

文章编号: 1001-4322(2006)06-0895-04

碳纳米管悬浮液的光限幅特性实验研究*

骆永全, 王伟平, 李剑峰, 张大勇, 刘海涛

(中国工程物理研究院 流体物理研究所, 四川 绵阳 621900)

摘 要: 通过超声波降解法制备了多壁碳纳米管的水-表面活性剂悬浮液, 测量了其对于 1 064 nm, 脉宽 10 ns Nd:YAG 调 Q 脉冲激光的光限幅曲线。实验发现: 入射激光能量密度较低时, 出射能量密度随入射能量密度的增加而线性增加; 当入射能量密度为 160 mJ/cm² 时, 出射能量不再线性增加并且逐渐趋近于光限幅器的嵌位输出值, 约 16 mJ, 同时, 对激光的透过率从 71% 下降到 15%。通过 Z 扫描和探针光实验以及 45° 散射角下散射能量、散射率随入射激光能量变化曲线的测量, 对碳纳米管悬浮液的光限幅机理进行了研究。结果表明: 其限幅机理可能源于碳纳米管吸收激光能量后升华产生的膨胀的碳气泡对入射激光产生的非线性散射; 另外, 非线性折射对光限幅效果也有一定的作用。

关键词: 激光防护; 光限幅; 碳纳米管; 非线性散射

中图分类号: O434.14 **文献标识码:** A

随着激光器输出功率和能量的提高, 激光对人眼和光电系统的威胁也与日俱增, 特别是可调谐激光器的出现, 更是对传统的基于线性光学原理的激光防护技术提出了新的挑战。20 世纪 80 年代以来, 人们一直在努力探索激光防护的新原理、新方法、新材料, 并取得了一定的进展。其中基于非线性光学原理的激光防护技术即光限幅技术引起了人们的广泛关注。近年来, 实验发现碳纳米管在光限幅中表现出良好的性质, 使其成为继 C₆₀ 后又一理想的光限幅材料^[1], 其光限幅带宽宽, 响应时间短, 限幅阈值较低。

1 碳纳米管的结构和光限幅行为

碳纳米管是全碳结构、纳米尺寸的管形物质。直观上讲, 可以看作是由 2 维石墨片层卷成的中空圆柱体结构, 两端各有一个类似半个富勒烯球的“帽子”, 形成一种同轴密封的管形结构, 其直径一般在几 nm 到几十 nm, 而长度可达 μm 量级。按组成碳纳米管的片层结构, 可分为单壁碳纳米管和多壁碳纳米管, 二者在光限幅效果方面并没有明显的区别^[2]。实验中使用的碳纳米管为多壁碳纳米管, 直径 1~2 nm, 长度 10~15 μm, 纯度高于 95%。用超声波降解法制备了多壁碳纳米管的水-表面活性剂悬浮液, 加入少量的表面活性剂可以增加碳纳米管悬浮液浓度, 通过调整悬浮液的浓度, 使其对可见光的线性透过率在 70% 左右。将制备好的碳纳米管悬浮液盛放在 3 mm 厚的石英比色皿中, 使用分光计测量在可见和近红外波段的透过率曲线, 如图 1 所示。

在添加表面活性剂的情况下, 波长 970 nm 处样品有一吸收峰; 在不添加表面活性剂的情况下, 碳纳米管悬

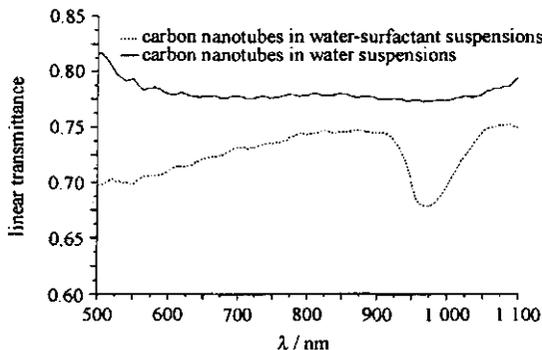


Fig. 1 Linear transmittance spectra of carbon nanotubes suspensions

图 1 碳纳米管悬浮液的线性光谱透过率

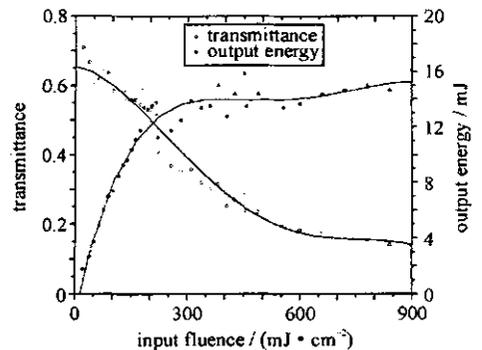


Fig. 2 Optical limiting curve of carbon nanotubes in water-surfactant suspensions

图 2 碳纳米管悬浮液光限幅曲线

* 收稿日期: 2005-08-31; 修订日期: 2006-03-02

基金项目: 国家 863 计划项目资助课题

作者简介: 骆永全(1974—), 男, 硕士生, 助理研究员, 从事光电对抗技术研究; changeshare@126.com。

浮液的光谱透过率曲线在所测量的整个光谱范围内较平坦,没有明显的吸收峰。因此 970 nm 处样品的吸收峰是由于添加的表面活性剂的吸收造成的,而不是碳纳米管本身的吸收。实验测得的光限幅曲线如图 2 所示。实验用激光波长为 1 064 nm,脉冲宽度 10 ns,激光输出能量 0~200 mJ,样品盛放在厚度为 3 mm 的石英比色皿中,样品处光斑直径 4 mm。入射能量密度较低时,出射激光能量随入射能量密度的增加而线性增加;当入射能量密度达到 160 mJ/cm² 时,出射能量增加变缓并逐渐接近一常数,即达到光限幅器的嵌位输出值,约 16 mJ;同时,对 1 064 nm 激光的透过率从 71%降为 15%。

2 碳纳米管悬浮液的光限幅机理实验研究

目前,对于碳纳米管悬浮液的光限幅机理,人们认为有可能源于非线性散射、非线性吸收或非线性折射等几种非线性机制^[3]。为了进一步弄清碳纳米管悬浮液的光限幅机理,对其进行了 Z 扫描,探针光实验以及 45° 散射角下散射光能量随入射激光能量的变化情况的测量。

2.1 Z 扫描实验

Z 扫描技术是 20 世纪 90 年代以来发展的一种测量材料非线性折射率的新方法^[4],它具有光路简单,测量灵敏度高而且可以同时测量非线性折射率和非线性吸收系数等优点。通过分别测量碳纳米管悬浮液的全开孔和小孔 Z 扫描曲线,可以将非线性吸收和非线性散射机制区分开来。Z 扫描实验的光路如图 3 所示。

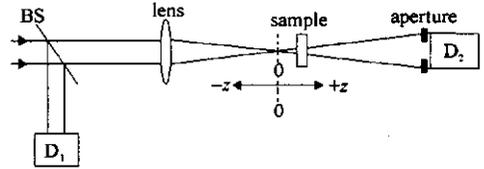


Fig. 3 Z-scan experimental setup

图 3 Z 扫描实验装置简图

实验中透镜焦距 $f=300$ mm,光束直径 $d=8$ mm。样品在焦点附近沿 z 轴方向前后移动,通过改变入射到样品上的能量密度来确定样品的非线性光学性质。在全开孔测量中,入射光经样品后全部进入到探测器 D_2 中;而在小孔测量中,通过在探测器 D_2 前加一小孔来限制进入探测器 D_2 的能量。图 4 为碳纳米管悬浮液的全开孔和小孔的 Z 扫描曲线。从图 4(a) 中碳纳米管悬浮液的全开孔 Z 扫描曲线来看,在 $z=0$ 即焦点处其透过率最低,焦前和焦后透过率呈对称分布,说明样品对入射光存在着明显的非线性散射或非线性吸收,也可能存在非线性折射;从图 4(b) 中碳纳米管悬浮液的小孔 Z 扫描曲线看,具有明显的非线性折射的特征即自聚焦特征,因此,与非线性折射相比,非线性吸收可以忽略不计。从其线性透过率曲线也可以看出,样品在 1 064 nm 处没有明显的吸收峰,故可以认为非线性吸收机制的作用较小。另外, Margulis^[5] 等从理论上计算了碳纳米管的三阶光学极化率,结果发现其非线性折射率最高可以达到 2×10^{-8} cm² · W⁻¹。由此可见,在碳纳米管悬浮液的光限幅机制中,非线性散射起主要作用,而非线性折射对光限幅效果也有一定的作用。

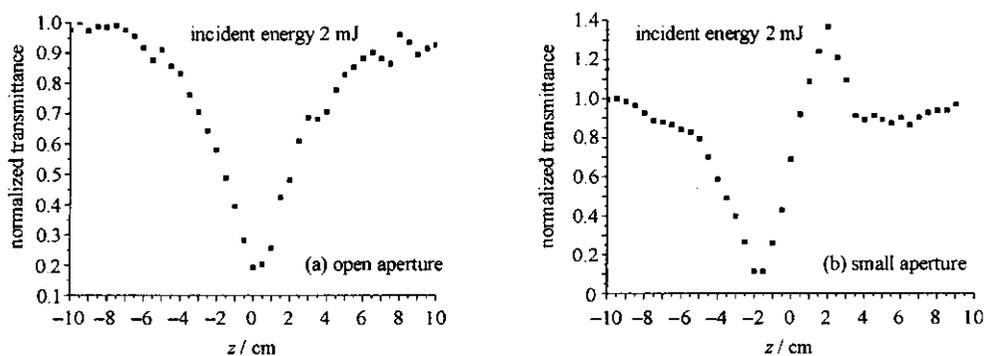


Fig. 4 Z-scan curves of multi-walled carbon nanotubes in water-surfactant suspensions

图 4 碳纳米管悬浮液 Z 扫描曲线

2.2 散射光测量实验

为了进一步确认在光限幅过程中发生的散射是非线性散射,测量了 45° 散射角下,散射能量和散射率随入射激光能量的变化曲线。此处的散射率是指该散射角下的散射能量与入射能量的比值,激光束水平入射,逆时针方向为正。测量过程中,能量探测器和样品的距离保持不变,激光器为单次触发模式,为了保证实验结果的一致性,激光器每触发一次,石英比色皿内的碳纳米管悬浮液都要重新换上相同浓度的悬浮液。实验布局如图 5 所示,样品上的光斑直径为 4 mm,能量计探测面直径为 10 mm。

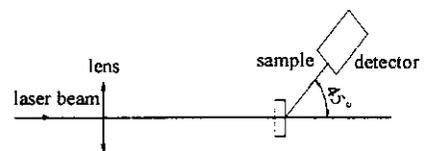


Fig. 5 Nonlinear scattering experimental setup

图 5 非线性散射测量装置简图

实验结果如图 6 所示。从图 6(a) 中可以看出,在光限幅阈值以上,随着入射激光能量的增加,该散射角处的散射能量呈非线性增加;图 6(b) 中,45° 散射角处的散射率随入射能量的增加而增大,如果发生的是线性散射则散射率应为一常数而不随入射激光能量的变化而变化。由此可见,光限幅过程中发生的散射是非线性的。

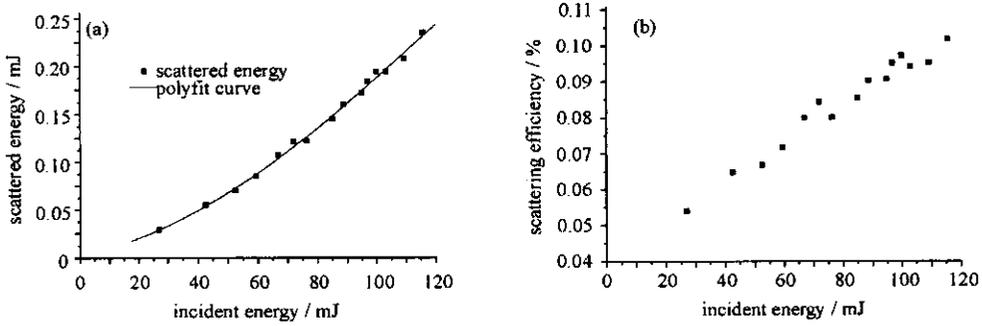


Fig. 6 Change curves of scattered energy and scattering efficiency as incident energy increase

图 6 45° 散射角下, 散射能量和散射率随入射能量的变化曲线

2.3 探针光实验

为了进一步弄清激光和材料在脉冲作用时间内,材料内部发生的变化,使用探针光技术^[6]对其进行了实验研究。使用 He-Ne 光作为探针光,用 Tektronix P6701B 探测器接收探针光,探测器的响应波段 500~950 nm,响应时间 1 ns。图 7 为不同入射能量密度下,探针光波形的变化情况。从图 7(a) 可以看出,在入射能量密度

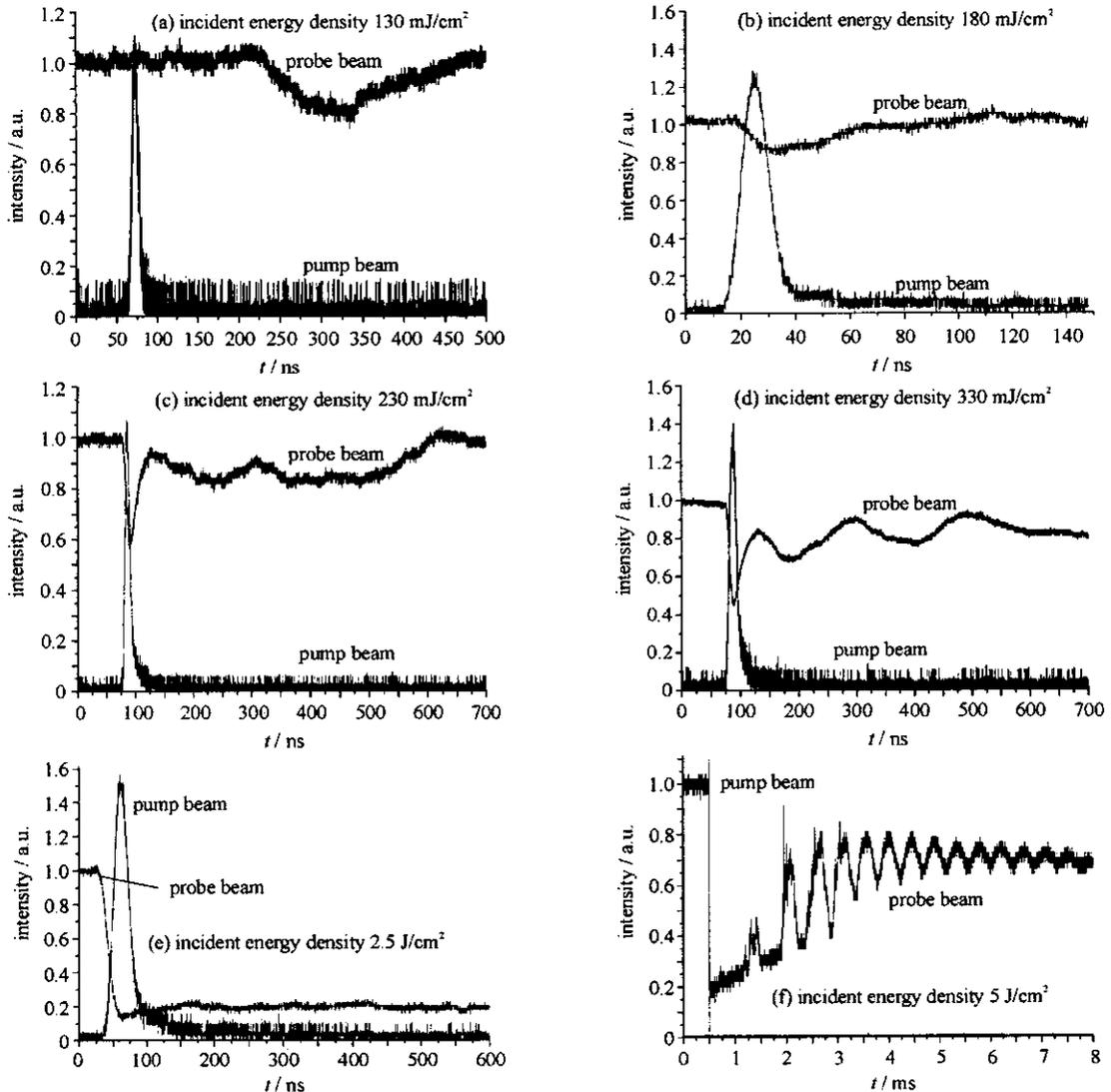


Fig. 7 Change of the probe beam signal at different incident energy density

图 7 不同入射能量密度下探针光的变化情况

为 130 mJ/cm^2 (小于限幅阈值) 的情况下, 激光脉冲过后 150 ns 探针光信号才开始降低, 即发生了非线性散射, 一部分探针光被散射掉, 但此时主激光脉冲已经过去, 所以在此入射能量密度下没有明显的光限幅效果。当入射激光能量密度大于限幅阈值时, 从图 7(b) 到 (f) 可以看出在激光脉冲和样品作用期间, 即在 10 ns 期间发生了非线性散射, 入射激光能量密度越大, 探针光衰减也越强, 非线性散射的持续时间也越长 (可达几十 ms), 并且探针光出现周期性的振荡。这可能是由于非线性散射中心即碳气泡破裂或迁移出光斑区域, 探针光被散射部分减少, 探针光信号透过部分增强; 随后另外一些碳气泡逐渐变大, 于是探针光被散射部分增强, 探针光信号透过部分降低。Vivien^[2] 等人曾用照相的方法在脉冲激光过后不同的时间内, 分别在碳纳米管水悬浮液和氯仿悬浮液的光斑区域内, 观察到尺寸为几至几十 μm 的气泡状物质, 进一步证实了碳气泡的存在。

3 结 论

碳纳米管作为一种新型的光限幅材料, 具有防护带宽宽, 响应速度快的优点^[3,7]。通过实验研究发现: 碳纳米管悬浮液对脉宽 10 ns 的脉冲激光具有良好的限幅效果, 其限幅机理可能源于碳纳米管吸收激光能量后升华形成的快速膨胀的碳气泡, 作为非线性散射中心对入射激光产生强烈的非线性散射^[8-9], 同时, 非线性折射对光限幅也有一定的作用。

参考文献:

- [1] 张鹏, 牛燕雄, 郭志新, 等. 碳纳米管在光限幅中的应用[J]. 激光与光电子学进展, 2004, **41**(11): 51-55. (Zhang P, Niu Y X, Guo Z X, et al. Application of carbon nanotube in optical limiting. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2004, **41**(11): 51-55)
- [2] Vivien L, Riehl D, Hache F, et al. Optical limiting properties of carbon nanotubes[J]. *Physica B*, 2002, **323**(3): 233-234.
- [3] Vivien L, Riehl D, Lancon P. Pulse duration and wavelength effects on the optical limiting behavior of carbon nanotube suspensions[J]. *Opt Lett*, 2001, **26**(4): 223-225.
- [4] 钱士雄, 王恭明. 非线性光学[M]. 上海: 复旦大学出版社. 2001: 126-132. (Qian S X, Wang G M. Nonlinear optics[M]. Shanghai: Fudan University Press, 2001: 126-132)
- [5] Margulis V A, Sizikova T A. Theoretical study of third-order nonlinear optical response of semiconductor carbon nanotubes[J]. *Physica B*, 1998, **245**: 173-189.
- [6] Mansour K, Soileau M J, Van Stryland E W. Nonlinear optical properties of carbon-black suspensions(ink)[J]. *J Opt Soc Am B*, 1992, **19**(7): 1100.
- [7] 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.
- [8] Nashold K M, Walter D P. Investigations of optical limiting mechanisms in carbon particle suspensions and fullerene solutions[J]. *J Opt Soc Am B*, 1995, **12**(7): 1228-1237.
- [9] Belousov I M, Mironova N G, Scobelev A G, et al. The investigation of nonlinear optical limiting by aqueous suspensions of carbon nanoparticles[J]. *Opt Commun*, 2004, **235**: 445-452.

Experiment on optical limiting properties of multi-walled carbon nanotubes in water-surfactant suspensions

LUO Yong-quan, WANG Wei-ping, LI Jian-feng, ZHANG Da-yong, LIU Hai-tao
(Institute of Fluid Physics, CAEP, P. O. Box 919-113, Mianyang 621900, China)

Abstract: Multi-walled carbon nanotubes water-surfactant suspensions were prepared by ultrasonication, and the optical limiting curves were measured for 1064 nm , 10 ns Nd:YAG Q-switched pulsed laser. The experimental results indicated that the output energy varied linearly with input fluences at a lower level, when the incident fluences increase to about 160 mJ/cm^2 , the output was clamped and tended to the value 16 mJ finally, and the transmittance of the sample decreased from 71% to 15% . In addition, the optical limiting mechanisms were investigated through performing Z-scan, pump-probe and 45° scattering experiments. The results show that the nonlinear scattering dominates the transmittance losses and the nonlinear refraction is secondary.

Key words: Laser protection; Optical limiting; Carbon nanotubes; Nonlinear scattering