

doi: 10. 3788/gzxb20154408. 0819003

金/多壁碳纳米管复合材料的合成 及其三阶非线性光学性质

谭云龙, 朱宝华, 王记, 戴树玺, 顾玉宗

(河南大学 物理与电子学院 微系统物理研究所, 河南 开封 475004)

摘 要:通过化学吸附法制备了金/多壁碳纳米管复合材料. 采用 X 射线衍射仪、透射电子显微镜和紫外可见光谱仪对复合材料进行表征, 制备的金纳米颗粒平均粒径为 6 nm, 且均匀分散在碳纳米管表面. 在脉冲宽度为 30 ps、波长为 532 nm 的激光光源激发下, 运用 Z 扫描技术分别研究金/多壁碳纳米管复合材料和多壁碳纳米管的三阶非线性光学性质. 实验结果表明: 金/多壁碳纳米管复合材料呈现正的非线性折射效应和饱和吸收性质, 其三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 为 1.89×10^{-12} esu, 比多壁碳纳米管高 2.6 倍.

关键词:三阶非线性光学性质; 复合材料; Z 扫描; 碳纳米管; 纳米材料

中图分类号: O437.5

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2015)08-0819003-5

Synthesis and the Third-order Nonlinear Optical Properties of Au/Multiwalled Carbon Nanotubes Composites

TAN Yun-long, ZHU Bao-hua, WANG Ji, DAI Shu-xi, GU Yu-zong

(School of Physics and Electronics; Institute of Microsystems Physics, Henan University, Kaifeng, Henan 475004, China)

Abstract: Au/Multiwalled Carbon Nanotubes (Au/MWCNTs) composites were synthesized by a chemical adhesion method. The composites were characterized by X-ray diffraction, UV - vis absorption and transmission electron microscopy, which demonstrated that Au nanoparticles with an average diameter of about 6 nm covered the MWCNTs surface. The third-order optical nonlinearities of MWCNTs and Au/MWCNTs composites were investigated using picosecond Z-scan technique at 532 nm. The third-order nonlinear susceptibility $\chi^{(3)}$ of Au/MWCNTs composite was calculated to be 1.89×10^{-12} esu, which was 2.6 times larger than that of MWCNTs.

Key words: Third-order optical nonlinearity; Composite; Z-scan; Carbon; Nanoparticles

OCIS Codes: 190.4400; 160.4330; 160.4236

0 引言

具有三阶非线性的纳米材料在光限制器、信息存储和全光开关器件的研发方面有着重要的应用. 因此探索具有较强三阶非线性响应的纳米材料, 一直是科研工作者们研究努力的方向^[1-3]. 碳纳米材料, 尤其是碳纳米管由于其优越的三阶非线性光学性能成为了世界范围内的研究热点材料之一^[4-6]. 实验结果显示, 碳

纳米管表现出比碳块体材料和 C_{60} 等材料更大的三阶非线性光学响应^[7-8].

为了进一步提高碳纳米管的三阶非线性光学性能, 可以把有机高分子或半导体纳米颗粒等与之链接形成复合材料^[9-10]. 然而由于碳纳米管表面能较高, 管与管存在强的相互作用力, 容易发生团聚, 因此合成均匀稳定的溶液成为了亟待解决的问题. 金纳米颗粒可以形成较强的 Au-S 共价键, 且碳纳米管可以进行表面

基金项目: 河南省科研项目 (Nos. 122300410105, 144300510018) 和国家自然科学基金 (Nos. 61404045, U1404624) 资助

第一作者: 谭云龙 (1989-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为非线性光学材料与器件. Email: tmxk1128@163.com

导师 (通讯作者): 顾玉宗 (1963-), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为光电信息材料与器件. Email: yzgu@henu.edu.cn

收稿日期: 2015-01-30; 录用日期: 2015-03-25

<http://www.photon.ac.cn>

硫醇化,使得 Au 纳米颗粒与碳纳米管的复合成为可能.金或银与碳纳米管复合材料表现出优异的非线性光学性质^[11,12],然而这些研究比较集中于探讨在纳秒时间响应内材料的光学非线性,而用更短的皮秒脉冲激光作为激发光源的研究尚不多见.本文利用化学吸附方法制备了分散性良好的金/多壁碳纳米管复合材料 (Au/Multiwalled Carbon Nanotubes, Au/MWCNTs),用 30 ps 的脉冲光作为光源测量了其三阶非线性光学性质.结果表明 Au/MWCNTs 的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 为 1.89×10^{-12} esu,比未经修饰的多壁碳纳米管高 2.6 倍.

1 实验

图 1 为 Au/MWCNTs 的合成步骤.第一步:合成金纳米颗粒溶胶.向盛有超纯水的烧杯中逐滴加入 1 mL 1% 的氯金酸水溶液,搅拌 1 min 使溶液均匀,然后迅速加入 1 mL 1% 的柠檬酸三钠溶液和硼氢化钠溶液,即可得到金纳米颗粒溶胶.第二步:用硫醇修饰碳纳米管.用混酸处理碳纳米管使其表面羧基化.取 20 mL 二氯甲烷放于三口烧瓶中作为溶剂,称 0.2 g 的碳纳米管干燥后加入其中,超声 10 min,向溶液中加入 0.1 mL (3-巯基丙基)三甲氧基硅烷,在氮气保护下搅拌反应 12 h,得到黑色溶液.对所得溶液依次用二硫化碳,四氢呋喃和无水乙醇离心清洗三次,除去多余有机物和杂质.将沉淀在 60°C 的真空干燥箱中干燥 4 h,即可得到硫醇修饰的碳纳米管.第三步:合成 Au/MWCNTs.量取第一步中得到的金溶胶 30 mL 放于烧瓶中,加入 0.03 g 第二步得到的多壁碳纳米管,常温下搅拌 4 h,反应得到黑色沉淀物,分别用无水乙醇和超纯水离心清洗三次除去多余溶液和杂质,既得纯净的 Au/MWCNTs 复合材料,作为本文实验的样品之一.取羧基化的碳纳米管分散到 N,N-二甲基甲酰胺 (N,N-Dimethylformamide, DMF) 中作为本文实验的另一个样品.

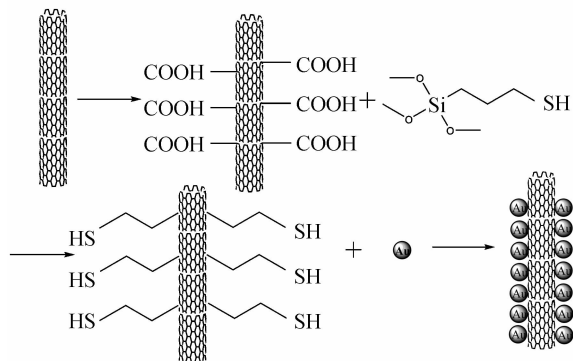
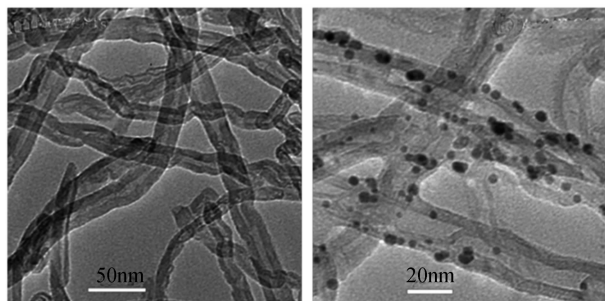


图 1 Au/MWCNTs 的合成示意图

Fig. 1 Illustration of Au/MWCNTs composites

2 结果与讨论

用日本电子株式会社 JEM-2010 透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscope, TEM) 对样品进行形貌表征,如图 2.其中图 2(a)是多壁碳纳米管的 TEM 图,(b)是 Au/MWCNTs 的 TEM 图.图上显示没有明显的团聚现象发生,说明 Au 纳米颗粒被较好地修饰到碳纳米管的表面,且分散性比较好.图中显示 Au 纳米颗粒的粒径约 6 nm.



(a) MWCNTs

(b) Au/MWCNTs

图 2 MWCNTs 和 Au/MWCNTs 的 TEM 图

Fig. 2 TEM image of MWCNTs and Au/MWCNTs composites

用 DX-2500X 射线衍射仪 (中国丹东方圆) 分析样品的结构特性,如图 3. Au/MWCNTs 的 (002) 晶面对应的衍射峰显示碳纳米管结构未变, (111)、(200)、(220) 晶面对应的衍射峰显示碳纳米管表面的 Au 纳米颗粒结晶良好.

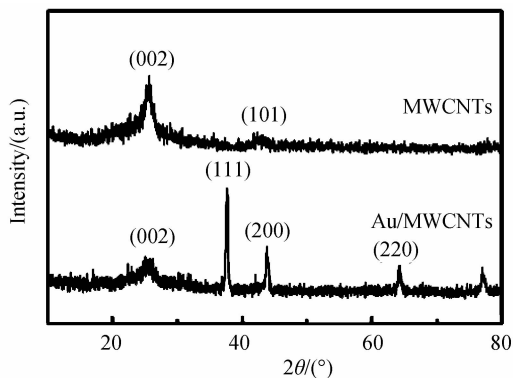


图 3 MWCNTs 和 Au/MWCNTs 的 X 射线衍射图

Fig. 3 X ray diffraction pattern of MWCNTs and Au/MWCNTs composites

用美国 Lambda 35 紫外-可见光谱仪 (PerkinElmer 公司) 对样品进行光谱分析,其紫外-可见吸收光谱如图 4.由图 4 可见, Au/MWCNTs 的吸收峰位于 516 nm,比 Au 纳米颗粒的吸收峰 521 nm 有所蓝移.这是因为金纳米颗粒的吸收峰是由电子的表面等离子体共振引起的^[13],而在 Au/MWCNTs 复合体系中,不仅仅存在纳米颗粒的表面等离子体共振, Au 纳米颗粒表面等离子体激发与碳纳米管相互作用使碳纳米管中电子向 Au 纳米颗粒表面转移^[14].

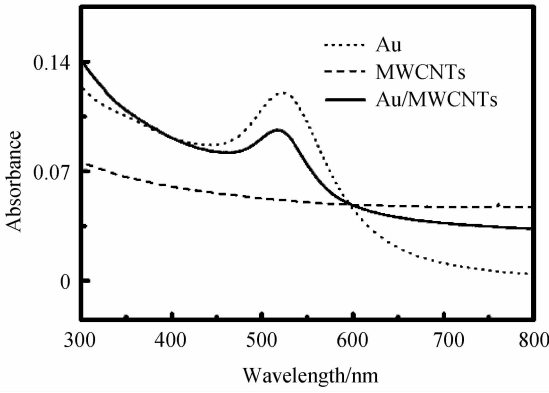
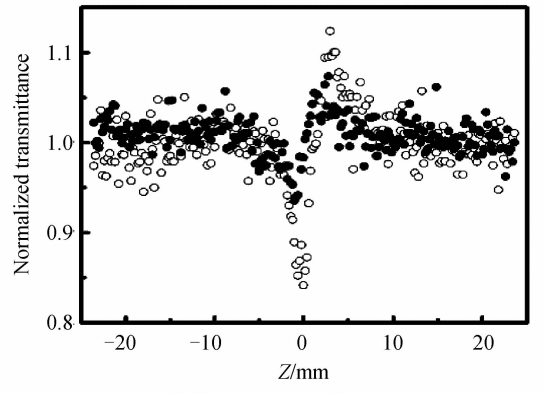


图4 Au, MWCNTs 和 Au/MWCNTs 的紫外-可见吸收光谱
Fig. 4 UV-vis absorption spectra of Au, MWCNTs and Au/MWCNTs composites

样品的三阶非线性光学性质用 Z 扫描技术进行测量^[15], 实验所用激发光源为 Nd:YAG 锁模脉冲激光器 (EKSPLA, PL2251), 脉冲宽度为 30 ps, 输出波长为 532 nm, 频率为 10 Hz, 会聚透镜焦距为 250 mm, 焦点处光束的束腰半径为 10.6 μm , 透过光强由 EPM2000 能量计测量. 并用 CS_2 作为标准样品校准 Z 扫描光路. 图 5(a)、(c) 为样品的闭孔 Z 扫描曲线, 为先谷后峰, 表明样品的三阶非线性折射率的符号为正, 具有自聚焦性质. 图 5(b) 是 Au/MWCNTs 和 MWCNTs 的开孔 Z 扫描图, 为峰, 表明样品存在饱和和吸收.



(c) Closed-aperture/Open-aperture

图5 MWCNTs 和 Au/MWCNTs 的 Z 扫描曲线
Fig. 5 The Z-scan curves of MWCNTs and Au/MWCNTs composites

材料的三阶非线性折射率可由式(1)拟合得到.

$$T(z) = 1 + \frac{4x\Delta\Phi_0}{(x^2+9)(x^2+1)} \quad (1)$$

式中 $x = z/z_0$, $\gamma = \lambda\Delta\Phi_0/2\pi I_0 L_{\text{eff}}$ 是样品的三阶非线性折射率系数, $n_2(\text{esu}) = (cn_0/40\pi)\gamma(\text{m}^2/\text{W})$, n_2 和 γ 是不同单位下的非线性折射率, $\Delta\Phi_0$ 是光束在轴上焦点 ($z=0$) 处的相位变化, $L_{\text{eff}} = (1 - \exp(-\alpha L))/\alpha$ 是样品的有效长度, α 是样品的吸收系数, L 是样品的实际厚度, I_0 是焦点处的光强.

材料的非线性吸收系数 β 可由式(2)拟合开孔 Z 扫描曲线求得.

$$T(z, S=1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z)]^m}{(m+1)^{3/2}} \quad (2)$$

式中, $q_0 = \beta I_0 L_{\text{eff}} / (1 + z^2/z_0^2)$, z 是样品的位置, $z_0 = k\omega_0^2/2$, ω_0 是光束的束腰半径, $k = 2\pi/\lambda$ 是波矢.

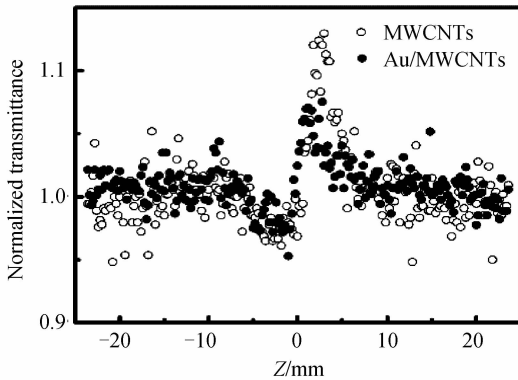
样品的三阶非线性极化率的实部 $\text{Re}\chi^{(3)}$ 与虚部 $\text{Im}\chi^{(3)}$ 可以由式(3)、(4)计算得到

$$\text{Re}\chi^{(3)} = \frac{c\gamma n_0^2}{120\pi^2} \quad (3)$$

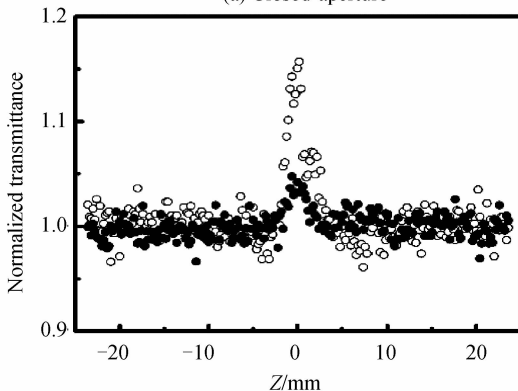
$$\text{Im}\chi^{(3)} = \frac{\lambda c n_0^2 \beta}{480\pi^3} \quad (4)$$

式中, n_0 是样品的线性折射率, c 是光速.

Z 扫描计算结果见表 1, 其中 MWCNTs 和 Au/MWCNTs 的质量浓度分别为 16 mg/L、2.5 mg/L. 由表 1 可以看出, 碳纳米管的三阶非线性极化率为 7.19×10^{-13} esu, 比 C_{60} (3.7×10^{-35} esu) 大^[16]. 这是由于碳纳米材料的电子结构中源于 sp^2 轨道杂化的大 π 键非常活跃, 而在碳纳米管中这种 π 电子云会沿碳纳米管壁方向分布^[17], 这使得碳纳米管中的电子更容易被激发而产生等离子体激元, 使得三阶非线性光学系数增大, 因此碳纳米管会表现出较强的三阶非线性响应^[18-19].



(a) Closed-aperture



(b) Open-aperture

表 1 Z 扫描计算结果

Table 1 The results of MWCNTs and Au/MWCNTs composites

Sample	$n_z/10^{-12}$	$\text{Re}\chi^{(3)}/10^{-13}$	$\beta/10^{-12}$	$\text{Im}\chi^{(3)}/10^{-13}$	$\chi^{(3)}/10^{-13}$
MWCNTs	1.56	3.37	-28.9	6.35	7.19
Au/MWCNTs	6.2	13	-63	13.8	18.9

从表 1 还可以看出, Au/MWCNTs 复合材料的三阶非线性极化率比碳纳米管高 2.6 倍. 其原因一方面在于激发光波长 532 nm 位于 Au 纳米颗粒的吸收峰附近, 激发 Au 纳米颗粒的表面等离子体共振, 且碳纳米管中的 π 电子更易于激发等离子体共振; 另一方面在于 MWCNTs 和 Au 之间的电子相互作用形成光致电子转移体系, 使得电荷的离域程度极大提高, 大大增强了复合体系的三阶非线性光学响应^[20]. 碳纳米管的三阶非线性极化率表示为^[21]

$$\chi^{(3)} \propto \left(\frac{e^{10}}{\sigma}\right) \left(\frac{a_0}{d}\right)^3 \left(\frac{1}{E_g^6}\right) \quad (5)$$

式中, σ 是每个分子链的横截面积, a_0 是玻尔半径, d 是碳碳键的平均长度, E_g 是禁带宽度. 在碳纳米管中, 碳碳键的平均长度和玻尔半径是不变的. 随着 Au 与碳纳米管之间电子转移体系的建立, 分子链的横截面积增加, 电荷的离域程度增大, 禁带宽度减少, 复合体系的三阶非线性光学响应增强. 另外, 小尺寸金纳米颗粒修饰在碳纳米管表面由于表面界面的相对增大而形成的介电偶极作用的增强^[22], 也会提高样品的三阶非线性响应.

另外, 碳纳米管中电子结构的 π 轨道杂化与管径成反比, 小直径的碳纳米管的表面碳原子活跃, 非线性响应强^[23]. 所以本文实验选用直径约 15 nm 的碳纳米管, 相对较小, 可以表现出相应增强的非线性响应. 且实验光源的脉宽在皮秒量级, 工作频率也比较低, 所以热效应影响基本可以忽略, 样品的三阶非线性响应主要来源于电子云畸变.

3 结论

通过化学吸附的方法, 制备出 Au/MWCNTs 复合材料. TEM 显示 Au 纳米颗粒均匀分散在多壁碳纳米管表面, 粒径在 6 nm 左右. 在皮秒脉冲激光作用下, 用 Z 扫描方法测得 Au/MWCNTs 的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 为 1.89×10^{-12} esu, 比未经修饰的多壁碳纳米管高 2.6 倍. 表明 Au/MWCNTs 具有非常优秀的三阶非线性光学性能, 具有广阔的应用前景.

参考文献

- [1] POWELL C E, MORRALL J P, WARD S A, *et al.* Dispersion of the third-order nonlinear optical properties of an organometallic dendrimer [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, **126**(39): 12234-12235.
- [2] ZHU Bao-hua, ZHANG Hui-chao, ZHANG Zong-yan, *et al.* Effect of shell thickness on two-photon absorption and refraction of colloidal CdSe/CdS core/shell nanocrystals[J].

- Applied Physics Letters*, 2011, **99**(23): 231903-231905.
- [3] ZENG Hai-jun, ZHENG Miao, HAN Jun-he, *et al.* Third-order nonlinear optical properties of PbSe/PVA composite film [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2013, **43**(5): 0519002.
曾海军, 郑森, 韩俊鹤, 等. 硒化铅量子点聚乙烯醇薄膜的三阶非线性光学特性[J]. *光子学报*, 2013, **43**(5): 0519002.
- [4] ZHAO Wei. Four-wave mixing measurement of third-order nonlinear susceptibilities of length-sorted single-walled carbon nanotubes[J]. *Physical Chemistry Letters*, 2011, **2**(5): 482-487.
- [5] KIM H, SHEPS T, COLLINS P G, *et al.* Nonlinear optical imaging of individual carbon nanotubes with four-wave-mixing microscopy[J]. *Nano Letters*, 2009, **9**(8): 2991-2995.
- [6] SUN X, YU R Q, XU G Q, *et al.* Broadband optical limiting with multiwalled carbon nanotubes [J]. *Applied Physics Letters*, 1998, **73**(25): 3632-3634.
- [7] CHENG W D, WU D S, ZHANG D G, *et al.* Enhancements of third-order nonlinear optical response in excited state of the fullerenes C₆₀ and C₇₀ [J]. *Physical Reviews*, 2002, **66**(11): 113401.
- [8] BAKHRAMOV S A, KOKHKHAROV A M, ZAKHIDOV E A, *et al.* Clusterization of fullerene C_{60/70} molecules in solutions and its influence on the optical and the nonlinear optical properties of solutions [J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2014, **64**(10): 1494-1499.
- [9] WANG Jun, KANG-SHYANG L, DANIEL F, *et al.* Nonlinear optical properties of carbon nanotube hybrids in polymer dispersions [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, **133**(2-3): 992-997.
- [10] LIU Zhi-bo, TIAN Jian-guo, GUO Zhen, *et al.* Enhanced optical limiting effects in porphyrin-covalently functionalized single-walled carbon nanotubes [J]. *Advanced Materials*, 2008, **20**(3): 511-515.
- [11] CHIN K C, GOHEL A, CHEN W Z, *et al.* Gold and silver coated carbon nanotubes: An improved broad-band optical limiter [J]. *Chemical Physics Letters*, 2005, **409**(1-3): 85-88.
- [12] ZHENG Chan, CHEN Wen-zhe, YE Xiao-yun, *et al.* Preparation and optical limiting properties of carbon nanotubes coated with Au nanoparticle composites embedded in silica gel-glass [J]. *Materials Letters*, 2011, **65**(2): 150-152.
- [13] JI Xiao-hui, SONG Xiang-ning, LI Jun, *et al.* Size control of gold nanocrystals in citrate reduction; the third role of citrate [J]. *Journal of The American Chemical Society*, 2007, **129**(45): 13939-13948.
- [14] TZITZIOS V, GEORGAKILAS V, OIKONOMOU E, *et al.* Synthesis and characterization of carbon nanotube/metal nanoparticle composites well dispersed in organic media [J]. *Carbon*, 2006, **44**(5): 848-853.
- [15] SHEIK-BAHAIE M, SAID A A, WEI T H, *et al.* Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam [J]. *Journal of Quantum Electronic*, 1990, **26**(4): 760-769.
- [16] DING Xiao-ya, LEI Geng, ROBERT L, *et al.* Site-selective laser spectroscopy and four-wave mixing spectroscopy of fullerenes and Er endohedral fullerenes [J]. *Journal of*

- Luminescence, 1997, **72-74**: 553-554.
- [17] VALADAO D, PIRES D G, ALENCAR M, *et al.* Investigation of the electronic nonlinear refraction index of single-wall carbon nanotubes wrapped with different surfactants[J]. *Optical Materials Express*, 2012, **2**(6): 749-756.
- [18] JENA K C, BISHT P B, SHAIJUMONMM M M, *et al.* Study of optical nonlinearity of functionalized multi-wall carbon nanotubes by using degenerate four wave mixing and Z-scan techniques[J]. *Optics Communications*, 2007, **273**(1): 153-158.
- [19] FENG Wei, YI Wen-hui, FENG Yi-yu, *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.
- 封伟, 易文辉, 冯奕钰, 等. 聚苯胺/碳纳米管复合体的制备及其三阶非线性光学性能研究[J]. *物理学报*, 2006, **55**(7): 3772-3777.
- [20] SPANO F C, MUKAMEL S. Cooperative nonlinear optical response of molecular aggregates: crossover to bulk behavior [J]. *Physical Review Letters*, 1991, **66**(9): 1197-2000.
- [21] SAUTERET C, HERMANN J, FREY R, *et al.* Optical nonlinearities in one-dimensional-conjugated polymer crystals [J]. *Physical Review Letters*, 1976, **36**(16): 956-959.
- [22] WANG Y. Nonlinear optical properties of nanometer-sized semiconductor clusters[J]. *Accounts of Chemical Research*, 1991, **24**(5): 133-139.
- [23] NIYOGI S, HAMON M A, HU H, *et al.* Chemistry of single-walled carbon nanotubes [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2002, **35**(12): 1105-1113.