

# Z扫描法测单壁碳纳米管薄膜非线性特性的研究

朱攀 桑梅 王晓龙 刘珂 杨天新

(天津大学精密仪器与光电子工程学院 光电信息技术教育部重点实验室, 天津 300072)

**摘要** 为研究单壁碳纳米管(SWCNT)薄膜的三阶非线性光学性质,采用旋转涂覆法在石英玻片上制备出包含SWCNT和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的聚合物薄膜。测得薄膜的线性透射谱,并观察了薄膜的表面形貌。为提高测量SWCNT薄膜三阶非线性系数的准确度,研究了Z扫描法测量材料的非线性系数时相关参量变化对测量准确度的影响,并搭建Z扫描系统,研究了自制薄膜的三阶非线性光学性质。通过对实验数据的模拟和计算,得到自制碳纳米管薄膜的非线性吸收系数( $\beta$ )、三阶非线性折射系数( $\gamma$ )分别为 $-7.8 \times 10^{-7}$  cm/W、 $-6.4 \times 10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/W,三阶非线性极化率为 $2.06 \times 10^{-9}$  esu。证明SWCNT/PMMA薄膜具有较强的非线性光学特性。

**关键词** 测量;非线性光学;三阶非线性系数;Z扫描法;单壁碳纳米管薄膜;准确度

**中图分类号** TN247 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/LOP49.091202

## Research on Nonlinear Characteristics of SWCNT Film by Z-Scan Method Measurement

Zhu Pan Sang Mei Wang Xiaolong Liu Ke Yang Tianxin

(Key Laboratory of Optoelectronic Information Technology, Ministry of Education,

College of Precision Instrument and Opto-Electronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract** In order to study the third order nonlinear optical property of single-walled carbon nanotube (SWCNT) film, we prepare polymer film of SWCNTs and poly methyl methacrylate (PMMA) on quartz substrate by rotation coating. We obtain linear transmission spectrum and surface morphology of the film. For improving the measurement accuracy of the third order nonlinear coefficient of SWCNT polymer film, we discuss the influence of the changes in related parameters of the Z scanning method upon the measurement accuracy of the material nonlinear coefficient, and build Z scanning system to study the third order nonlinear optical properties of the thin film. Through the simulation and calculation of experimental data, we obtain that the third order nonlinear absorption coefficient ( $\beta$ ) and the third order nonlinear refractive coefficient ( $\gamma$ ) of this SWCNT film are  $-7.8 \times 10^{-7}$  cm/W and  $-6.4 \times 10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/W, respectively, and the third order nonlinear susceptibility is  $2.06 \times 10^{-9}$  esu. The results prove that SWCNT/PMMA film owns strong nonlinear optical properties.

**Key words** measurement; nonlinear optics; the third order nonlinear coefficient; Z scanning method; single-walled carbon nanotubes film; accuracy

**OCIS codes** 120.4820; 190.4360; 230.4320; 160.4890

## 1 引言

单壁碳纳米管(SWCNT)具有较强的非线性光学可饱和吸收效应。将SWCNT制成薄膜,并用于超快

**收稿日期**: 2012-04-19; **收到修改稿日期**: 2012-05-22; **网络出版日期**: 2012-07-12

**基金项目**: 天津市自然科学基金(10JCYBJC01200)、国家973计划(2010CB327806)、国家自然科学基金面上项目(61072011)和天津市自然科学基金重点项目(12JCZDJC20700)资助课题。

**作者简介**: 朱攀(1985—),男,硕士研究生,主要从事被动锁模波导激光器和Z扫描技术等方面的研究。

E-mail: zhuyangpp@163.com

**导师简介**: 桑梅(1967—),女,博士,副教授,主要从事激光技术与非线性光学等方面的研究。

E-mail: m\_sang@tju.edu.cn(通信联系人)

被动锁模激光器的研究是近几年来非常活跃的研究课题<sup>[1,2]</sup>。碳纳米管的化学特性随着掺杂的功能材料(金属纳米颗粒、有机分子、聚合物等)的不同而变化,这就促进了用功能材料合成多功能的碳纳米管复合材料的研究<sup>[3]</sup>,但人们对多壁碳纳米管薄膜及悬浊液的光学特性进行了大量研究<sup>[4~6]</sup>,却很少研究各类复合 SWCNT 薄膜的三阶非线性光学特性。由聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)制备的薄膜具有良好的化学稳定性、耐候性、抗撕裂性、透明性、抗静电性、抗冲击性等特性,且易于成膜,已广泛用于各种光学复合材料的制备<sup>[7,8]</sup>。本文使用溶液超声法制备 PMMA-SWCNT 混合液,并掺杂聚乙烯促使 SWCNT 管束分散,用旋转涂覆法在石英玻片上制成薄膜,测量了薄膜的形貌和对光的线性透射率。利用 Z 扫描技术<sup>[9]</sup>研究自制薄膜的三阶非线性光学性质,通过数值模拟分析了影响 Z 扫描准确度的几种因素,并依此设定提高 Z 扫描系统准确度的相关参数。用该 Z 扫描系统测量自制的 PMMA/SWCNT 薄膜,将实验曲线与理论曲线进行对比,最后计算得出薄膜的三阶非线性光学系数。

## 2 实验与分析

### 2.1 薄膜样品制备

将 SWCNT 加入到二氯化苯(DCB)溶剂中,并加入少量的聚乙烯以促进 SWCNT 分散。将 SWCNT 的分散液与 PMMA 在 DCB 中的分散液以体积比 1:1 混合,并超声处理 4 h,处理时温度控制在 30 °C~40 °C,制备出 SWCNT 分散性均匀的溶液。图 1 为分散液在场发射透射电子显微镜(TEM)下的图像。用旋转涂覆法将 SWCNT/PMMA 分散液涂覆在石英玻璃衬底上,恒温干燥后制成 SWCNT 薄膜。通过控制分散液的浓度和旋转涂覆机的旋转速度可以控制薄膜的厚度<sup>[10]</sup>。

### 2.2 线性透射率测量

用 Cary5000 UV-VIS-NIR 光度计测量薄膜的线性透射率,如图 2 所示。图中虚线是无 SWCNT 的聚合物溶液涂覆在玻璃基片上形成的薄膜的透射曲线;实线是 SWCNT/PMMA 薄膜的透射曲线,加入 SWCNT 后,薄膜的透射率有所降低,且在 1.05  $\mu\text{m}$  和 1.9  $\mu\text{m}$  附近有两个较宽的吸收带。由图 2 的两条曲线可知,SWCNT/PMMA 薄膜对光的吸收主要是 SWCNT 引起的。

### 2.3 SWCNT/PMMA 薄膜表面形貌及厚度变化

利用 DHM R2200 数字全息显微镜测量薄膜表面形貌和膜厚变化。SWCNT/PMMA 薄膜的均一性会影响其光学三阶非线性系数的测量。为保证三阶非线性系数测量准确,应尽量保证薄膜均匀。

图 3 为薄膜表面形貌测量结果,图中 Roughness surface 为表面粗糙度, Waviness surface 为表面波纹,  $S_p$  为取样表面最大峰高,  $S_v$  为最大谷深,  $S_z$  为微观不平度十点高度(在取样平面内 5 个最大峰高与 5 个最大号深的平均值之和),  $S_t$  为轮廓微观不平度的平均间距,  $S_a$  为取样表面算术平均偏差,  $W_p$  为等定义与此类似。由图可知,SWCNT/PMMA 薄膜表面粗糙度为 2.2 nm,薄膜表面比较平整。

图 4 为利用在薄膜表面的划痕测得的薄膜厚度,图中取圆基片中心点为基准点,沿划痕两边分别测量薄膜的厚度。由曲线可知,基片中心点处的薄膜比两边的薄膜略厚,但厚度值变化不大,结合薄膜表面粗糙度值,可知薄膜表面均一性较好,对测量薄膜某一点的非线性效应的影响不大。

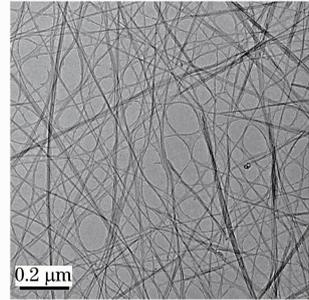


图 1 分散液中分散碳纳米管图像

Fig. 1 Scattered carbon nanotubes image in the scattered fluid

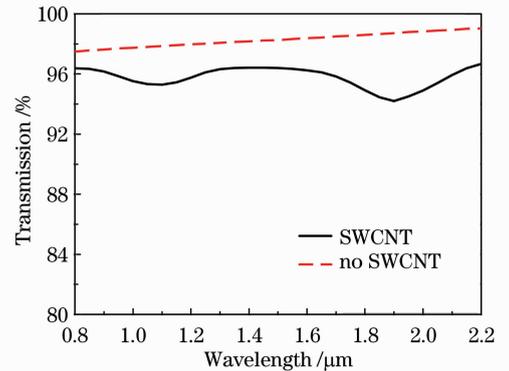


图 2 SWCNT 薄膜的线性透射谱

Fig. 2 Linear transmission spectrum of SWCNT film

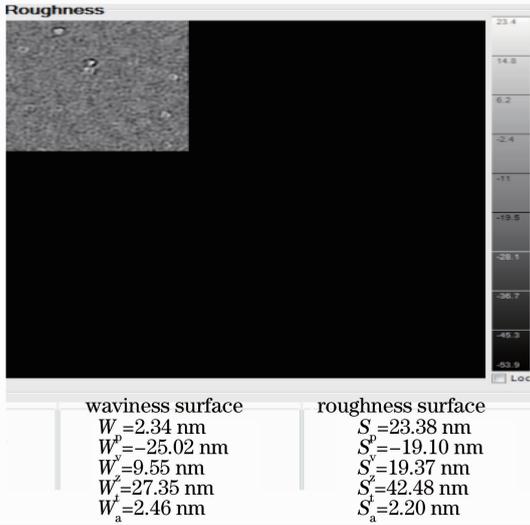


图3 SWCNT薄膜的表面形貌

Fig. 3 Surface morphology of SWCNT film

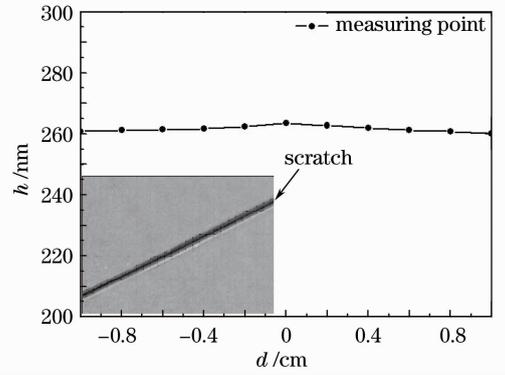


图4 SWCNT薄膜膜厚的变化

Fig. 4 Change of the SWCNT film thickness

## 2.4 Z扫描

Z扫描技术<sup>[9]</sup>是研究三阶非线性光学特性的一种重要方法,它不但能测出非线性系数的大小,而且可直接得到非线性系数的符号,具有光路简单、实验方便等优点。其实验装置如图5所示。

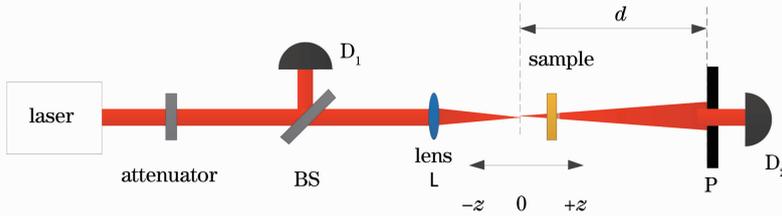


图5 Z扫描实验装置

Fig. 5 Z-scanning experimental setup

图5中BS为分束镜,P为小孔屏光阑, $d$ 为凸透镜焦点到小孔屏光阑的距离, $D_1$ 、 $D_2$ 为能量探测器。实验中,样品沿光轴( $z$ 方向)在透镜焦点附近移动,样品的非线性效应会引起光束分散或会聚,直接导致 $D_2$ 探测的能量发生变化。定义 $D_2$ 、 $D_1$ 测得的能量之比为归一化透射率 $T$ , $T$ 相对 $z$ 值画图,就可以得到Z扫描曲线,将理论数值曲线与实验结果进行拟合计算,就可以得到三阶非线性折射系数和三阶非线性吸收系数(取走小孔屏光阑)。

根据Z扫描归一化数据处理的基本关系<sup>[9,11]</sup>,对于一个小的非线性相移 $|\Delta\phi_0(t)| < \pi$ ,开孔Z扫描归一化透射率 $T(z)$ 可简化为

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

式中 $\beta$ 为材料的三阶非线性吸收系数; $x = z/z_0$ , $z_0$ 为高斯光束的瑞利长度; $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha_0 L)]/\alpha_0$ 为薄膜的有效厚度, $\alpha_0$ 为材料的线性吸收系数, $L$ 为薄膜厚度; $m$ 为正整数。开孔Z扫描归一化透射率只与薄膜的非线性吸收有关,与非线性折射无关<sup>[9]</sup>,由(1)式拟合实验曲线可得到薄膜的三阶非线性吸收系数。

若不考虑非线性吸收,仅考虑非线性折射,当非线性相移 $|\Delta\phi_0(t)| < \pi$ ,闭孔Z扫描归一化透射率 $T(z)$ 可简化为<sup>[9]</sup>

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

式中  $\Delta\phi_0(t) = 2\pi\gamma I_0(t)L_{\text{eff}}/\lambda$  为波面在轴上焦点处的相位变化,  $\lambda$  为入射光的波长,  $\gamma$  为三阶非线性折射系数,  $I_0$  为焦点处光强,  $I_0(t) = E_0/\pi\omega_0^2\tau$ ,  $E_0$  为焦点处的脉冲能量,  $\tau$  为激光脉宽,  $\omega_0$  为光束束腰半径。根据(2)式对闭孔实验曲线进行拟合可得到三阶非线性折射系数。

为开展 Z 扫描对比实验研究。系统中采用 Nd:YAG 激光器作为光源, 脉宽  $\tau=100$  ps, 波长  $\lambda=1064$  nm, 光束束腰半径  $\omega_0=20$   $\mu\text{m}$ , 脉冲能量  $E_0=20$   $\mu\text{J}$ , 透镜焦距  $f=70$  mm, SWCNT 薄膜厚度  $L=260$  nm。

#### 2.4.1 激光光束脉宽和能量的影响

在 Z 扫描测量中, 入射到样品的激光脉宽的大小对材料的非线性效应和测量有较大的影响<sup>[12]</sup>, 直接关系到测量的三阶光学非线性极化系数准确度。对(2)式做近似和简化后, 可以得到闭孔归一化透射率峰谷值之差为<sup>[9]</sup>

$$\Delta T_{\text{P-V}} = T_{\text{P}} - T_{\text{V}} \approx 0.406 \times (1-S)^{0.25} \times |\Delta\phi_0|, \quad (3)$$

式中  $T_{\text{P}}$ 、 $T_{\text{V}}$  分别为 Z 扫描特征曲线中归一化透射率的最大值和最小值。由  $n_2 = cn_0\gamma/40\pi$ , 将(3)式代入(1)、(2)式可得

$$|n_2| = \frac{2.94 \times 10^6 n_0 \Delta T_{\text{P-V}} \lambda \omega_0^2 \tau}{(1-S)^{0.25} L_{\text{eff}} E_0}. \quad (4)$$

由文献[9]可知,  $z_0 = \pi\omega_0^2/\lambda$ ,  $S = 1 - \exp(-2r_a^2/\omega_a^2)$ ,  $r_a$  和  $\omega_a$  分别为光阑小孔半径和入射光束半径, 由(2)、(4)式可得:

$$T(z, \Delta\phi_0) = 1 + \frac{4\Delta\phi_0 x}{(x^2+1)(x^2+9)} \times \frac{2\gamma E_0 L_{\text{eff}}}{\lambda \omega_0^2 \tau}. \quad (5)$$

在设定参数下, 根据(5)式通过模拟可得出激光脉宽  $\tau$ 、能量  $E_0$  与归一化透射率的关系, 如图 6 所示。

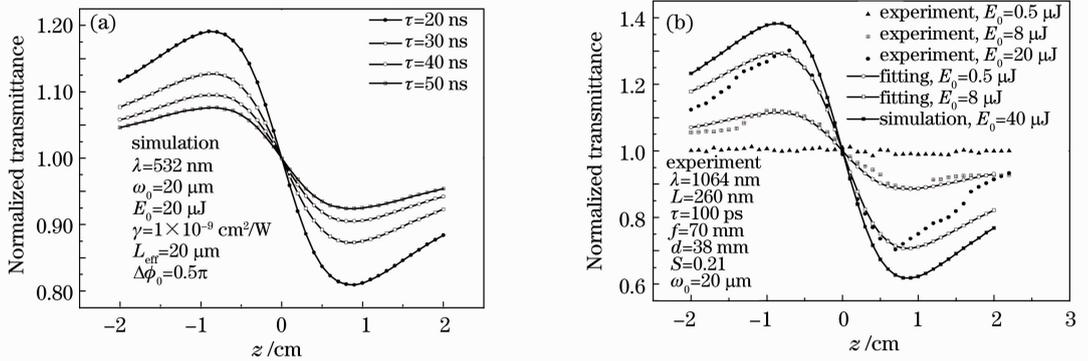


图 6 (a)不同脉宽和(b)不同脉冲能量的归一化透射率曲线

Fig. 6 Normalized transmittance curves with (a) different pulse widths and (b) different pulse energies

由图 6(a)可知, 在其他参量不变时, 脉宽越小, 归一化透射率的峰谷值相差越大, 所得数据越准确<sup>[13]</sup>。参考相关文献以验证图 6(a)的模拟结果, 吕蓬等<sup>[14]</sup>用皮秒激光器(25 ps)/Z 扫描方法测量纳米硅镶嵌氮化硅薄膜的三阶非线性折射系数  $\gamma=2.65 \times 10^{-11}$   $\text{cm}^2/\text{W}$ , 沈海波等<sup>[15]</sup>用飞秒激光器(25 fs)测量纳米硅镶嵌氮化硅薄膜的三阶非线性折射系数  $\gamma=7.68 \times 10^{-10}$   $\text{cm}^2/\text{W}$ 。图 6(b)中, 实验和模拟的参数仅光束能量不一致, 由模拟曲线和实验的拟合曲线比较可知, 脉冲能量越大, 归一化透射率的峰谷值相差越大, 图中曲线的变化趋势与文献[12, 13]中的实验结果一致。在文献[13]中, 作者用控制变量法, 以 ZnO 薄膜为实验样品, 当仅改变激光器的输出能量以提高薄膜样品上的光强时, 随着入射光强的增加, 薄膜的非线性效应表现得越来越明显, 所测 Z 扫描曲线的峰值也越大。在相同的输入激光能量下, 脉宽越窄, 相当于单位时间的能量越大, 材料的非线性效应越明显, 从而归一化峰谷值相差越大。但要注意输入到样品上的激光脉冲能量不能无限增大, 否则会出现过饱和吸收或材料损伤等情况, 导致 Z 扫描结果不准确。激光能量也不能太小, 由图 6(b)中的实验及非线性光学知识<sup>[16]</sup>可见, 当能量减小时, Z 扫描峰谷对称曲线逐渐变得不明显, 能量减小到一定值时, 甚至没有 Z 扫描曲线, 这是由于材料所表现出的非线性效应与光束入射到薄膜材料表面的能量有关, 光在薄膜表面的面积一定时, 能量越大, 光强越大, 非线性效应越明显, 能量越小, 光强越小, 非线性效应越不明显, 甚至表现不出来。

### 2.4.2 光阑线性透射率及透镜焦点至光阑距离的影响

由图5可知,光阑与透镜的距离及光阑小孔的大小直接影响到输入探测器 $D_2$ 的能量值,从而影响归一化透射率 $T$ ,最后影响到非线性系数的计算准确度。光阑的线性透射率 $S$ 为图5的 $Z$ 扫描系统中不放样品时 $D_2$ 测得的值 $a$ 和取走光阑后 $D_2$ 测得的值 $b$ 的比值,即 $S=a/b$ 。根据文献[9,17],在忽略小孔非线性吸收效应时,可推导出 $S$ 与闭孔时归一化透射率 $T$ 的关系式如下:

$$T(z, S) = 1 + \frac{2\Delta\phi_0(1-S)(x^2+3)}{S(x^2+1)(x^2+9)} \sin\left[\frac{4x\ln(1-S)}{x^2+9}\right]. \quad (6)$$

由(6)式可得到不同 $S$ 值下的闭孔归一化透射率曲线,如图7(a)所示。

根据非线性光学原理<sup>[16]</sup>,小孔的线性透射率可表示为 $S = 1 - \exp[-2(r_a f/\omega_0 d)^2]$ 。将 $S$ 代入(6)式,可得出不同 $d$ 值下的归一化透射率曲线,如图7(b)所示。

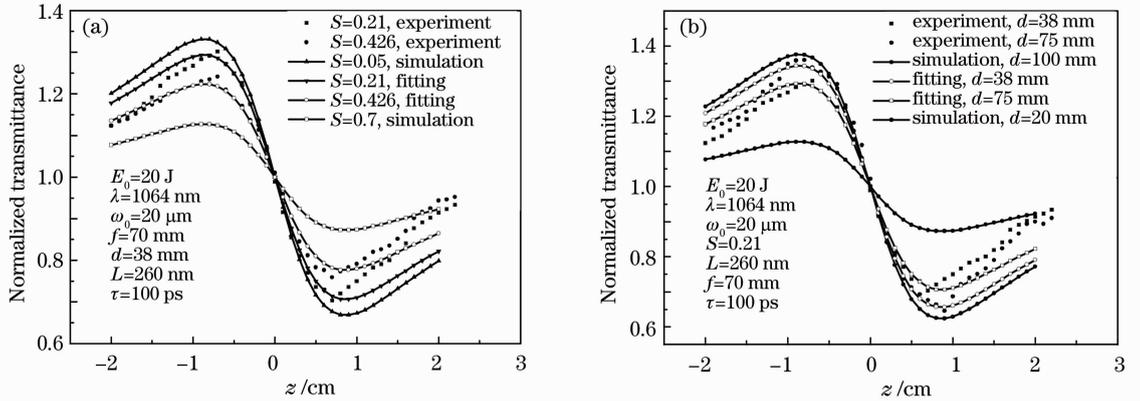


图7 (a)不同 $S$ 值和(b)不同 $d$ 值时的归一化透射率曲线

Fig. 7 Normalized transmittance curves with (a) different  $S$  values and (b) different  $d$  values

图7(a)给出了两实验的点曲线及其对应拟合曲线,实验和模拟曲线的参量仅光阑的线性透射率 $S$ 不一样。结果表明,在其他参量不变的情况下, $S$ 越小,则归一化透射率的峰谷值相差越大,说明非线性效应越明显; $S$ 越大,则 $Z$ 扫描测量的灵敏度越低,这与人们所做的大量非线性材料的 $Z$ 扫描实验结果相符合。彭显楚等<sup>[18]</sup>用 $\text{CS}_2$ 作为薄膜样品,在仅改变 $Z$ 扫描系统中小孔的透射率,得出当小孔透射率越小时, $Z$ 扫描曲线的峰谷值越大,所得实验数据越精确,分析结果与李淳飞<sup>[16]</sup>提及的小孔越大越不灵敏的结论一致。当 $S$ 越小时,实验越难进行,综合考虑可得 $Z$ 扫描实验中应选取 $S < 0.4$ 。

图7(b)给出了两实验的点曲线及其对应拟合曲线,实验和模拟曲线的参量仅透镜焦点与光阑的距离 $d$ 不一致。由图可知 $d$ 值增大时,归一化透射率的峰谷值变大, $d$ 值接近透镜焦距 $f$ 时,归一化透射率的峰谷值趋于相近。由于 $Z$ 扫描系统是一个简易的空间光路系统, $d$ 越大,空间散射光越强烈,导致实验点曲线的波动越大,与曲线的拟合程度越差,致使测量准确度下降,如图7(b)中 $d=75$  mm的实验所示;但 $d$ 值也不能太小, $d$ 太小时, $Z$ 扫描曲线的峰谷值减小得很明显,这样会导致测量准确度的急剧下降。结合实验和模拟曲线,在搭建 $Z$ 扫描光学系统时,可以选取 $d$ 值在透镜焦距 $f$ 的0.5~1.0倍之间,以确保 $Z$ 扫描系统的灵敏度。

综上所述, $Z$ 扫描系统中,激光光束脉宽和光阑小孔半径越小, $Z$ 扫描曲线的峰谷值越明显,所得数据准确度越高;透镜焦点到光阑的距离设定在约1/2透镜焦距时,可得到峰谷差值较大的 $Z$ 扫描曲线;激光光束的能量越高, $Z$ 扫描曲线的峰谷差值越大。选取合适的 $Z$ 扫描系统参数能有效提高测量灵敏度。

## 3 $Z$ 扫描系统测量SWCNT薄膜非线性系数的实验研究

依据上述分析结果,为提高薄膜三阶非线性系数的准确度, $Z$ 扫描实验系统采用Nd:YAG激光器作为光源,脉宽为100 ps,激光输出波长 $\lambda=1064$  nm,光束束腰半径 $\omega_0=20$   $\mu\text{m}$ ,脉冲能量 $E=20$   $\mu\text{J}$ ,透镜焦距 $f=70$  mm,透镜焦点与光阑距离 $d=38$  mm,闭孔实验的光阑线性透射率为0.21,所测SWCNT薄膜样品厚

度为 260 nm。

由于开孔 Z 扫描对非线性折射不敏感,测得的数据仅与样品的非线性吸收有关,因此对 SWCNT/PMMA 薄膜的非线性吸收系数可由开孔 Z 扫描数据获得。图 8(a)为测得的开孔 Z 扫描归一化透射率曲线,曲线出现明显的峰值,说明薄膜材料具有较强的非线性吸收作用,可用作非线性可饱和吸收体;图 8(b)为在光阑线性透射率  $S=0.21$  时的闭孔实验结果除以开孔实验结果得到的实验图。经过这一处理,闭孔实验中 SWCNT 薄膜的非线性吸收效应被滤除,曲线仅与非线性折射效应有关,由曲线先峰后谷,可知薄膜的非线性折射系数为负,薄膜为自散焦介质,薄膜材料的非线性折射效应比较明显。

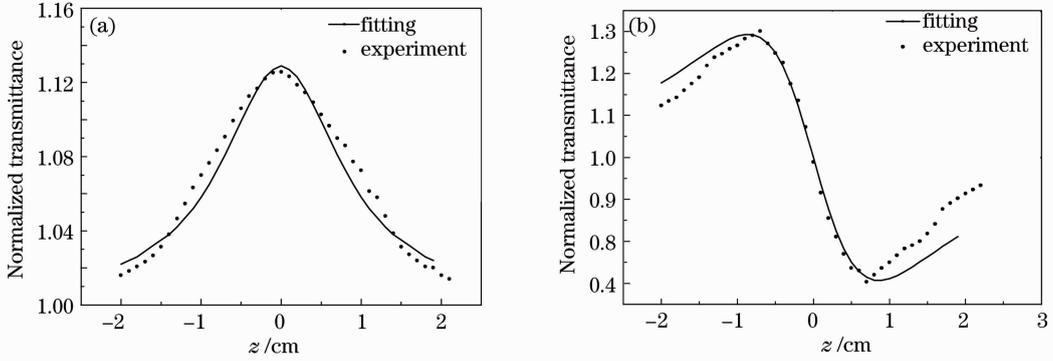


图 8 (a)开孔 Z 扫描曲线; (b)闭孔 Z 扫描曲线

Fig. 8 (a) Open-aperture Z-scanning curve; (b) closed-aperture Z-scanning curve

图 8(a)中 Z 扫描曲线呈现近似中心对称的单一峰结构,且峰值出现在坐标原点附近,这与非线性吸收系数为负的理论曲线一致。由于样品沿  $z$  轴移动时在样品离透镜焦点较远处激光光强较小,非线性效应不明显,因此离透镜焦点较远处透射率近似为 1,这说明此时与不放置样品时的透射率几乎是一样的,样品不起作用。当样品离焦点较近时,光斑减小,激光光强增大,样品逐渐显示出非线性效应,由于薄膜表现出负的非线性吸收效应,所以光的透射率增强,从而引起归一化透射率的增大。当样品位于聚焦点处时,光斑最小、光强最大,样品的非线性效应最强,因此归一化透射率曲线出现峰值。这与 Khudyakov 等<sup>[19~21]</sup>对 SWCNT 复合膜的非线性吸收效应的研究结果一致,表明本文所制 SWCNT/PMMA 薄膜材料在有适当的激光入射时,表现出较强的非线性吸收效应。按(1)式对图 8(a)的实验曲线进行拟合和计算处理,可得到 SWCNT/PMMA 薄膜的三阶非线性吸收系数  $\beta = -7.8 \times 10^{-7} \text{ cm/W}$ 。

图 8(b)是样品的闭孔 Z 扫描结果除以开孔 Z 扫描结果的图形,图中曲线已滤除薄膜材料非线性吸收的影响。从图 8(b)可以看出,曲线出现非线性折射的 Z 扫描峰谷对称形状,这种现象与 Chen 等<sup>[22~25]</sup>对碳纳米管复合薄膜非线性光学性质的研究结果一致,说明所制备的薄膜有明显的非线性折射效应。

由(2)式对图 8(b)曲线进行拟合,得到  $\Delta\phi_0 = 0.46\pi$ ,根据公式  $\gamma = \Delta\phi_0 / kL_{\text{eff}} I_0$  可得三阶非线性折射系数  $\gamma = -6.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{W}$ 。线性吸收系数  $\alpha_0 = 8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ,线性折射率  $n_0 = 1.4$ , $\epsilon_0$  为真空介电常数,则利用公式

$$\chi_R^3 = 2n_0^2 \epsilon_0 c \gamma, \quad \chi_I^3 = n_0^2 \epsilon_0 c^2 \lambda \beta / 2\pi, \quad (7)$$

得到三阶极化率的实部和虚部分别为  $\chi_R^3 = 6.7 \times 10^{-17} \text{ esu}$ ,  $\chi_I^3 = 2.06 \times 10^{-9} \text{ esu}$ 。由公式  $\chi^3 = [(\chi_R^3)^2 + (\chi_I^3)^2]^{1/2}$  可得 SWCNT 薄膜的三阶极化率为  $2.06 \times 10^{-9} \text{ esu}$ 。

实验中测得的自制 SWCNT/PMMA 薄膜的三阶极化率系数略比 Chen 等<sup>[22]</sup>所测得的 SWCNT 和聚酰胺形成的复合薄膜的三阶极化率系数( $10^{-10} \text{ esu}$  量级)要大,导致这种差异的主要原因是我们选取碳纳米管的管径较小,而 SWCNT 管径的大小影响其能级结构,管径越小,其非线性系数越大<sup>[3]</sup>。Botti 等<sup>[23]</sup>用四波混频的方法测得 SWCNT 薄膜的三阶极化率为  $1.2 \times 10^{-11} \text{ esu}$ ;Currana 等<sup>[24]</sup>测得 SWCNT 薄膜的三阶极化率为  $1 \times 10^{-10} \text{ esu}$ 。人们所得非线性三阶极化率测量值一般不同,导致这种现象的原因有很多:选取的 SWCNT 管径的大小,制备复合薄膜的掺杂材料及溶剂,薄膜制备工艺,薄膜的厚度及均一性,测量非线性系数的方法等,都会影响所制备薄膜的三阶非线性光学效应,进而导致所测薄膜的非线性数据不同。由于薄膜

的三阶非线性光学效应由 SWCNT 表现,所以测得的各种 SWCNT 复合薄膜的三阶非线性极化率的值在一定范围内波动,在非共振条件下,SWCNT 复合薄膜的三阶非线性极化率一般在  $10^{-9} \sim 10^{-11}$  esu 量级。

## 4 结 论

用数值分析方法对薄膜材料 Z 扫描参量进行理论研究,并用实验做了部分验证,分别讨论 Z 扫描系统中激光器光束脉宽和能量、光阑小孔半径、透镜焦点到光阑的距离四个参量对三阶非线性光学特性的计算和特征曲线的影响,并依此设定 Z 扫描系统中的相关参数,以提高测量的准确度。测得自制薄膜的表面形貌较好,测量自制 SWCNT 薄膜的线性透射率谱,得到在  $1.05 \mu\text{m}$  和  $1.9 \mu\text{m}$  处有两个明显的吸收宽带。通过 Z 扫描实验发现,SWCNT 薄膜的闭孔 Z 扫描曲线有明显的峰谷对称结构,说明该薄膜具有较强的非线性折射效应;而开孔 Z 扫描曲线呈单一对称峰结构,印证了自制薄膜同时具有非线性吸收和折射的光学特性。根据 Z 扫描的理论公式和实验曲线计算得到 SWCNT/PMMA 薄膜的三阶非线性吸收系数和折射系数分别为  $\beta = -7.8 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{W}$ ,  $\gamma = -6.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{W}$ , 三阶非线性极化率为  $2.06 \times 10^{-9}$  esu, 这为进一步研究碳纳米管的三阶非线性特性以及从能级理论解释其光学非线性行为提供了依据和参考。

## 参 考 文 献

- 1 Qu Zunshi, Ma Baomin, Liu Jie. Research on pulse laser characteristics for  $2 \mu\text{m}$  Tm:YAP laser based on carbon nanotube absorber[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(11): 1102009  
曲遵世, 马宝民, 刘杰. 基于碳纳米管的 Tm:YAP  $2 \mu\text{m}$  脉冲激光特性实验研究 [J]. 中国激光, 2011, **38**(11): 1102009
- 2 Liu Lei, Zhao Xin, Zheng Zheng *et al.*. Carbon nanotube composite material and their applications in optical communications[J]. *Optical Communication Technique*, 2009, **35**(6): 47~50  
刘磊, 赵欣, 郑铮等. 碳纳米管复合材料及其在光通信中的应用 [J]. 光通信技术, 2009, **35**(6): 47~50
- 3 Jun Wang, Yu Chen, Rihong Li *et al.*. Nonlinear Optical Properties of Graphene and Carbon Nanotube Composites. In Siva Yellampalli. (ed.) Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization, Applications [M]. Rijeta; InTech, 2011. 397~424
- 4 X. Sun, R. Q. Yu, G. Q. Xu *et al.*. Optical limiting with multiwalled carbon nanotubes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(25): 3632~3634
- 5 L. Vivien, D. Riehl, F. Hache *et al.*. Optical limiting properties of carbon nanotubes [J]. *Physica B*, 2002, **323**(1-4): 233~234
- 6 Zhang Peng, Niu Yanxiong, He Chenjuan *et al.*. Z-scan experiment on soluble carbon nanotubes[J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, **55**(6): 2730~2734  
张鹏, 牛燕雄, 何琛娟等. 可溶性碳纳米管 Z 扫描实验研究[J]. 物理学报, 2006, **55**(6): 2730~2734
- 7 Cheng Cheng, Wang Sunde, Ma Dewei. Preparation and spectra of CdSe-quantum-dot-doped PMMA fiber materials[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(3): 0316002  
程成, 王孙德, 马德伟. PMMA 基底 CdSe 量子点光纤材料的制备及其光谱[J]. 光学学报, 2011, **31**(3): 0316002
- 8 Sun Yanxing, Wang Wenjun, Liu Yunlong *et al.*. Investigations on second-order nonlinear optical properties of different guest materials in host-guest system[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(5): 0506002  
孙彦星, 王文军, 刘云龙等. 客体材料对主客体掺杂体系二阶非线性光学特性的影响[J]. 中国激光, 2011, **38**(5): 0506002
- 9 M. Sheik-Bahae, A. A. Said, Taihuei Wei *et al.*. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam[J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1990, **26**(4): 760~769
- 10 Zhang Zhanwen, Tang Yongjian, Li Bo *et al.*. Fabrication of polyimide film by spin coating[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2006, **18**(7): 1109~1112  
张占文, 唐永建, 李波等. 旋转涂层法制备聚酰亚胺薄膜 [J]. 强激光与粒子束, 2006, **18**(7): 1109~1112
- 11 M. Sheik-Bahae, A. A. Said, E. W. van Stryland. High-sensitivity, single-beam  $n^2$  measurements [J]. *Opt. Lett.*, 1989, **14**(17): 955~958
- 12 Umakanta Tripathy, Prem B. Bisht. Simultaneous estimation of optical nonlinear refractive and absorptive parameters by solvent induced changes in optical density[J]. *Opt. Commun.*, 2006, **261**(2): 353~358
- 13 Litty Irimpan, A. Deepthy, Bindu Krishnan *et al.*. Nonlinear optical characteristics of self-assembled films of ZnO[J]. *J.*

- Appl. Phys.*, 2008, **90**(3-4): 547~556
- 14 Lü Peng, Gao Hengqun, Shen Jiwei *et al.*. The preparation and nonlinear optical properties of nc-Si/SiN<sub>x</sub> composite films [J]. *J. Functional Materials*, 2008, **39**(1): 44~47  
吕蓬, 郭亨群, 申继伟等. 纳米硅镶嵌氮化硅薄膜的制备及非线性光学性质研究[J]. 功能材料, 2008, **39**(1): 44~47
- 15 Shen Haibo, Guo Hengqun, Wang Guo *et al.*. Study on non-linear optical properties of nc-Si/SiN<sub>x</sub> MQW with Z-scan Metho[J]. *Semiconductor Optoelectronics*, 2009, **30**(6): 878~882  
沈海波, 郭亨群, 王国立等. Z扫描法研究 nc-Si/SiN<sub>x</sub> 多量子阱材料非线性光学特性 [J]. 半导体光电, 2009, **30**(6): 878~882
- 16 Li Chunfei. *Nonlinear Optics* (2nd ed.) [M]. Beijing: Electronic Industry Press, 2009. 84~88  
李淳飞. 非线性光学(第二版)[M]. 北京: 电子工业出版社, 2009. 84~88
- 17 A. Herman, P. J. Wilson. Factors affecting optical limiting and scanning with thin nonlinear samples [J]. *International J. Nonlinear Opt. Phys.*, 1993, **2**(4): 613~629
- 18 Peng Xianchu, Sun Qiang, Liu Chengyou. Study on sensitivity of Z-scan using different transmittance beams[J]. *J. Optoelectronics • Laser*, 2005, **16**(2): 192~194  
彭显楚, 孙强, 刘成有. 不同透射率光束对 Z扫描灵敏度的影响 [J]. 光电子·激光, 2005, **16**(2): 192~194
- 19 Dmitry V. Khudyakov, S. Anatoly, Viktor A. Nadtochenko *et al.*. Nonlinear optical absorption of single-wall carbonnanotubes in carboxymethylcellulose thin polymer film and its application as a saturable absorber for mode-locking in pulsed Nd:glass laser[J]. *Appl. Opt.*, 2009, **48**(8): 8~10
- 20 A. Maeda, S. Matsumoto, H. Kishida *et al.*. Large optical nonlinearity of semiconducting single-walled carbon nanotubes under resonant excitations[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **94**(4): 047401
- 21 Satoshi Tatsuura, Makoto Furuki, Yasuhiro Sato *et al.*. Semiconductor carbon nanotubes as ultrafast switching materials for optical telecommunications[J]. *Adv. Mater.*, 2003, **15**(6): 534~537
- 22 Y. C. Chen, N. R. Ravavikar, L. S. Schadler *et al.*. Ultrafast optical switching properties of single-wall carbon nanotube polymer composites at 1.55 μm[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(6): 975~977
- 23 S. Botti, R. Ciardi, L. De Dominicis *et al.*. DFWM measurements of third-order susceptibility of single-wall carbon nanotubes grown without catalyst[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **378**(1-2): 117~121
- 24 S. Currana, A. P. Daveya, J. Colemana *et al.*. Evolution and evaluation of the polymery nanotube composite [J]. *Synthetic Metals*, 1999, **103**(1-3): 2559~2562
- 25 Zhaoxia Jin, Xuan Sun, Guoqin Xu *et al.*. Nonlinear optical properties of somepolymer/multi-walled carbon nanotube composites [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **318**(6): 505~510