

文章编号: 1001-3806(2014)02-0181-05

单壁碳纳米管薄膜制备及其光学特性研究

宋秋艳¹, 陈根祥^{2*}, 谭晓琳¹, 田 恺¹

(1. 北京交通大学 光波技术研究所 全光网络与现代通信网教育部重点实验室, 北京 100044; 2. 中央民族大学 理学院, 北京 100081)

摘要: 为了将单壁碳纳米管制成实际可用的光电子器件, 采用一种新的梯度升温热亚胺化法来制备单壁碳纳米管/聚酰亚胺薄膜。利用分光光度计测得单壁碳纳米管的质量分数为 0.02 的单壁碳纳米管/聚酰亚胺薄膜的反射谱、透射谱和吸收谱, 得到薄膜线性折射率随波长的变化; 拟合 Sellmeyer 公式, 得到单壁碳纳米管/聚酰亚胺薄膜的 Sellmeyer 参量。利用 z 扫描技术研究了单壁碳纳米管/聚酰亚胺薄膜的 3 阶非线性特性。结果表明, 单壁碳纳米管/聚酰亚胺薄膜具有很强的饱和吸收特性, 其非线性吸收系数为 $\beta = -5.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{W}$; 并且具有较强的自散焦效应, 对应的非线性折射系数为 $\gamma = -4.1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$ 。单壁碳纳米管/聚酰亚胺薄膜具有较强的非线性光学特性。

关键词: 薄膜; 单壁碳纳米管/聚酰亚胺; 分光光度计; Sellmeyer 公式; z 扫描; 3 阶非线性特性

中图分类号: O484.4 **文献标志码:** A **doi:** 10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2014.02.008

Preparation of single-walled carbon nanotube film and its optical property

SONG Qiuyan¹, CHEN Genxiang², TAN Xiaolin¹, TIAN Kai¹

(1. Key Laboratory of All Optical Network and Advanced Telecommunication Network of Ministry of Education, Institute of Lightwave Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China; 2. School of Science, Minzu University of China, Beijing 100081, China)

Abstract: In order to prepare actual optoelectronic devices using single-walled carbon nanotubes, single-walled carbon nanotube/polyimide (SWCNT/PI) film with the single-walled carbon nanotubes in mass fraction of 0.02 was prepared by means of a new gradient temperature-elevating thermal imidization method. The reflectance, transmittance, and absorbance of the film were measured with a spectrophotometer and the linear refractive index variation with wavelength of SWCNT/PI film was obtained. Simultaneously, the Sellmeyer parameters of the SWCNT/PI film were got by fitting the Sellmeyer formula. Then, the third order nonlinear optical property of the SWCNT/PI film was studied by means of z -scanning. The experiments showed that the nonlinear absorption coefficient and the nonlinear refractive coefficient of the film were $-5.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{W}$ and $-4.1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$, respectively. The results prove that SWCNT/PI film owns strong nonlinear optical property.

Key words: thin films; single-walled carbon nanotube/polyimide; spectrophotometer; Sellmeyer formula; z -scanning; third-order nonlinear characteristics

引 言

碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)是 1991 年日本 NEC 公司基础研究实验室的电子显微镜专家饭岛在高分辨透射电子显微镜下检验石墨电弧设备

中产生的球状碳分子时发现的^[1]。CNTs 中存在碳碳共轭键, 外界强光入射会引起共轭键中的电子极化, 从而产生光致折射率变化和非线性吸收等优良的光学性能, 引起了各国科学家的广泛深入研究^[2]。然而, 由于 CNTs 管壁结构与石墨相似, 使其表面呈化学惰性, 故无论在溶液还是聚合物中, CNTs 的掺杂质量分数都远小于 0.001, 从而限制了 CNTs 的应用, 解决这些问题的主要方法是采用混酸氧化法对 CNTs 进行表面改性等^[3]。由于 CNTs 与聚合物结构相似, 可以与之复合制成各种复合材料,

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61275052)

作者简介: 宋秋艳(1986-), 女, 博士研究生, 主要从事非线性光学材料方面的研究。

* 通讯联系人。E-mail: gxchen_bjtu@163.com

收稿日期: 2013-05-21; 收到修改稿日期: 2013-06-19

这些复合材料可以用来制作光电器件、光限幅器件等,近年来成为新型材料的研究热点^[4-5]。2002年,CHEN等人用150fs激光对单壁碳纳米管/聚酰亚胺薄膜进行抽运探测,实验测得在1550nm波长处薄膜具有高的3阶非线性系数,可用来制作高质量的亚皮秒全光开关^[6-7];2012年,ZHU等人采用z扫描的方法准确测得单壁碳纳米管和聚甲基丙烯酸甲酯复合薄膜在1064nm波长上的非线性吸收系数和3阶非线性折射系数分别为 $-7.8 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{W}$, $-6.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{W}$ ^[8]。

由于聚酰亚胺在光通信波长具有很低的光学损耗,玻璃化转换温度大于200℃,具有较高的光学损伤阈值,且易成膜,是光通信波长制作复合材料的最佳选择之一,故本文中选用聚酰亚胺作为复合材料,采用一种新的梯度升温热亚胺化法制得单壁碳纳米管/聚酰亚胺(single-walled carbon nanotube/polyimide, SWCNT/PI)薄膜,并通过测量SWCNT/PI薄膜的线性光谱,得到薄膜线性折射率随波长的变化,拟合Sellmeyer公式,得到了SWCNT/PI薄膜的Sellmeyer参量,然后利用z扫描技术研究了SWCNT/PI薄膜的3阶非线性特性。

1 单壁碳纳米管/聚酰亚胺薄膜的制备

称取6mg羧基化的单壁碳纳米管加入到适量的N,N-二甲基甲酰胺(N,N-dimethylformamide, DMF)中,经120W/40kHz/30℃超声分散1h得到单壁碳纳米管在DMF中的分散液。图1为分散液在透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)下的图像。



Fig. 1 TEM image of single-walled carbon nanotubes

再称取2.94g聚酰亚胺/DMF溶液加入上述分散液中,在120W,40kHz,30℃条件下超声分散3h,配制成单壁碳纳米管的质量分数为0.02的单壁碳纳米管/聚酰亚胺复合溶液。

将配制好的单壁碳纳米管/聚酰亚胺溶液用刀片刮涂在石英基片上,室温下在静置10h固化成膜^[9]。然后将薄膜在60℃和80℃下各干燥1h,再

将薄膜在90℃~200℃之间按10℃/10min阶梯升温热亚胺化,制得单壁碳纳米管的质量分数为0.02的SWCNT/PI薄膜,薄膜厚度 $L=20\mu\text{m}$ 。

2 薄膜线性光学特性研究

2.1 薄膜的线性折射率和线性吸收系数

采用Lambda 950 UV/VIS Spectrophotometer紫外-可见分光光度计测量单壁碳纳米管质量分数为0.02的SWCNT/PI薄膜的透射光谱、反射光谱和吸收光谱特性,如图2所示。

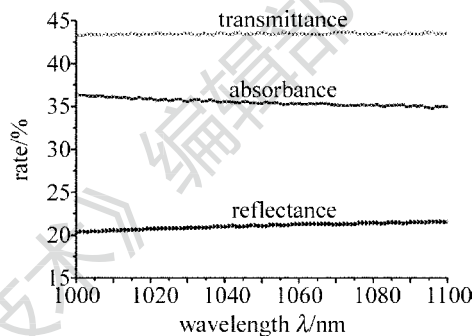


Fig. 2 Linear spectrum of SWCNT/PI film

通过图2薄膜透射光谱和反射光谱可以计算薄膜的线性折射率和线性吸收系数。薄膜的线性透射率 T 、反射率 R 满足以下关系式^[10]:

$$\begin{cases} T \approx (1 - R) e^{-\alpha_0 L} \\ R = \left(\frac{n_0 - 1}{n_0 + 1} \right)^2 \end{cases} \quad (1)$$

式中, α_0 和 n_0 分别为SWCNT/PI薄膜的线性吸收系数和线性折射率。

由(1)式得线性吸收系数和线性折射率分别为:

$$\begin{cases} \alpha_0 = \frac{1}{L} \ln \left(\frac{1 - R}{T} \right) \\ n_0 = \frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}} \end{cases} \quad (2)$$

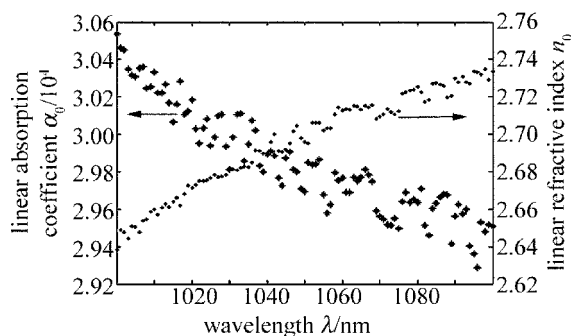


Fig. 3 Linear absorption coefficient and refractive index of SWCNT/PI film

图 3 为 SWCNT/PI 薄膜的线性吸收系数和线性折射率随波长的变化。

2.2 薄膜的 Sellmeyer 参量

不论任何介质,由于在某些波长上材料对电磁波存在谐振吸收现象,因此材料对外场的响应与电磁波的波长有关,即材料的折射率应当是电磁波波长的函数,这一函数关系可以通过材料中电子运动的简谐振子模型得到^[11]:

$$n^2 = 1 + \sum_{j=1}^N \frac{\lambda^2 B_j}{\lambda^2 - \lambda_j^2} \quad (3)$$

式中, B_j 和 λ_j 为与材料组成有关的常数,称为材料的 Sellmeyer 参量,(3)式称为 Sellmeyer 公式。通常在所感兴趣的一定波长范围内,只需要考虑 $N = 3$ 的 Sellmeyer 公式即可获得足够的精度。

由(3)式及 $N = 3$ 得:

$$n^2 = 1 + \frac{\lambda^2 B_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{\lambda^2 B_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} + \frac{\lambda^2 B_3}{\lambda^2 - \lambda_3^2} \quad (4)$$

图 4 为分光光度计测得的薄膜折射率平方随波长变化的数据散点图,拟合 Sellmeyer 公式,得到单壁碳纳米管的质量分数为 0.02 的 SWCNT/PI 薄膜的 Sellmeyer 参量为: $B_1 = 0.0001831$, $B_2 = -0.0608025$, $B_3 = 5.4781612$; $\lambda_1 = 1075.6138$, $\lambda_2 = 998.9062$, $\lambda_3 = 481.9337$ 。

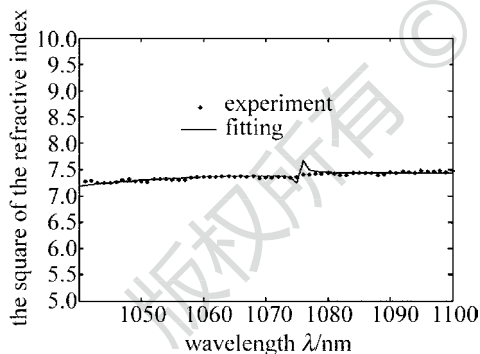


Fig. 4 Linear absorption coefficient fitting with Sellmeyer formula of SWCNT/PI film

3 薄膜非线性特性研究

采用 z 扫描技术研究单壁碳纳米管的质量分数为 0.02 的 SWCNT/PI 薄膜的 3 阶非线性光学特性^[12-13],图 5 为 z 扫描实验结构图。

高斯光束 (Gaussian beam, GB) 经过分束镜 (beam splitter, BS) 后,一束光入射到探测器 D_1 ,另一束光依次经透镜 L、样品 S、小孔光阑 A 后入射到探测器 D_2 。探测器 D_1 用来记录激光器输出光功率

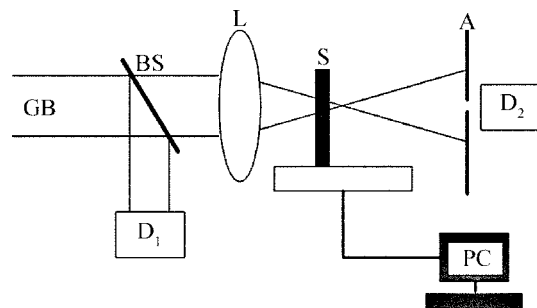


Fig. 5 z -scanning experiment configuration

的变化,得到光功率相对值,以此消除功率不稳定带来的影响^[14-17]。

z 扫描测量系统是建立在皮秒激光器的基础上,光源采用皮秒 Nd:YAG 激光器,可输出 1064nm 的皮秒脉冲,重复频率为 10Hz,脉冲宽度为 30ps。实验中使用的凸透镜焦距为 150mm。平移部分采用步进电机控制器和平台。采用激光能量计来检测信号能量随样品位置变化的改变。

由 z 扫描归一化数据处理基本关系可知,开孔 z 扫描的归一化透过率公式为^[12]:

$$T(z, s = 1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{-\beta I_0 L_{\text{eff}}}{1+x^2} \right)^m}{(m+1)^{3/2}} \quad (5)$$

式中, β 为材料的 3 阶非线性吸收系数; $x = \frac{z}{z_0}$; $z_0 = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}$ 为高斯光束的瑞利长度; $w_0 = 20\mu\text{m}$ 是束腰半径; $L = 20\mu\text{m}$ 为薄膜厚度; m 为正整数; $L_{\text{eff}} = \frac{1 - \exp(-\alpha_0 L)}{\alpha_0}$ 为薄膜的有效厚度,由第 2.1 节中的线性吸收系数随波长的变化得 1064nm 处的线性吸收系数为 $\alpha_0 = 3.2 \times 10^2 \text{cm}^{-1}$; s 为光阑的线性透射率。

在非线性吸收系数 β 不太大的情况下,(3)式取 1 级近似得^[14]:

$$T(z, s = 1) = 1 - \frac{\beta I_0 L_{\text{eff}}}{2\sqrt{2}(1+x^2)} \quad (6)$$

闭孔 z 扫描的归一化透射率公式为^[12,14]:

$$T(z, \Delta\phi_0) = 1 + \frac{4\Delta\phi_0 x}{(x^2+1)(x^2+9)} \quad (7)$$

式中, $\Delta\phi_0 = \frac{2\pi\gamma I_0 L_{\text{eff}}}{\lambda}$ 为波面在轴上焦点处的相位变化, $\lambda = 1064\text{nm}$ 为入射高斯光源波长, γ 为 3 阶非线性折射系数, $I_0 = \frac{E_0}{\pi w_0^2 \tau}$ 为焦点处光强, E_0 为焦点处的脉冲能量, τ 为激光脉宽。

图 6 为开孔 z 扫描实验数据散点图,由(6)式对图 6 拟合,得到非线性吸收系数 $\beta = -5.3 \times 10^{-10} \text{ cm/W}$,薄膜具有负的非线性吸收系数。光束强度小时,透射率低;光束强度大时,透射率高;光束强度 I 与 z 的关系曲线在焦点处为峰值。

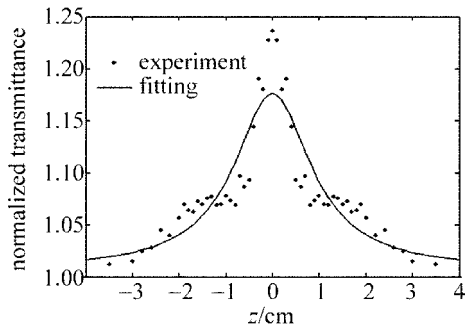


Fig. 6 Open-aperture z -scanning curve

图 7 为闭孔 z 扫描实验数据散点图,由(7)式对图 7 拟合,得到 $\Delta\phi_0 = -1.8480$,根据公式 $\Delta\phi_0 = \frac{2\pi\gamma I_0 L_{\text{eff}}}{\lambda}$ 得到非线性折射系数 $\gamma = -4.1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$,薄膜具有负的非线性折射率,可以看作是一个变焦的凹透镜。当薄膜由距离焦点较远处向焦点移动时,随着光束强度由低变强,样品逐渐呈现出自散焦的作用,探测到的归一化透射率变大。当样品继续向右移动远离焦点时,测量到的归一化透射率变小,最后趋于一定^[14-17]。

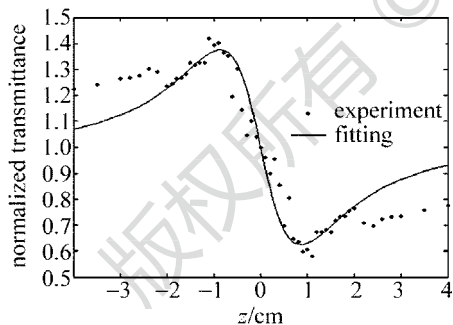


Fig. 7 Closed-aperture z -scanning curve

SWCNT/PI 薄膜的 3 阶非线性极化率可表示为复数形式:

$$\chi^3 = \chi_r^3 + i\chi_i^3 \quad (8)$$

式中,实部与非线性折射系数 γ 有关,表示为:

$$\chi_r^3 = 2n_0^2 \cdot \varepsilon_0 \cdot c \cdot \gamma \quad (9)$$

虚部与非线性吸收系数 β 有关,表示为:

$$\chi_i^3 = \frac{\varepsilon_0 \cdot c^2 \cdot n_0^2}{\omega} \cdot \beta \quad (10)$$

式中, ε_0 为真空介电常数, c 为光速, ω 为光频率, $n_0 = 2.7$ 是薄膜在 1064nm 波长处的线性折射率。

由于在实验中采用的 SWNT 的管径、聚合物基底种类、薄膜的制备工艺、薄膜的厚度和均匀性、搭建 z 扫描系统使用的仪器都不尽相同,所以,所测得的 3 阶非线性极化率值一般都不相同。

4 结 论

采用刮涂成膜法制备了 SWNT 与 PI 的复合材料薄膜,由于聚酰亚胺玻璃化转换温度大于 200℃,所以薄膜具有较高的光学损伤阈值。通过 z 扫描技术研究薄膜的 3 阶非线性特性,经过实验数据分析得到单壁碳纳米管的质量分数为 0.02 时的 SWNT/PI 薄膜的非线性吸收系数和非线性折射率分别为 $-5.3 \times 10^{-10} \text{ cm/W}$ 和 $-4.1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$ 。此结果表明,SWNT/PI 薄膜具有很强的饱和吸收特性,可以作为锁模器件用在被动锁模激光器系统中,以此产生超短光脉冲^[18];同时,SWNT/PI 薄膜还具有很强的非线性折射率,故可以用来制作光开关。从薄膜的非线性吸收系数、非线性折射系数和 3 阶非线性极化率来看,制备的 SWNT/PI 薄膜的 3 阶非线性光学性能优良,是一种在超快脉冲产生、光纤孤子通信、光开关等诸多现代光电子器件中具有很好应用前景的新器件。

参 考 文 献

- [1] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354(6348): 56-58.
- [2] YELLAMPALLI S. Carbon nanotubes; synthesis, characterization, applications [M]. Rijeka, Croatia: InTech, 2011:397-424.
- [3] ZHU L, LI Zh J, YU L L, et al. Research progress of carbon nanotube/polymer composite materials [J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2009, 17(1):71-75 (in Chinese).
- [4] FOGDEN S, WERDEJO R, COTTAM B, et al. Purification of single walled carbon nanotubes: The problem with oxidation debris [J]. Chemical Physics Letters, 2008, 460(1/3):162-167.
- [5] DU Y Q, SHEN Z C. Research progress of nonlinear optical limiting materials [J]. Laser Technology, 2009, 33(4): 351-354 (in Chinese).
- [6] CHEN Y C, RARAVIKAR N R, SCHADLER L S, et al. Ultra-fast optical switching properties of single-wall carbon nanotube polymer composites at 1.55 μm [J]. Applied Physics Letters, 2002, 81(6):975-977.
- [7] LIU L, ZHAO X, ZHENG Z, et al. Carbon nanotube composite material and their applications in optical communications [J]. Optical Communication Technology, 2009, 1(6):47-50.
- [8] ZHU P, SANG M, WANG X L, et al. Research on nonlinear characteristics of SWCNT film by z -scan method measurement [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2012(9):091202 (in Chinese).
- [9] QIN C X, QIN Z Z. The synthesis of polyimide and its film's preparation [J]. Synthetic Technology and Application, 2005, 20

- (2): 8-10(in Chinese).
- [10] GAN P, GU M, LI Q, *et al.* Third-order non-linear optical properties of tellurium-based composite films [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, 26(3): 295-299(in Chinese).
- [11] CHEN G X, LU H M, CHEN Y, *et al.* Optical fiber communication technology infrastructure [M]. Beijing: Higher Education Press, 2010;96-97(in Chinese).
- [12] SHEIK-BAHAE M, SAID A A, WEI T H, *et al.* Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam [J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1990, 26(4): 760-769.
- [13] LI L, LIU B, CHEN G R, *et al.* Synthesis and nonlinear optical properties of C₆₀ derivative by sorbate [J]. *Laser Technology*, 2012, 36(3): 330-333(in Chinese).
- [14] SUN Q. Investigation on linear and nonlinear optical characteristics of two organic π -electron conjugated compound composite films [D]. Ji'nan: Shandong University, 2010;25-27(in Chinese).
- [15] MENG X Y. Photoluminescence and nonlinear optical study of diluted magnetic semiconductor (GaMn)N [D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2009;50-51(in Chinese).
- [16] WANG Z P. Nonlinear optical absorption study of indium nitride thin film [D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2010; 41-42(in Chinese).
- [17] HE W Q. Study of the nonlinear optical properties in ZnTe and InN semiconductor [D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2007;16-17(in Chinese).
- [18] ZHU P, SANG M, WANG X L, *et al.* A passive mode-locking pulse fiber laser based on single-walled carbon nanotube saturable absorber[J]. *Journal of Optoelectronics • Laser*, 2012, 23(9): 1686-1690(in Chinese).