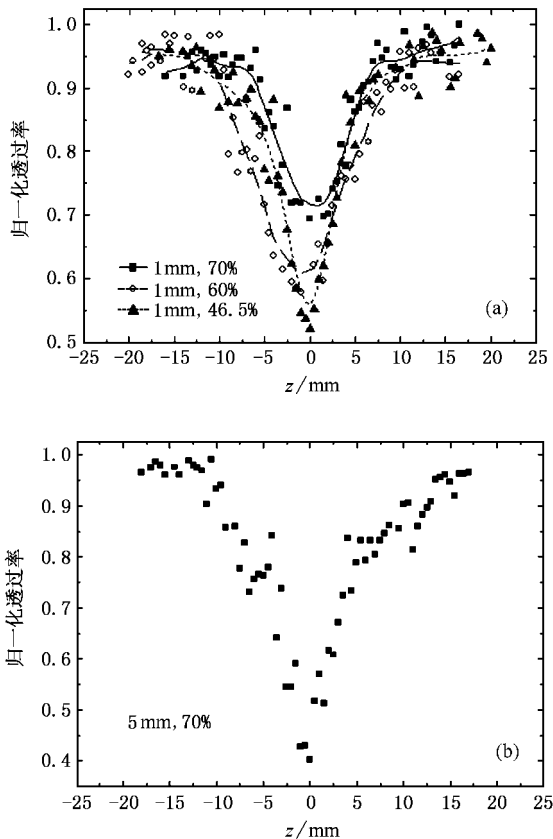


图5 波长1064nm的开孔 z 扫描曲线 (a)同一厚度不同浓度;(b)厚样品

性透过率来定义的),厚度越大,则“谷”就越深,这也与非线性吸收效应的特点相吻合,因为浓度越高、厚度越大,则样品中碳纳米管的数量就越多,非线性吸收作用就越强.种种迹象表明,非线性吸收应该是碳

纳米管溶液光限幅的主要机理之一.

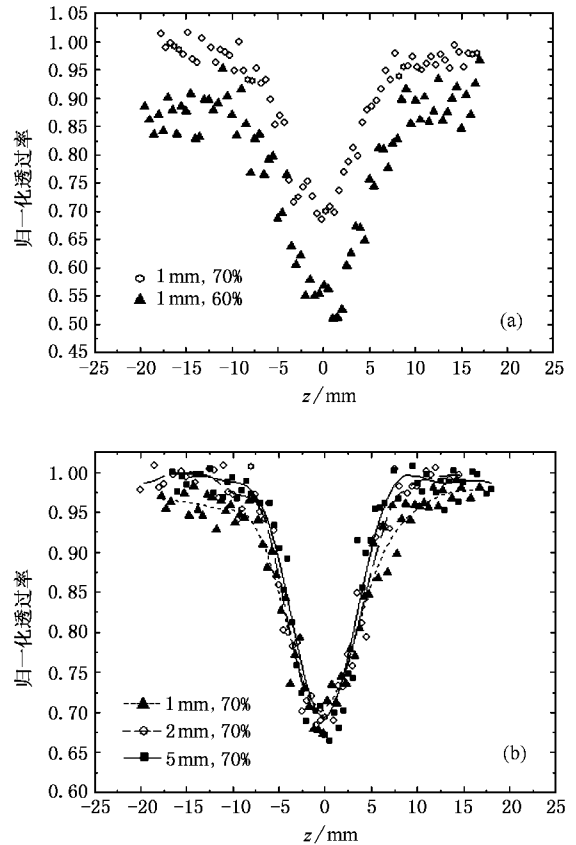


图6 波长532nm的开孔 z 扫描曲线 (a)同一厚度不同浓度;(b)同一浓度不同厚度

图7和图8是样品在不同状态的闭孔 z 扫描曲线.从图可以看出,曲线并没有出现理想非线性折射 z 扫描中峰谷对称的形状.这种结果也许与激光光斑的高斯型不理想有关,但是却与Mishra等人所做的单壁碳纳米管水悬浮液的闭孔 z 扫描结果相似^[9].在Mishra等人的实验中,他们认为 z 扫描曲线中没有峰的存在,说明悬浮液中非线性散射效应比非线性折射强得多,在本实验中,曲线没有明显的峰值,同样也说明了碳纳米管溶液中非线性折射作用较弱,其在光限幅中不起主要作用.

3. 讨论与结论

碳纳米管悬浮液的光限幅机理已被认为主要是基于非线性散射,关于其限幅性质和 z 扫描特性的研究很多^[9-13].而可溶性碳纳米管限幅性质的研究近年来也屡有报道^[14-16],但是关于其 z 扫描的研究却鲜有所见.目前,可溶性碳纳米管的限幅机理仍然

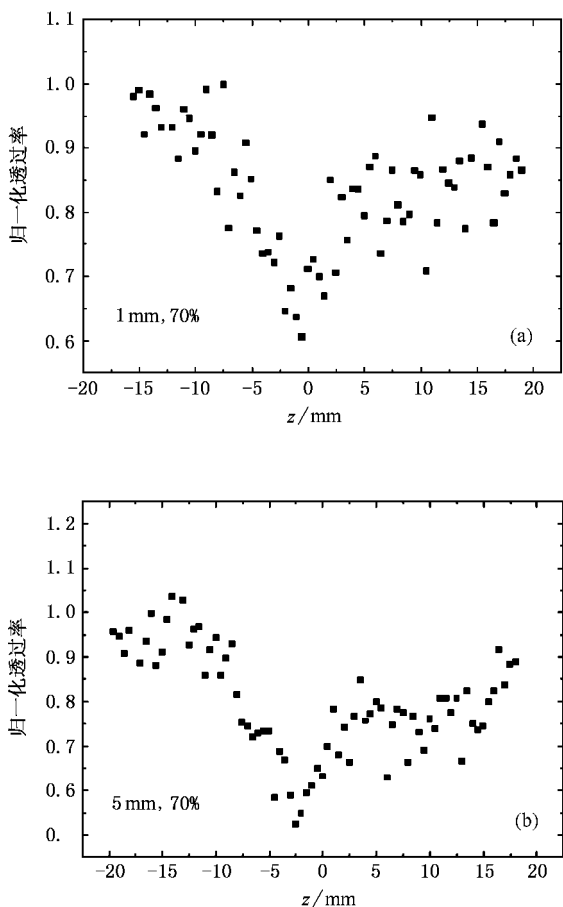


图 7 波长 1064nm 的闭孔 Z 扫描曲线 (a) 样品厚 1mm (b) 样品厚 5mm

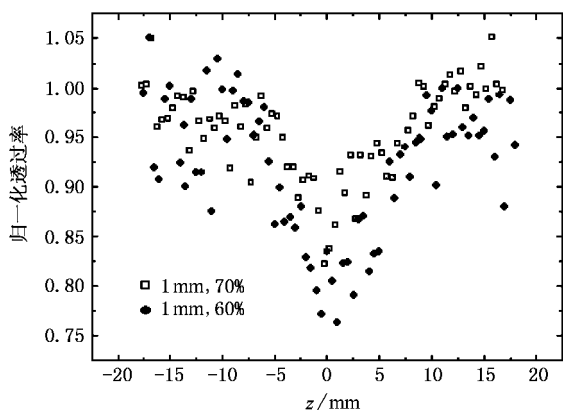


图 8 波长 532nm 的闭孔 Z 扫描曲线

存在争议. Riggs 等人的研究表明在相同的实验条件下, 碳纳米管溶液的限幅效果与悬浮液存在显著区别, 原因可能是在悬浮液中碳纳米管是成束的, 而在溶液中是分散的, 而且不同溶剂的溶液其紫外/可见透过率光谱相似, 却明显有别于悬浮液, 这些吸收是由聚合物结合的碳纳米管单独起作用的, 因此他们认为其限幅机理为非线性吸收^[14]. 这一推论被近来提出的纳秒闪光光分解测量法(nanosecond flash photolysis)得到的结果所支持. 该方法测量的碳纳米管甲苯或氯仿溶液的瞬时吸收光谱显示, 在 350—850nm 的范围内溶液存在无特征的宽带吸收, 与基态吸收非常相似^[15]. 但是又有学者通过研究溶剂对可溶性碳纳米管限幅效果的影响, 发现采用低沸点溶剂的溶液其光限幅要强于高沸点溶剂的溶液, 这说明可溶性碳纳米管的限幅机理应是非线性吸收和非线性散射共同作用的结果^[16]. 而我们通过 Z 扫描实验发现, 碳纳米管溶液的闭孔 Z 扫描没有明显的峰谷结构, 因此可以说明非线性折射不是其主要的限幅机理; 另外, 我们利用文献 [10] 中的实验方法来测量碳纳米管溶液的非线性散射, 但并没有得到明显的强度与角度的依赖关系, 因此也暗示着非线性散射不是其主要的机理. 而且在 Vivien 等人的研究中, 他们通过对比实验, 发现碳纳米管悬浮液在不同入射强度下开孔 Z 扫描曲线的谷宽度变化明显, 而且比一般的非线性吸收 Z 扫描要宽^[12]. 而本实验中开孔 Z 扫描曲线呈单一对称谷结构, 在不同浓度、不同厚度时谷的深度发生明显变化, 但是宽度变化不大, 且归一化透过率与碳纳米管的浓度存在明显的依赖关系, 因此与非线性散射的现象不同, 却与非线性吸收效应相吻合, 这进一步印证了非线性吸收极有可能就是其光限幅机理. 根据 Z 扫描的理论公式还可以由实验曲线来计算材料的非线性吸收系数等参量, 这为进一步研究可溶性碳纳米管的三阶非线性, 以及从能级理论解释其光限幅行为提供了依据和参考.

感谢中国科学院化学研究所郭志新研究员的有益指导以及在实验材料的提供和准备上给予作者的极大帮助.



- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Zhang Z H , Peng J C , Chen X H , Zhang H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1150 (in Chinese) [张振华、彭景翠、陈小华、张 华 2001 物理学报 **50** 1150]
- [3] Cheng H M 2002 *Carbon Nanotubes Synthesis , Microstructure , Properties and Applications* (Beijing : Chemical Industry Press) p32—39 (in Chinese) [成会明 2002 纳米碳管制备、结构、物性及应用 (北京 : 化学工业出版社) 第 32—39 页]
- [4] Sun J P , Wang T H 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2096 (in Chinese) [孙劲鹏、王太宏 2002 物理学报 **51** 2096]
- [5] Sheik-Bahae M , Said A A , Van Stryland E W 1989 *Optics . Lett* **14** 955
- [6] Liu Z B , Zang W P , Tian J G *et al* 2003 *Acta Optica Sinica* **23** 641 (in Chinese) [刘智波、臧维平、田建国等 2003 光学学报 **23** 641]
- [7] Liu S M , Zhao H E , Guo R *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1735 (in Chinese) [刘思敏、赵红娥、郭 儒等 2004 物理学报 **53** 1735]
- [8] Niu Y X , Zhang P , He C J *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3661 (in Chinese) [牛燕雄、张 鹏、何琛娟等 2005 物理学报 **54** 3661]
- [9] Mishra S R , Rawat H S , Mehendale S C *et al* 2000 *Chem. Phys. Lett.* **317** 510
- [10] Sun X , Xiong Y N , Chen P *et al* 2000 *Appl. Opt.* **39** 1998
- [11] Vivien L , Anglaret E , Riehl D *et al* 1999 *Chem. Phys. Lett.* **307** 317
- [12] Vivien L , Anglaret E , Riehl D *et al* 2000 *Optics Communications* **174** 271
- [13] Sun X , Yu R Q , Xu G Q *et al* 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 3632
- [14] Riggs J E , Walker D B , Carroll D L *et al* 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 7071
- [15] Liu L Q , Zhang S , Hu T J *et al* 2002 *Chem. Phys. Lett.* **359** 191
- [16] Liu L Q , Zhang S , Qin Y J *et al* 2003 *Synthetic Metals* **135-136** 853

Z-scan experiment on soluble carbon nanotubes

Zhang Peng^{1)†} Niu Yan-Xiong¹⁾²⁾ He Chen-Juan³⁾ Yu Ye¹⁾

1) (Department of Optics and Electron Engineering , Ordnance Engineering College , Shijiazhuang 050003 , China)

2) (College of Precision Instrument and Optoelectronics Engineering , Key Laboratory of Opto-electronic Information Science and Technology of Ministry of Education , Tianjin University , Tianjin 300072 , China)

3) (Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China)

(Received 15 August 2005 ; revised manuscript received 12 November 2005)

Abstract

The Z-scan experiments were carried out to investigate the soluble carbon nanotubes. The thickness of sample is changed in order to study “ thin ” and “ thick ” sample respectively. The experiments are carried out using 8ns , 10Hz repetition rate laser pulses at 1064nm and 532nm. The transmittance curves of closed-aperture Z-scan show that nonlinear refraction is not the optical limiting mechanism of solubilized carbon nanotubes. The curves of opened-aperture Z-scan indicate that nonlinear absorption exists in this solution obviously , which may be the primary optical limiting mechanism of this material.

Keywords : solubilized carbon nanotubes , Z-scan , optical limiting mechanism

PACC : 4265 , 6146