

文章编号: 1001-3806(2008)06-0598-03

聚苯胺-多壁碳纳米管掺杂聚乙烯醇的 z 扫描研究

冯 岩, 林 静*, 丁迎春

(北京化工大学 物理学与电子科学系, 北京 100029)

摘要: 为了提高聚苯胺的非线性光学性能以及实际应用价值, 使用原位聚合法制备了聚苯胺-碳纳米管复合体掺杂聚乙烯醇薄膜, 并利用单光束 z 扫描技术, 在波长 532nm、脉宽 8ns 的条件下研究了这种材料的 3 阶非线性光学性质, 计算其 3 阶非线性光学系数。结果表明, 与聚苯胺本体相比, 薄膜样品的非线性光学性能得到明显的提高, 将其制备成薄膜为今后的实际应用打下基础。

关键词: 非线性光学; 3 阶非线性光学系数; z 扫描; 聚苯胺-多壁碳纳米管复合体掺杂聚乙烯醇薄膜

中图分类号: O437 **文献标识码:** A

Study of z -scan of polyaniline-multi-walled carbon nanotubes doped polyvinyl alcohol composite

FENG Yan, LIN Jing, DING Ying-chun

(Department of Physics and Electronic, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: In order to improve the third-order nonlinear optical property and the practical application of polyaniline-carbon nanotube-doped polyvinyl alcohol composites were prepared by electrostatic interaction between carbon nanotubes and aniline via in situ polymerization. The third-order nonlinear properties of the samples were determined by the well-known z -scan technique at 532nm with 8ns duration, and the third-order optical nonlinear refractive indexes were calculated. Compared with PANI, the third-order nonlinear properties of the samples could be improved obviously. They were prepared as film so that they could be used more widely.

Key words: nonlinear optics; third-order optical nonlinear refractive index; z -scan; polyaniline-multi-walled carbon nanotubes-doped polyvinyl alcohol

引 言

近年来, 人们对于导电高分子材料聚苯胺进行了很多的研究, 发现其不但具有良好的导电性能, 也具有好的光学非线性。又由于其具有较高的化学稳定性、生产原料易得以及制备方法简单等优点, 被认为是有可能在实际中得到应用的非线性光学材料^[1]。但是, 聚苯胺的非线性光学折射率并不是十分理想, 如何提高其非线性光学性质, 并将其应用在光学器件领域, 成为人们研究的重点。

碳纳米管具有优良的物理、化学性质, 低廉的价格, 加上日趋完善的技术, 使其在光学领域的应用具有很大的发展空间^[2-3]。而由聚乙烯醇制备的薄膜具有优异的阻氧性、耐磨性、抗撕裂性、透明性、抗静电性等, 在薄膜材料中占有独特的、十分重要的地位^[4]。

作者简介: 冯 岩 (1982-), 男, 硕士研究生, 现主要从事光学非线性 z 扫描的研究。

* 通讯联系人。E-mail: linjing@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2007-09-21; 收到修改稿日期: 2007-11-12

作者使用原位聚合法制备聚苯胺-多壁碳纳米管复合体, 并且掺杂聚乙烯醇制成薄膜。利用 z 扫描技术^[5], 在波长 532nm、脉宽 8ns 的条件下研究了聚苯胺-多壁碳纳米管复合体掺杂聚乙烯醇薄膜的 3 阶非线性光学性质, 并将实验曲线与理论曲线进行对比, 最后计算出样品的 3 阶非线性光学系数。

1 实 验

1.1 样品制备

利用原位聚合法制备聚苯胺-多壁碳纳米管复合体^[6], 具体方法为: 将 2g 多壁碳纳米管 (multi-walled carbon nanotubes, MWCNT) 粗产品加入到 100mL 硝酸-硫酸混合液 (1:3) 进行纯化处理, 将处理过的 MWCNT 悬浮液超声分散 20min, 分别取 5mL 与 10mL 的 MWCNT 悬浮液, 加入到反应体系中, 反应体系由 3.7g 苯胺、0.924g 樟脑磺酸与 100mL 去离子水配成, 将混合物置于冰水浴中, 开始搅拌。然后称取 2.736g 过硫酸铵溶于 40mL 去离子水中, 将过硫酸铵溶液在 30min 内缓慢滴入上述反应体系中, 使苯胺开始聚合, 控制温

度在 0℃~5℃继续反应 4h。待反应完毕后,取反应液进行抽滤,滤液为红色,得到产物为黑色,将产物洗至中性,放入真空烘箱,80℃下烘干 24h 即得质量分数为 0.035 的 MWCNT 和质量分数为 0.07 的聚苯胺-多壁碳纳米管 (polyaniline-multi-walled carbon nanotubes, PAN/MWCNT) 复合体。

聚苯胺-多壁碳纳米管复合体掺杂聚乙烯醇薄膜的制备方法为^[7]:在恒温 80℃条件下,采用超大功率磁力搅拌器搅拌配制质量分数为 0.1 的聚乙烯醇水溶液。然后分别取一定量的聚苯胺本体、质量分数为 0.035 和质量分数为 0.07 的聚苯胺-多壁碳纳米管复合体溶解于 N-甲基-2-吡咯烷酮 (N-methyl-2-pyrrolidone, NMP) 溶液之中,制成质量浓度为 10^{-4} g/mL 的溶液,分别取各个样品 2mL 的溶液与 1mL 聚乙烯醇的水溶液混合,超声搅拌均匀。将此溶液滴在水平放置的玻璃片上,在室温下,24h 后水分自然蒸发晾干,这样就可以获得聚苯胺及聚苯胺-多壁碳纳米管复合体掺杂聚乙烯醇薄膜,薄膜厚度约为 40 μ m。

1.2 z 扫描实验

z 扫描技术是建立在光束空间畸变的原理基础之上。当激光束与介质发生非线性相互作用时,介质的非线性作用会引起光束附加的自聚焦或自散焦,从而引起高斯光束的远场光斑大小的变化。它是研究 3 阶非线性光学特性的一种重要方法^[8]。

z 扫描的装置图如图 1 所示。

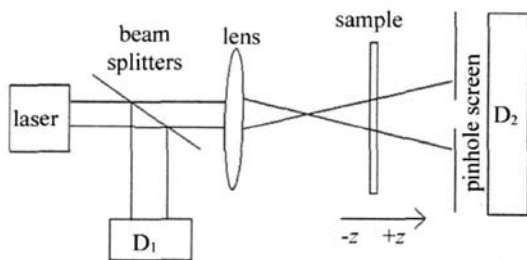


Fig 1 The z-scan experimental apparatus

实验中采用的光源为调 Q Nd:YAG 抽运激光器 (LABest 公司的 SGR A10 型) 发出的倍频 532nm 波长的激光,脉冲频率为 10Hz,脉冲宽度为 8ns,激光能量为 23.7 μ J,激光束的入射光斑半径为 1mm,空间分布为近高斯型。D₁, D₂ 是能量探测器 (LaserProbe 公司的 Rjp445)。输出的高斯光束脉冲经衰减片后,由分束器分成两部分,一部分由探测器 D₁ 接收,监视激光能量的变化。另一部分经焦距为 5cm 的透镜聚焦后进入样品,束腰半径 ($w_0 \approx \frac{f\lambda}{2w_{in}}$, f 为透镜焦距, w_{in} 为入射光斑半径) 约为 13.3 μ m。实验中的远场光阑的线性透过率为 0.2。

2 结果与分析

将所制备的 3 种薄膜样品,分别放在 z 扫描的测试系统上进行闭孔 z 扫描的测量。由于聚乙烯醇以及 NMP 溶液都不存在非线性折射和非线性吸收,实验所得曲线反映出聚苯胺-多壁碳纳米管复合体的非线性光学性质,实验数据点如图 2 所示。

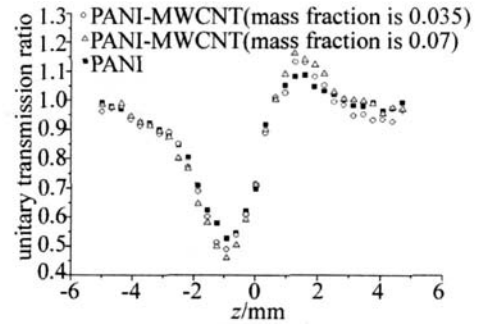


Fig 2 The closed-aperture z-scan experiment data points of samples with the effect of nonlinear absorption

对样品进行开孔 z 扫描的测量,发现存在非线性吸收的现象。由于非线性吸收的存在会影响闭孔 z 扫描实验数据点的分布,需要除去非线性吸收的影响。图 3 中的数据点为除去非线性吸收对曲线的影响,得到显示非线性折射性质的 z 扫描实验数据点。

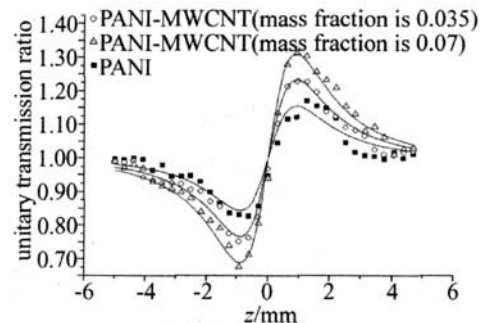


Fig 3 The closed-aperture z-scan experiment data points and theory curves of samples without the effect of nonlinear absorption

根据 SHEIKH-BAHAIE 给出的闭孔 z 扫描归一化数据处理的基本关系^[9-10],对于一个小的非线性相移 $|\Delta\phi_0| < \pi$,归一化透过率 $T(z)$ 可简化为:

$$T(z, \Delta\phi_0) = 1 + 4\Delta\phi_0 x / (x^2 + 9)(x^2 + 1) \quad (1)$$

式中, $x = z/\bar{z}_0$, \bar{z}_0 为高斯光束的共焦参量, $\bar{z}_0 = \pi w_0^2 / \lambda$ 。

图 3 中的 3 条曲线为根据 (1) 式,将 3 种不同浓度样品的实验参量带入后计算得到的。从图中可以看出,实验数据点与在此实验参量下得到的理论曲线符合得较好,证明了实验数据的可靠性。

对 (1) 式经过近似与简化^[9-10],得到介质的克尔常数的计算公式:

$$\gamma = \frac{\Delta T_{PV} \alpha_0 \lambda}{0.812\pi (1-S)^{0.25} I_0 (1-e^{-\alpha_0 L})} \quad (2)$$

式中, ΔT_{PV} 是归一化透过率的峰谷差值, S 为远场光阑

的线性透过率, α_0 为样品的线性吸收系数, L 为样品的厚度, I_0 为焦点处光强。

而 n_2 与 γ 的关系如下:

$$n_2 = \frac{cn_0}{80\pi} \gamma \quad (3)$$

式中, n_0 为线性折射率。这样就可以计算样品的 3 阶非线性折射率。

由图 3 得到归一化透过率的峰谷差值 ΔT_{PV} , 可计算 3 种样品的 3 阶非线性折射率 n_2 , 其结果见表 1。

Table 1 The results of the z -scan experiment

sample	$\alpha_0 / \text{cm}^{-1}$	n_0	ΔT_{PV}	n_2
PAN I	45.7	1.44	0.34	1.7×10^{-10}
PAN HMWCNT (mass fraction is 0.035)	63.56	1.442	0.48	4.8×10^{-10}
PAN HMWCNT (mass fraction is 0.07)	81.42	1.445	0.64	6.7×10^{-10}

其中样品的线性吸收系数 α_0 由可见紫外光谱仪 U ITACH I U-3010 测得, 线性折射率 n_0 由 WZA 型阿贝折射仪测得。

从图 3 可以看出, 随着碳纳米管的浓度的增大, 样品的 z 扫描曲线的峰谷差也随着增大, 表明碳纳米管与聚苯胺相互作用, 使得聚苯胺的非线性光学性质得到很大的改进。由计算得出的 3 种样品的 3 阶非线性折射率可以看出, 聚苯胺-多壁碳纳米管复合体的光学非线性比聚苯胺本体提高很多。造成非线性光学性质得到提升的主要原因可能是, 碳纳米管与聚苯胺之间存在着 $\pi-\pi$ 电子的相互作用, 这种相互作用使得电荷离域程度显著提高, 而由 Frenkel 激子极化偶合诱导的大的分子间 $\pi-\pi$ 电子非线性运动^[11], 就会导致材料的非线性光学效应提高。

3 结 论

采用原位聚合方法制备出不同浓度的聚苯胺-多壁碳纳米管复合体掺杂聚乙烯醇薄膜, 并利用 z 扫描测量了其 3 阶非线性光学系数, 得到了与理论曲线符合

得较好的实验结果。测量得出的不同浓度样品的 3 阶非线性折射率表明, 随着聚苯胺-多壁碳纳米管复合体中碳纳米管的浓度的增大, 材料的非线性光学性质也随之增强。掺杂聚乙烯醇后, 可以使聚苯胺-多壁碳纳米管复合体材料制备成均匀的薄膜样品, 固化这种材料, 使其具有实际的应用价值。

参 考 文 献

- [1] LIN, ZHENG J B, CAO M, *et al* Progress in third-order nonlinear optical conjugated polymer polyaniline [J]. *Semiconductor Optoelectronics*, 2001, 22(4): 233-235 (in Chinese).
- [2] ZHOU Y H, TIAN Y P, WU J Y. Optical properties of carbon nanotubes and their applications in optical limiting [J]. *Chemical Industry Times*, 2007, 21(2): 40-43 (in Chinese).
- [3] YIW H, XU Y L, FENG W, *et al* Third-order nonlinear response of conjugated polymer coated carbon nanotubes [J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, 55(7): 3736-3742 (in Chinese).
- [4] SUN Y M, ZHOU J G, PENG Sh X, *et al* The recent situation and progress of study on PVA used for films [J]. *Packing Engineering*, 2004, 25(3): 4-6 (in Chinese).
- [5] ZHANG P F, XU Y M, ZHENG F T, *et al* The nonlinear optical properties of a novel organo-metallics compound [J]. *Laser Technology*, 2006, 30(2): 155-157 (in Chinese).
- [6] FENG W, YIW H, FENG Y Y, *et al* In-situ polymerization and third-order nonlinear optical properties of polyaniline/carbon nanotube composite [J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, 55(7): 3772-3777 (in Chinese).
- [7] KUANG T. Blending compatibility between polyaniline and polyvinyl alcohol [J]. *Journal of University of South China (Science and Technology)*, 2007, 21(1): 102-105 (in Chinese).
- [8] KR'YANOV A V, BARMENKOV M O, STARODUMOV A N. Application of the z -scan technique to a saturable photorefractive medium with the overlapped ground and excited state absorption [J]. *Opt Commun*, 2000, 177: 417-423.
- [9] SHEIK-BAHAEM, SA D A A, van STRYLAND E W. High-sensitivity, single-beam n_2 measurements [J]. *Opt Lett*, 1989, 14(17): 955-957.
- [10] SHEIK-BAHAEM, SA D A A, WEI T H, *et al* Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam [J]. *IEEE J Q E*, 1990, 26(4): 760-769.
- [11] WANG Zh W, LIU Ch L, LIU Zh G, *et al* Interaction enhancement on the ultrafast third-order optical nonlinearity of carbon nanotubes/polymer composites [J]. *Chemical Physics Letter*, 2005, 407(1): 35-39.

(上接第 583 页)

- [7] LUPEIV. New directions for efficiency enhancement and power scaling of Nd lasers [J]. *Proc SPIE*, 2004, 5581: 65-79.
- [8] FREDEM, FREBURGD, W LHELM R, *et al*. High power 885nm end-pumped Nd:YAG laser [J]. *Proc SPIE*, 2007, 6451: 64510G1-6.
- [9] LUPEIV, PAVEL N, TA RA T, *et al*. CW and passively Q-switched

1064nm laser emission of concentrated Nd:YAG components under 885nm diode laser pumping [J]. *CLEO Technical Digest*, 2002, 1: 512-513.

- [10] LAVIR, JACKEL S. Thermally boosted pumping of neodymium lasers [J]. *App Opt*, 2000, 39(18): 3093.