

还原氧化石墨烯光学非线性

赵 欣 鄢小卿 马 强 张校亮 刘智波 田建国

(南开大学弱光非线性光子学教育部重点实验室, 天津 300071)

摘要 利用飞秒激光抽运-探测和 Z 扫描技术研究了氧化石墨烯和在不同还原时间下的氧化石墨烯的超快动力学过程及非线性吸收性质。将氧化石墨烯用肼蒸汽还原, 通过控制还原时间, 得到不同的还原氧化石墨烯材料。通过 X 射线光电子光谱实验测试了材料的含氧量和不同官能团含量。抽运-探测实验结果显示还原后石墨烯载流子衰减速度明显加快, 各官能团的含量也会影响载流子的衰减过程。Z 扫描实验结果显示还原后样品的饱和吸收明显增强。对氧化石墨烯还原后, 再延长还原时间并不能明显改变还原氧化石墨烯的饱和吸收性质, 这种变化还还原氧化石墨烯的结构变化相关。

关键词 非线性光学; Z 扫描技术; 还原氧化石墨烯; 抽运-探测技术

中图分类号 O472+.3 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201333.0719001

Optical Nonlinearities of Reduced Graphene Oxide

Zhao Xin Yan Xiaoping Ma Qiang Zhang Xiaoliang Liu Zhibo Tian Jianguo

(Key Laboratory of Weak-Light Nonlinear Photonics, Ministry of Education, Nankai University,
Tianjin 300071, China)

Abstract The ultrafast carrier dynamics and nonlinear optical properties in graphene oxide and reduced graphene oxide of different reduced time are investigated using pump-probe and Z-scan techniques with femtosecond laser pulses. Partially reduced graphene oxides are produced by exposing graphene oxide to the hydrazine vapor for different time. The extent of oxidation and contents of different functional groups in materials are measured by X-ray photoelectron spectroscopy. Results of pump-probe experiments show that the decay time of carrier relaxation of graphene oxide become shorter after being reduced. The amount of functional groups also affects the ultrafast dynamics process in reduced graphene oxide. For nonlinear optical properties, experiments of Z-scan results show that the saturable absorption property of graphene oxide is enhanced after being reduced. After reduction for a certain time, the enhancement of saturable absorption will not be changed visibly. It is greatly related to the extent of reduction.

Key words nonlinear optics; Z-scan technique; reduced graphene oxide; pump-probe technique

OCIS codes 160.4236; 160.4330; 190.4400; 320.7110

1 引 言

非线性光学材料在光通信、光存储、光开关和光调制等领域有着重要的应用价值, 一直受到大量的关注^[1-2]。应用于光子器件的材料, 要求具有较强的非线性光学性质和较快的响应速度^[3-7], 而众多材料中, 碳纳米材料表现出独特的非线性光学性质,

故引起研究人员的极大兴趣。这些碳纳米材料包括富勒烯、碳纳米管和石墨烯材料等^[8-18]。此外, 将材料的非线性光学性质进行调控, 可大大拓展材料的应用领域, 对其应用有着重要的意义, 而且将这种材料应用于光子器件, 能使光子器件更具可控性。改变材料的化学结构, 是调整材料光学性质常用的

收稿日期: 2013-01-14; **收到修改稿日期**: 2013-02-27

基金项目: 国家自然科学基金(11174159)

作者简介: 赵 欣(1985—), 女, 博士研究生, 主要从事纳米材料的超快动力学过程和非线性光学性质等方面的研究。

E-mail: zhaoxinever@126.com

导师简介: 田建国(1963—), 男, 博士, 教授, 主要从事非线性光学和微纳光子学等方面的研究。

E-mail: jjtian@nankai.edu.cn(通信联系人)

方式之一。例如,可将两种非线性光学材料共价相连,以达到增强材料非线性的目的^[11-18]。

研究表明,氧化石墨烯具有很好非线性光学性质,在飞秒脉冲激发下同时具有饱和吸收和多光子吸收(双光子和三光子吸收)^[15-19],它由 sp^2 域(导体性质)和 sp^3 域(绝缘体性质)两部分组成^[19-20],和石墨烯(sp^2 结构)的非线性光学性质不同。例如,石墨烯在飞秒脉冲激发下具有饱和吸收^[8],而氧化石墨烯在低能量下为饱和吸收,高能量下则具有反饱和吸收^[15]。利用肼蒸汽还原的方法,可将氧化石墨烯的 sp^3 域转化为 sp^2 域,通过控制通入肼蒸汽的时间,能灵活控制 sp^3 域转化为 sp^2 域的程度^[19],实现材料结构的控制,进而可以控制其光学性质。故氧化石墨烯可作为调控石墨烯材料光学性质的一个平台,这对石墨烯材料的应用具有很重要的意义。

然而,目前对石墨烯材料非线性光学性质的研究还主要集中在纯的石墨烯和氧化石墨烯^[11-17],而对氧化石墨烯的还原所带来的光学非线性和载流子动态的变化研究较少,对还原氧化石墨烯性质研究有待深入。肼还原时间可以控制还原氧化石墨烯的结构,结构不同则光学性质不同,因此很有必要研究探索还原氧化石墨烯的非线性光学性质和还原时间以及还原后材料结构的关系,为将来通过化学还原的方法来调控氧化石墨烯非线性光学性质提供借鉴。

本文通过肼蒸汽还原方法制备不同还原时间的还原氧化石墨烯,使用飞秒抽运-探测和飞秒 Z 扫描技术,研究了氧化石墨烯和还原氧化石墨烯的非线性光学性质,对它们的非线性光学性质加以比较,并分析相应的非线性机制。实验结果表明氧化石墨烯的非线性光学性质可以通过控制还原时间的方法来灵活调控。分析了还原氧化石墨烯非线性光学性质同还原后材料结构间的关系。

2 主要研究内容和结果

2.1 实验

实验所用氧化石墨烯采用 Hummers 方法制备得到^[21],并配置成 0.2 mg/mL 的溶液。将氧化石墨烯在 94 °C 下通入肼蒸汽还原,通过控制通入肼蒸汽的时间,得到还原时间不同的三种材料,分别为:还原 1 h 得到的样品(RGO 1 h)、还原 1.5 h 得到的样品(RGO 1.5 h)和还原 2 h 得到的样品(RGO 2 h)。

实验所用激光脉冲来源于美国光谱物理公司生产的飞秒激光器系统(Spitfire Pro, Spectra Physics),脉冲波长为 800 nm,重复频率 1 kHz,脉冲的半峰全

宽(FWHM)为 120 fs。用开孔 Z 扫描技术测量材料的非线性吸收。在该测量系统中,通过 4 f 系统将光束整形为高斯型空间分布^[22-23],随后分为参考和探测两束,测量光经透镜($f=250$ mm)聚焦到样品上,束腰为 (33 ± 2) μm ,样品处脉宽约为 125 fs。测量前,使用 CS_2 的闭孔 Z 扫描测量来校准测量系统^[22]。系统校准后再用开孔 Z 扫描方法来测量样品的非线性吸收。抽运-探测技术可用于研究材料的超快动力学过程和非线性吸收机制^[23],此处使用抽运-探测系统和之前报道^[17]所用系统相同。探测光经过焦距为 200 mm 的透镜聚焦到样品上,抽运光经过焦距为 400 mm 的透镜聚焦到样品上,设置斩波器频率为 381 Hz。对抽运光束进行调制。

2.2 实验结果和讨论

图 1 为氧化石墨烯 GO 和还原氧化石墨烯 RGO 1 h, RGO 2 h 的吸收谱图。从图中可以看出,肼还原后,材料的光谱吸收明显增强,300 nm 左右的吸收峰发生了红移,说明氧化石墨烯经过肼还原后结构发生了变化,部分 sp^3 与转化为 sp^2 域^[20]。

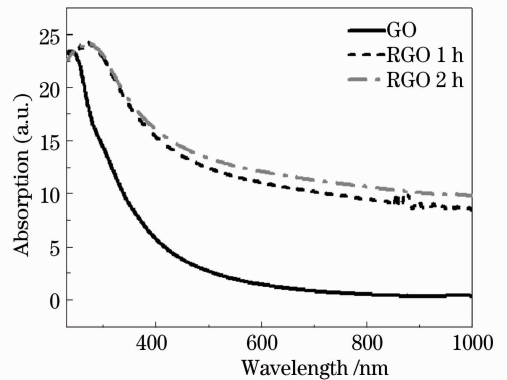


图 1 紫外-可见吸收谱

Fig. 1 Ultra violet-visible absorption spectra

通过 X 射线光电子谱(XPS)实验来表征样品还原后结构的变化。图 2 为氧化石墨烯 GO、还原氧化石墨烯 RGO 1 h、RGO 2 h 的 XPS。从图中可以看出,经还原,C=C 键含量明显增多,各个官能团含量也都发生了变化,表明还原有效。表 1 给出了 GO, RGO 1 h, RGO 2 h 三个样品中各个官能团的位置和所占比例具体的分析结果。氧化石墨烯中主要包含 C=C 和 C-O-C 官能团,而还原氧化石墨烯主要包含 C=C 键。比较 GO, RGO 1 h 和 RGO 2 h 后发现,还原后材料的 C=C 官能团和 C-OH 官能团增多,而 C-O-C 和 C=O 官能团含量减少。还原 1 h, C=C 官能团含量急剧增加,

进一步增加还原时间, C=C 官能团不再明显增加, 但是 C-OH 官能团含量随着还原时间的增加而明显增多。C-O-C 官能团开始随还原时间的增加减少得很快, 进一步增加还原时间, C-O-C 官能团仍略有减少。C=O 官能团在还原中呈减少趋势, 增加还原时间 C=O 官能团基本不再减少。所以在还原过程中, C-O-C 和 C=O 官能团可能转化成了 C=C。通过比较发现, 还原 1 h 后 C=C 官能团基本达到饱和。即从 1~2 h 这段时间, 样品的含氧量基本不再明显减少, C=C 官能团也不明显增加, 只是各个官能团含量发生了变化。但还原氧化石墨烯仍保留了氧化石墨烯中的全部官能团, 只是比例发生了很大变化。

图 3 给出了这几种样品的抽运-探测透过率随衰减时间的变化曲线。实验测量中, 三个样品所用的入射脉冲能量是一致的。强光激发导致探测光的透过率改变均来自于基态电子的吸收饱和 (Pauling 阻塞)。测量的差分透过率信号定义为

$$\Delta T/T_0 = (T - T_0)/T_0,$$

表 1 XPS 理论拟合结果
Table 1 Fitting results of XPS

Functional groups	C=C position /eV		C-OH position /eV		C-O-C position /eV		C=O position /eV	
	ratio /%	ratio /%	ratio /%	ratio /%	ratio /%	ratio /%	ratio /%	
GO	284.54	46.23	285.59	2.75	286.75	41.6	288.16	9.42
RGO 1 h	284.6	70.49	285.74	12.32	286.7	9.09	288.20	7.11
RGO 2 h	284.369	71.1	285.43	19.11	286.57	3.49	287.95	6.30

其中 T 和 T_0 分别为抽运光存在和不存在时的透过率。使用理论公式 $\Delta T/T = \sum_i A_i \exp(-t/\tau_i) \otimes G$ 来拟合时间分辨曲线, 进而获得载流子的衰减时间。其中 A_i 是描述衰减过程在整个机制中所占比重的系数, τ_i 是衰减时间。拟合中需要考虑抽运和探测脉冲的交叉相关信号^[23-24]。拟合结果如图 3 所示。

石墨烯载流子动力学过程可分为两个阶段: 载流子-载流子散射阶段和载流子-声子散射阶段^[17,24]。氧化石墨烯和石墨烯最大的不同之处在于存在很长的第三个衰减寿命。由于氧化石墨烯除了含有 C=C 官能团外, 还含有大量的含氧官能团, 石墨烯的完整晶格结构受到破坏, 能带带系被拉宽, 缺陷态的存在改变了载流子动力学的过程^[17,25]。

从图 3 的拟合结果可以看出氧化石墨烯具有三个衰减过程, 部分还原后快的衰减过程占得比例增大, 而且第三个衰减过程明显变短。拟合获得的三个寿命分别为: 载流子-载流子散射过程, 载流子-声子散射过程和载流子复合过程^[25]。还原氧化石墨

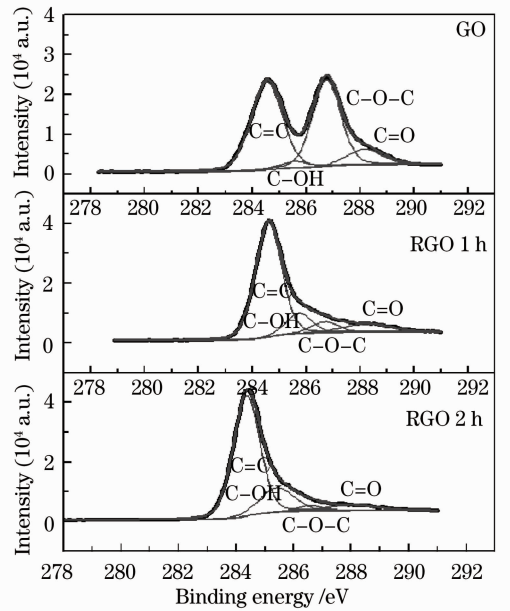


图 2 氧化石墨 GO, 还原氧化石墨烯 RGO 1 h 和 RGO 2 h 的 XPS

Fig. 2 XPS of GO, RGO 1 h, RGO 2 h

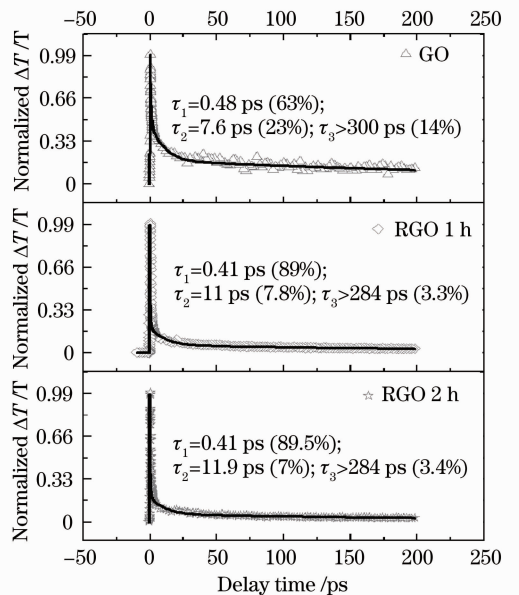


图 3 时间分辨吸收变化曲线, 实线为理论拟合结果
Fig. 3 Time-resolved absorption curves, the solid lines are fitting results from theory

烯由于缺陷态减少,带系变窄,故载流子复合所需时间变短。RGO 1 h 和 RGO 2 h 拟合得到的结果很相似。结合 XPS 结果,RGO 1 h 和 RGO 2 h 的 C=C 及 C=O 官能团相似,而 C-O-C 和 C-OH 官能团差别较大,可以推测出前者对载流子衰减过程起到一定作用,而 C-O-C 和 C-OH 官能团在实验中并不影响载流子的衰减过程。参考纯的石墨烯和氧化石墨烯衰减过程,可以推测 C=C 官能团对应超快衰减过程,而 C=O 官能团对 GO 第三个衰减过程起到重要的作用。比较 RGO 1 h 和 RGO 2 h 的衰减过程,发现进一步延长还原时间,还原氧化石墨烯的

载流子弛豫过程并没有明显的改变。

图 4 是在 445 nJ 的飞秒脉冲下测量的几种样品的开孔 Z 扫描曲线。从该图可以看出,氧化石墨烯和还原氧化石墨烯都具有饱和吸收。还原氧化石墨烯的饱和吸收性质明显强于氧化石墨烯。还原 1 h 后,进一步增加还原时间到 2 h,还原氧化石墨烯饱和吸收强度增加的并不明显。RGO 1 h 和 RGO 2 h 虽然官能团有所改变,但含氧量增加不多,所以可以得到结论:氧化石墨烯的非线性性质取决于样品的还原程度。

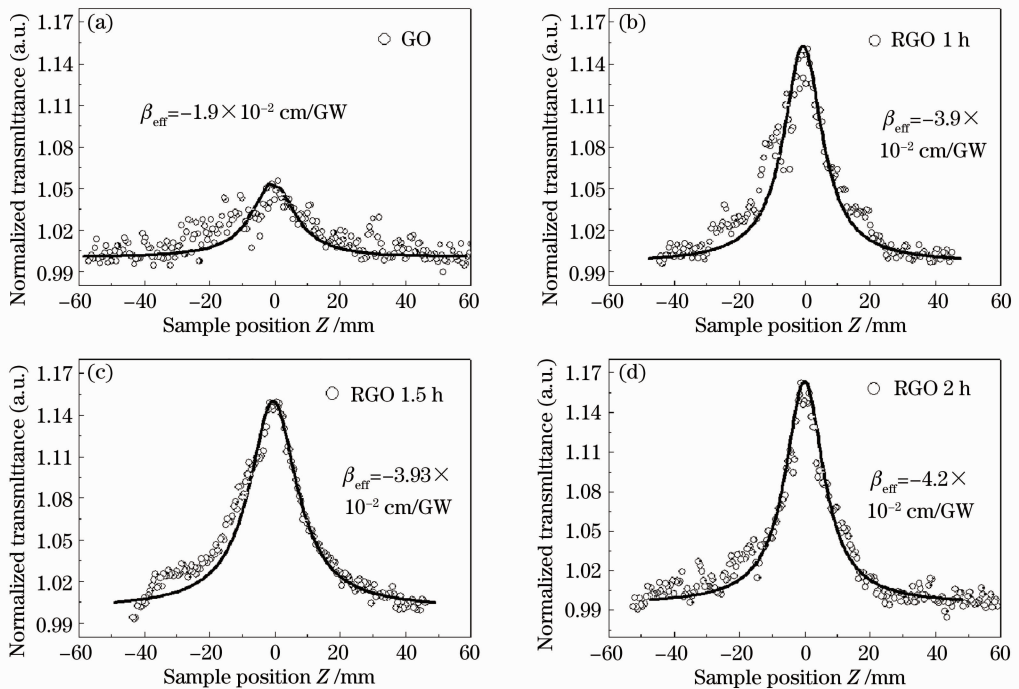


图 4 445 nJ 入射能量下的开孔 Z 扫描曲线,实线是理论拟合结果

Fig. 4 Open-aperture Z-scan traces at pulses energy of 445 nJ, the solid lines are fitting results from theory

饱和吸收的变化趋势和还原氧化石墨烯的结构是相关的。如前面 XPS 的结果,氧化石墨烯的还原过程可以改变氧化石墨烯的结构。对于部分还原时,随着还原时间的增加, sp^3 域不断地被还原成 sp^2 域, sp^2 域越来越多,所以还原氧化石墨烯的饱和吸收能增强^[20]。当还原到一定阶段,所剩的 sp^3 域越来越少,这样进一步还原 sp^2 域增加的将不明显,只能改变还原氧化石墨烯中的官能团。所以当氧化石墨烯还原到一定时间,再进一步增加还原时间,还原程度不明显增加,只是改变了官能团。进而,其饱和吸收性质增加的并不明显,增加还原时间不能无限

制地提高还原氧化石墨烯的饱和吸收性质。

使用饱和吸收开孔 Z 扫描理论来拟合实验曲线^[17,23],拟合结果如图中实线所示。通过实验曲线的拟合,可以获得这几种材料的有效非线性吸收系数 β_{eff} , 列于图 4 中。

为了更进一步地研究还原氧化石墨烯的饱和吸收性质,使用不同能量的脉冲来测量氧化石墨烯 GO 和还原氧化石墨烯 RGO 2 h 的饱和吸收性质。实验结果如图 5 所示。RGO 2 h 在很小入射能量 39 nJ 下即表现出明显的饱和吸收,而 GO 只有在入射能量高达 445 nJ 时才出现稳定的饱和吸收信号。

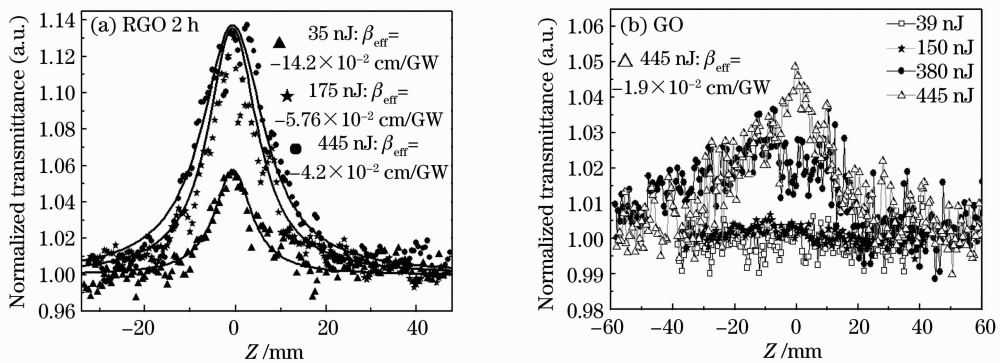


图5 在不同入射脉冲能量下开孔 Z 扫描结果

Fig. 5 Open-aperture Z-scan traces at different input pulse energies

从理论拟合结果,发现还原氧化石墨烯的有效非线性吸收系数在高能量下反而减小了。氧化石墨烯是由 sp^2 域和 sp^3 域组成的^[15,17,19]。 sp^2 域在 800 nm 飞秒脉冲由于 Pauling 堵塞具有饱和吸收^[24]。 sp^3 域在 800 nm 飞秒脉冲下具有多光子吸收(双光子和三光子吸收)^[17]。这样氧化石墨烯在 800 nm 脉冲下既可以表现出饱和吸收又可以表现出反饱和吸收,这取决于 sp^3 域和 sp^2 域所占的比例及所使用的脉冲能量。对氧化石墨烯进行肼还原 2 h,能大幅度地减少 sp^3 域,但不能将氧化石墨烯完全转化为石墨烯(或者说将 sp^3 完全转化为 sp^2 ,使结构中不含氧键,如表 1 所示)。所以还原氧化石墨烯 RGO 2 h 还保留了部分氧化石墨烯的性质。

饱和吸收强度和反饱和吸收强度随脉冲能量的变化形式不同,由于氧化石墨烯 sp^2 域的饱和吸收是一个单光子过程,所以饱和吸收强度随脉冲能量是近线性的。而石墨烯 sp^3 域的多光子吸收过程是和脉冲的光强的高次方相关。所以在低能量下,饱和吸收占主导作用,随着脉冲能量的升高,饱和吸收强度能够比较快地升高。在比较高的能量下,多光子引起的反饱和吸收效果将显现出来,这样进一步升高脉冲能量,饱和吸收将被反饱和吸收所牵制。进而,再升高脉冲能量,还原氧化石墨烯在开孔 Z 扫描曲线中表现出来的饱和吸收将不随脉冲能量明显变大,甚至有效吸收系数会减小。

3 结 论

研究了氧化石墨烯和经历不同时间还原的氧化石墨烯的非线性光学性质和超快动力学过程。获得了还原氧化石墨烯的光学非线性和超快载流子弛豫同还原时间的关系。还原后的氧化石墨烯的饱和吸收性质得以增强,载流子弛豫时间得以加快,这些性

质的改变和还原氧化石墨烯的结构相关。当氧化石墨烯被还原一定时间后,延长还原时间不能将氧化石墨烯进一步还原,只能改变还原氧化石墨烯的官能团。同时,还原氧化石墨烯的载流子弛豫和饱和吸收性质也不会随还原时间明显改变。这为通过控制氧化石墨烯的还原时间来控制氧化石墨烯的非线性吸收提供借鉴。

参 考 文 献

- 1 R L Sutherland. Handbook of Nonlinear Optics, 2nd ed [M]. New York: Marcel Dekker, 2003.
- 2 P Chen, X Wu, X Sun, *et al.*. Electronic structure and optical limiting behavior of carbon nanotubes [J]. Phys Rev Lett, 1999, 82(12): 2548–2551.
- 3 Chen Yuxia, Liu Junhui, Huang Mingju, *et al.*. Study on the spectral properties and optical limiting performance of a new fluorene derivative [J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(2): 0216002.
陈玉霞, 刘军辉, 黄明举, 等. 一种新型茈类衍生物的光谱及光限制性能分析[J]. 光学学报, 2012, 32(2): 0216002.
- 4 Yang Hui, Wang Zhiyong, Zhang Wei, *et al.*. Properties of all-optical switch based on two-dimensional nonlinear photonic crystals [J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(10): 1016003.
杨辉, 王智勇, 张伟, 等. 基于二维非线性光子晶体的全光开关特性[J]. 光学学报, 2012, 32(10): 1016003.
- 5 Yang Lei, Ma Xiaoxin, Cui Liang, *et al.*. Experimental investigations on producing quantum correlated photon pairs in high nonlinear fiber [J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(10): 1027001.
杨磊, 马晓欣, 崔亮, 等. 利用高非线性光纤产生量子关联光子对待实验研究[J]. 光学学报, 2011, 31(10): 1027001.
- 6 Z B Cai, J R Gao, X N Li, *et al.*. Synthesis and characterization of symmetrical benzodifuranone compounds with femtosecond time-resolved degenerate four-wave mixing technique [J]. Opt Commun, 2007, 272(2): 503–508.
- 7 Z Y Li, Z H Chen, S Xu, *et al.*. Off-resonant third-order optical nonlinearities of novel diarylethene-phthalocyanine dyads [J]. Chem Phys Lett, 2007, 447(1-3): 110–114.
- 8 J Wang, Y Hernandez, M Lotya, *et al.*. Broadband nonlinear optical response of graphene dispersions [J]. Adv Mater, 2009, 21(23): 2430–2435.
- 9 He Jingliang, Hao Xiaopeng, Xu Jinlong, *et al.*. Ultrafast mode-locked solid-state lasers with graphene saturable absorber [J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(9): 0900138.

- 何京良, 郝霄鹏, 徐金龙, 等. 基于石墨烯可饱和吸收被动锁模超快全固体激光器的研究[J]. 光学学报, 2011, 31(9): 0900138.
- 10 Cao Yi, Liu Jia, Liu Jiang, *et al.*. Passively Q-switched Nd:YAG microchip laser based on graphene [J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(2): 0202009.
- 曹 懿, 刘 佳, 刘 江, 等. 基于石墨烯被动调 Q Nd:YAG 晶体微片激光器[J]. 中国激光, 2012, 39(2): 0202009.
- 11 J Wang, Y Chen, W J Blau. Carbon nanotubes and nanotube composites for nonlinear optical devices [J]. J Mater Chem, 2009, 19(40): 7425–7443.
- 12 Z Liu, J Tian, Z Guo, *et al.*. Enhanced optical limiting effects in porphyrins covalently functionalized single-walled carbon nanotubes [J]. Adv Mater, 2008, 20(3): 511–515.
- 13 Z Liu, Y Xu, X Zhang, *et al.*. Porphyrin and fullerene covalently functionalized graphene hybrid materials with large nonlinear optical properties [J]. J Phys Chem B, 2009, 113(29): 9681–9686.
- 14 Z Liu, Y Wang, X Zhang, *et al.*. Nonlinear optical properties of graphene oxide in nanosecond and picosecond regimes [J]. Appl Phys Lett, 2009, 94(2): 021902.
- 15 X. Jiang, L. Polavarapu, S. T. Neo, *et al.*. Graphene oxides as tunable broadband nonlinear optical materials for femtosecond laser pulses [J]. J Phys Chem Lett, 2012, 3(6): 785–790.
- 16 M B M Krishna, N Venkatramaiah, R Venkatesan, *et al.*. Synthesis and structural, spectroscopic and nonlinear optical measurements of graphene oxide and its composites with metal and metal free porphyrins [J]. J Mater Chem, 2012, 22: 3059–3068.
- 17 Z B Liu, X Zhao, X L Zhang, *et al.*. Ultrafast dynamics and nonlinear optical responses from sp^2 - and sp^3 -hybridized domains in graphene oxide [J]. J Phys Chem Lett, 2011, 2(16): 1972–1977.
- 18 Z Guo, F Du, D Rena, *et al.*. Covalently porphyrin-functionalized single-walled carbon nanotubes: a novel photoactive and optical limiting donor-acceptor nanohybrid [J]. J Mater Chem, 2006, 16: 3021–3030.
- 19 K P Loh, Q Bao, G Eda, *et al.*. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications [J]. Nature Chemistry, 2010, 2(12): 1015–1024.
- 20 G Eda, Y Y Lin, C Mattevi, *et al.*. Blue photoluminescence from chemically derived graphene oxide [J]. Adv Mater, 2010, 22(4): 505–509.
- 21 Z Liu, Q Liu, Y Huang, *et al.*. Organic photovoltaic devices based on a novel accepto material: graphene [J]. Adv. Mater. , 2008, 20(20): 3924–3930.
- 22 X Q Yan, X L Zhang, S Shi, *et al.*. Third-order nonlinear susceptibility tensor elements of CS_2 at femtosecond time scale [J]. Opt Express, 2011, 19(6): 5559–5564.
- 23 X Zhao, Z B Liu, W B Yan, *et al.*. Ultrafast carrier dynamics and saturable absorption of solution-processable few-layered graphene oxide [J]. Appl Phys Lett, 2011, 98(12): 121905.
- 24 M Breusing, S Kuehn, T Winzer, *et al.*. Ultrafast nonequilibrium carrier dynamics in a single graphene layer [J]. Phys Rev B, 2011, 83(15): 153410.
- 25 S Kaniyankandy, S N Achary, S Rawalekar, *et al.*. Ultrafast relaxation dynamics in graphene oxide: evidence of electron trapping [J]. J. Phys Chem C, 2011, 115(39): 19110–19116.

栏目编辑: 李文喆