

甲基红掺杂碳纳米管悬浮液的光限幅特性研究

沈学举[†] 王 龙 韩玉东 李 征

(解放军军械工程学院光学与电子工程系, 石家庄 050003)

(2009 年 5 月 11 日收到; 2009 年 7 月 14 日收到修改稿)

利用实验的方法研究了甲基红掺杂碳纳米管悬浮液对波长为 532 nm 激光的光限幅效应. 分析了样品厚度和入射激光重复频率对光限幅特性的影响, 并与纯碳纳米管悬浮液的光限幅特性进行了比较. 实验结果表明, 对于线性透过率为 60% (500 nm) 的碳纳米管悬浮液, 掺入甲基红后其沉淀速度明显减慢, 限幅阈值由 250 μJ 降低为 200 μJ ; 对于 2 和 5 mm 厚度的样品, 掺杂甲基红使碳纳米管悬浮液的箝位输出激光脉冲能量分别由 45 和 20 μJ 降低为 35 和 9 μJ .

关键词: 非线性光学, 光限幅效应, 甲基红, 染料掺杂碳纳米管悬浮液

PACC: 4265, 6146, 8760P

1. 引 言

光限幅材料的研究从最初的有机溶液、半导体材料、液晶材料、绿茶、碳黑颗粒发展到 C_{60} , C_{70} 溶液^[1-6], 然而各种材料都有一定的局限性. 实验表明, 碳纳米管对 532 和 1064 nm 激光都有很好的光限幅效果, 是一种很有潜力的宽带光限幅材料^[7-10]. Xie^[11] 从理论上证明, 掺杂法可能会提高碳纳米管的光限幅能力; Xu 等^[12] 通过实验发现, 硼掺杂可明显增强碳纳米管溶液的非线性效应. 甲基红是一种偶氮化合物, 在 500 nm 附近有强吸收作用, Deng 等^[13] 发现在向列相液晶中掺入微量甲基红杂质可使其呈现出超大光学非线性, 并深入研究了偶氮化合物对液晶材料非线性效应的增强机制^[14]. 本文以乙醇(分析纯)为溶剂配制碳纳米管悬浮液并掺入微量甲基红, 实验研究了不同重复频率的 532 nm 激光照射下不同厚度样品的光限幅效应, 与纯碳纳米管悬浮液的光限幅性能比较表明, 甲基红的掺入明显降低了碳纳米管悬浮液的光限幅阈值和箝位输出激光脉冲能量.

2. 实 验

2.1. 实验条件

实验所用的多壁碳纳米管(MWNTs)购自中国

科学院成都有机化学研究所, 其纯度 >95%, 直径分布为 10—20 nm, 长度为 30 μm , 呈黑色粉末状. 采用 JEOL 公司生产的 JSM-5900 型扫描电子显微镜(SEM)和 JEM-100CX 型透射电子显微镜(TEM)分别对其进行了结构表征, 如图 1 所示. 从 SEM 图中可以看出多壁碳纳米管排列杂乱无序, 管壁表面较为光滑, 说明碳纳米管的纯度较高, 没有明显的无定形碳等杂质附着在碳纳米管表层上; 从 TEM 图可知多壁碳纳米管之间相互缠绕, 形成纳米管团簇, 虽然每根碳纳米管都有较大的弯曲变形, 但并未断裂, 说明多壁碳纳米管具有很大的柔韧性.

溶剂为天津永大试剂公司生产的乙醇分析纯, 掺杂染料为购自天津恒兴化学试剂公司生产的甲基红指示剂. 采用超声波降解法振荡 1 h 配制碳纳米管悬浮液, 实验过程中将悬浮液装在晶科光学仪器公司生产的玻璃比色皿中进行测试. 样品浓度通过蒸发或加入无水乙醇来控制, 用 500 nm 光的透过率来标定其浓度, 对透过率为 60% 的样品, 逐渐加入少量甲基红粉末, 制得透过率为 20% 的掺杂悬浮液. 往 10 mL 乙醇中加入过量甲基红粉末, 充分搅拌后过滤制得甲基红饱和溶液.

用北京卓立汉光仪器公司的 Omni- λ 300 型光栅光谱仪测定厚度 2 mm 的空比色皿和不同样品的线性透过率曲线如图 2 所示. 图 2(b) 是以图 2(a) 为

[†] E-mail: shxjoptics@yahoo.com.cn

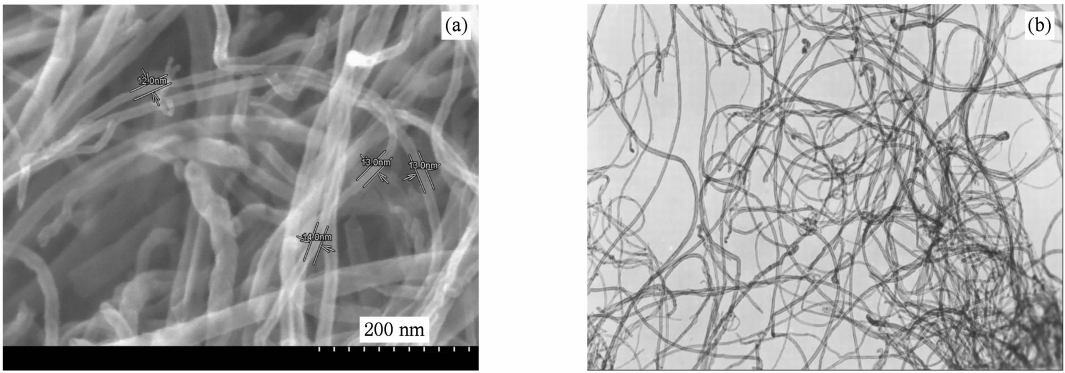


图 1 多壁碳纳米管(MWNTs)的电子显微镜图 (a)SEM,(b)TEM

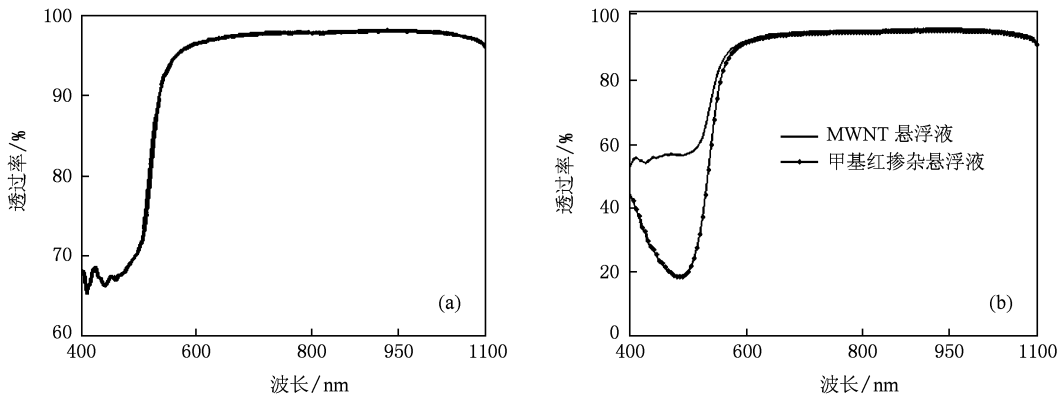


图 2 空比色皿和实验样品的光谱透过率曲线 (a)空比色皿,(b)实验样品

基准扫描出来的,可以看出,甲基红掺杂的碳纳米管悬浮液在 500 nm 附近出现一个强吸收峰,而且 400—550 nm 范围的透射率都有不同程度的降低.

2. 2. 实验装置

实验装置如图 3 所示,光源是 Beamtech Optronics 公司生产的 SGR-10 型 Nd:YAG 激光器,可输出波长 1064 和 532 nm 激光,能量不稳定性 < 5%. 实验使用 532 nm 激光,脉宽为 8 ns. 反射镜 M1,M2,M3 用于转折光路;光阑 S1,S2,S3 用于滤除杂光;样品放置在焦距 200 mm 透镜 L1 的焦点上;衰减片 A 将激光脉冲能量降低到合适值后,连续改变两偏振片 P1,P2 透光轴夹角可连续改变激光脉冲能量;由分光比 9:5 的分束镜 BS 分光后用能量计 D1 探测分束镜反射的激光脉冲能量,用以标记照射到样品的输入激光脉冲能量,能量计 D2 用于接收激光通过样品后的输出激光脉冲能量,所用能量计为 NIM-1000 型,测量不稳定性小于 5%.

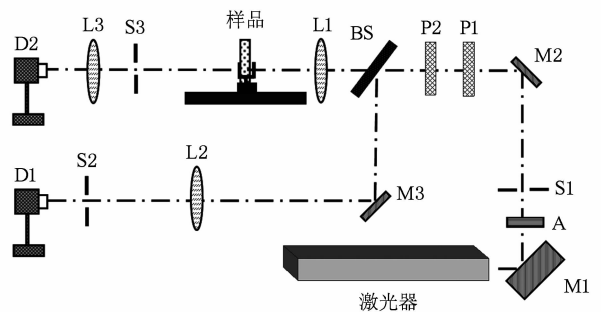


图 3 实验装置示意图 M 为反射镜,A 为衰减片,S 为光阑,P 为偏振片,L 为透镜,BS 为分束镜,D 为能量计

3. 实验结果及分析

实验中配制的碳纳米管悬浮液在厚度 2 mm 的比色皿中无色透明,加入少量甲基红后仍保持无色透明状,对视觉影响不大,但掺有甲基红的碳纳米管悬浮液的沉淀速度显著减慢.

分别将配制的纯碳纳米管悬浮液、纯甲基红饱和溶液和甲基红掺杂碳纳米管悬浮液样品置于厚度 2 mm 的比色皿中,使用图 3 所示的实验装置和重复频率 1 Hz 的 532 nm 激光实验测量三种样品的光限幅效应曲线如图 4 所示.

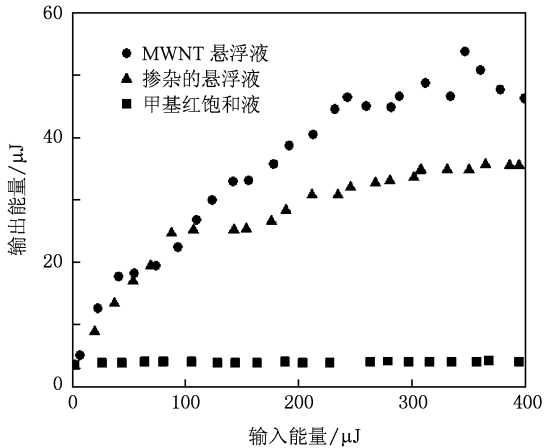


图 4 厚度 2 mm 样品的光限幅效应曲线

由图 4 可以看出,甲基红饱和溶液对 532 nm 激光有强吸收作用,其吸收作用随入射激光脉冲能量的增加而增加,使输出激光脉冲能量基本保持不变.对于掺杂甲基红和未掺杂甲基红的两种碳纳米管悬浮液样品,输入激光脉冲能量较低时,输出能量与输入能量成线性关系,且两者的输入-输出能量曲线基本重合;输入激光脉冲能量增大到 100 μJ 以后,掺杂样品输出激光脉冲能量明显小于纯碳纳米管悬浮液;当输入能量分别增加到 200 和 250 μJ 时,两种样品的输出激光脉冲能量各自稳定在 35 和 45 μJ 左右.因为碳纳米管悬浮液的光限幅效应主要源于非线性散射,碳纳米管吸收激光能量后将其传递给周围液体,液体蒸发形成微米尺度的气泡散射入射光;入射激光脉冲能量足够大时,碳纳米管吸收激光脉冲能量后气化,电离产生微等离子体,强烈的散射入射光,产生限幅效果^[15].甲基红染料的强吸收作用很可能使其周围液体生成更多的气泡^[16],从而使碳纳米管悬浮液的限幅阈值和箝位输出值分别由 250 和 45 μJ 降低为 200 和 35 μJ ,各自降低了 20% 和 22%,提高了样品的光限幅能力.

将纯碳纳米管悬浮液和掺杂甲基红的碳纳米管悬浮液分别置于厚度 5 mm 的比色皿中,实验测量的光限幅效应曲线如图 5 所示.比较图 4 和图 5 中曲线可以看出,厚度的增加使两种样品的限幅效果都有明显提高,箝位输出激光脉冲能量分别从 45 和

35 μJ 减小为 20 和 9 μJ .因为样品厚度增加,激光通过样品的光程增大,非线性散射增加,导致箝位输出激光脉冲能量降低.由于图 4 和图 5 中甲基红掺杂碳纳米管悬浮液的掺杂浓度相同,仅样品厚度由 2 mm 增加到 5 mm,其箝位输出激光脉冲能量相对于相同厚度的纯碳纳米管悬浮液箝位输出激光脉冲能量分别降低了 22% 和 55%,对试验中所用掺杂浓度的甲基红掺杂碳纳米管悬浮液,其箝位输出能量的降低值和样品厚度近似成正比关系.

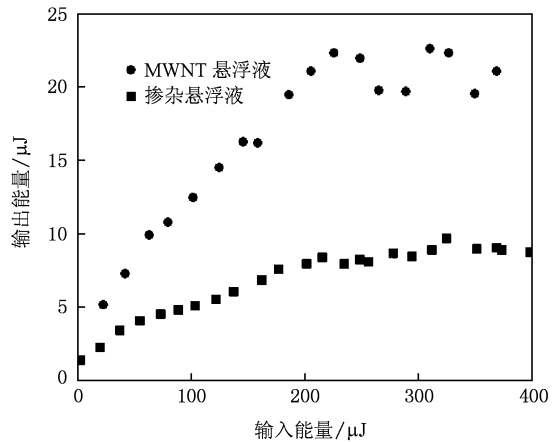


图 5 厚度 5 mm 样品的光限幅效应曲线

为研究激光重复频率对甲基红掺杂碳纳米管悬浮液限幅效果的影响,对 2 mm 厚度样品分别使用重复频率 1 和 5 Hz 的 532 nm 脉冲激光实验测量的光限幅效应曲线如图 6 所示.由图 6 中曲线看出,当入射激光脉冲能量小于 250 μJ 时,两重复频率下的输入-输出曲线基本重合.当入射激光脉冲能量大于 250 μJ 时,输出激光脉冲能量随 5 Hz 入射激光脉冲能量的增加逐渐增大,直到入射激光脉冲能量达

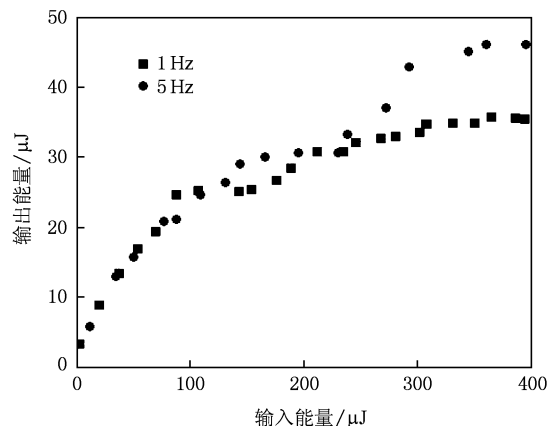


图 6 甲基红掺杂悬浮液对 1 和 5 Hz 重频激光的光限幅效应曲线

400 μJ 时输出激光脉冲能量才稳定在 50 μJ 左右. 为分析高重频激光照射下掺杂碳纳米管悬浮液在高输入能量区域光限幅能力减弱的原因, 实验测量了厚度 2 mm 的纯碳纳米管悬浮液在重复频率 1 和 5 Hz 的 532 nm 激光照射下的光限幅效应曲线, 如图 7 所示.

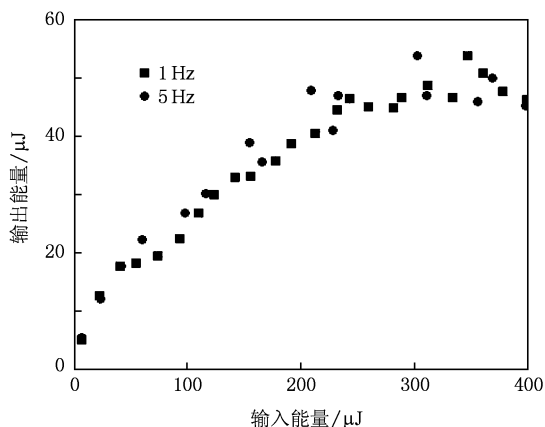


图 7 MWNT 悬浮液对 1 和 5 Hz 重频激光的光限幅效应曲线

由图 7 中曲线看出, 激光重复频率的增加对纯碳纳米管悬浮液的光限幅能力影响不大, 两种不同

重复频率激光照射下的光限幅曲线基本符合, 箝位输出能量均为 50 μJ 左右. 与 5 Hz 重频激光照射下甲基红掺杂的碳纳米管悬浮液箝位输出能量非常接近. 综合图 6 和图 7 所示的光限幅效果可知, 由于碳纳米管悬浮液中掺杂甲基红数量较少, 高重频高能量脉冲激光入射时, 甲基红分子的吸收能力容易达到饱和, 主要是碳纳米管起光限幅作用. 因此, 将甲基红掺入碳纳米管悬浮液中可以明显改进其对 532 nm 激光的光限幅能力, 尤其是对低重频 532 nm 激光的光限幅能力.

4. 结 论

一系列掺杂甲基红的碳纳米管悬浮液光限幅实验表明, 甲基红分子不仅可以改善碳纳米管悬浮液的溶解性, 而且其对 532 nm 激光的强吸收作用可以明显提高碳纳米管悬浮液的光限幅能力. 掺杂浓度相同时, 样品越厚, 光限幅能力的改进越明显. 碳纳米管作为一种有潜力的光限幅材料, 通过掺杂增强其溶解性并改进其光限幅效果, 对光限幅器件的实用化研究有重要意义.

[1] Khoo I C, Michael R R, Finn G M 1988 *Appl. Phys. Lett.* **52** 2108
 [2] Khoo I C, Slussarenko S, Guenther B D, Shi M Y, Chen P, Wood W V 1998 *Opt. Lett.* **23** 253
 [3] Jason E R, David B W, David L C, Sun Y P 2000 *Phys. Chem. B* **104** 7071
 [4] Golovev V V, Garrent W R, Chen C H 1996 *Opt. Soc. Am. B* **13** 2801
 [5] Luttl, K A 1992 *Nature* **356** 2555
 [6] Zhu P W, Wang P, Qiu W F, Liu Y Q, Ye C, Fang G Y, Song Y L 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1319
 [7] Sun X, Yu R Q, Xu G Q, Ji W 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 3632
 [8] Niu Y X, Zhang P, He C J, Duan X F, Yu Y, Yao J Q 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3661 (in Chinese) [牛燕雄、张鹏、何琛娟、段晓峰、禹焯、姚建铨 2005 物理学报 **54** 3661]
 [9] Zhang P, Niu Y X, He C J, Yu Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2730 (in Chinese) [张鹏、牛燕雄、何琛娟、禹焯 2006 物理学报 **55** 2730]

[10] Vivien L, Aglaret E, Riehl D, Bacou F, Journet C, Coze C, Andrieux M, Brunet M, Lafonta F, Bernier P, Hache F 1999 *Chem. Phys. Lett.* **310** 317
 [11] Xie R H 1999 *Chem. Phys. Lett.* **310** 379
 [12] Xu J F, Xiao M, Czerw R, David L 2004 *Chem. Phys. Lett.* **389** 247
 [13] Deng L G, He K N 2003 *Chin. J. Lasers* **30** 34 (in Chinese) [邓罗根、何坤娜 2003 中国激光 **30** 34]
 [14] Deng L G, Wang G H, Zhang J L, Luo L Y, Zhang Y H, Shao B 2005 *Chin. J. Liquid Cryst. Display.* **20** 88 (in Chinese) [邓罗根、王国辉、张军良、罗丽媛、张韞宏、邵彬 2005 液晶与显示 **20** 88]
 [15] Luo Y Q, Wang W P, Li J F, Zhang D Y, Liu H T 2006 *High Power Laser Part. Beams* **18** 895 (in Chinese) [骆永全、王伟平、李剑峰、张大勇、刘海涛 2006 强激光与粒子束 **18** 895]
 [16] Snow A W, Shirk J S, Filbert J S U. S. Patent 5 805 326 [1998-09-08]

Optical limiting of a methyl-red dye doped suspended carbon nanotube mixture

Shen Xue-Ju[†] Wang Long Han Yu-Dong Li Zheng

(*Department of Optics and Electron Engineering, Ordnance Engineering College of People's Liberation Army, Shijiazhuang 050003, China*)

(Received 11 May 2009; revised manuscript received 14 July 2009)

Abstract

The optical limiting effect of Methyl-red dye doped suspended carbon nanotube mixture on 532 nm laser lighter is studied in experiment. The experiments were carried out with samples of different thickness radiated by laser with different repetition frequency, and the results are compared with the results got from pure suspended carbon nanotubes. The results showed that, if the suspended carbon nanotubes with 60% transmission is doped with some Methyl-red dye, its solubility can be improved and the input limiting threshold decreases from 250 μJ to 200 μJ . The clamped output energies for samples with 2 mm and 5 mm thickness decrease from 45 and 20 μJ to 35 and 9 μJ , respectively.

Keywords: nonlinear optics, optical limitation, methyl-red dye, dye doped suspended carbon nanotubes

PACC: 4265, 6146, 8760P

[†] E-mail: shxjoptics@yahoo.com.cn