

多壁纳米碳管的频率上转换效应研究*

袁艳红¹ 苗润才² 白晋涛¹ 侯 洵^{1,3}

(1 西北大学光子学与光子技术研究所、光电子技术省级重点实验室, 西安 710069)

(2 陕西师范大学物理学与信息技术学院, 西安 710062)

(3 中国科学院西安光学精密机械研究所, 西安 710068)

摘 要 实验上测量了多壁纳米碳管的吸收光谱和光致发光谱, 观察到了多壁纳米碳管的光频率上转换效应, 激发波长为 1064 nm, 发射光谱为带状光谱, 峰值波长为 780 nm. 由吸收光谱上观察到了纳米碳管的态密度分布的范霍夫奇点, 这些奇点对应的吸收峰位置为 685 nm, 719 nm 和 894 nm. 上转换过程是纳米碳管的电子经双光子吸收, 再经无辐射跃迁布居在范霍夫奇点, 最后经辐射跃迁而产生荧光.

关键词 碳纳米管; 范霍夫奇点; 频率上转换

中图分类号 O433 **文献标识码** A

0 引言

碳纳米管尺寸在纳米量级, 具有独特的光学与电学性质, 在材料科学^[1]、临床医学^[2]、生命科学^[3]等领域具有潜在的应用价值. 特别是其光学特性, 有望在光信号存储和光电器件等方面获得重要应用^[4]. 从结构上区分, 纳米碳管分为单壁纳米管和多壁纳米管. 单壁管仅有一层, 而多壁管有多层, 层间距通常为 0.34~0.40 nm^[5]. 相对而言, 由于多壁管的结构比单壁管的结构复杂, 对它的研究远比不上单壁管那样深入. 实验表明, 无论是单壁管还是多壁管, 均可以产生光致发光^[6]. 但对于多壁管, 由于其结构的复杂性及层间耦合效应, 其发光机理仍需要进行深入的研究. 特别是对多壁管的非线性发光研究的报道更少. 本文对多壁碳纳米管的光频率上转换效应及其产生的机理进行研究. 考虑多壁管的层间耦合效应对纳米管能带结构的影响以及纳米管的量子尺寸效应对态密度分布的影响, 从而产生范霍夫奇点. 范霍夫奇点上的辐射跃迁, 产生了荧光. 按照这一思路, 对频率上转换进行了研究, 并与实验结果进行了对比.

1 多壁纳米碳管的光频率上转换效应

实验上用 Nd: YAG 激光器的近红外光激发纳米碳管, 激光波长为 1064 nm, 脉宽为 35 ps 重复频率为 10 Hz, 激光功率密度在 0.1~10 GW/cm² 范围内可调. 采用 90° 散射, 即散射光方向与入射光方向成 90°, 用荧光分光光度计测量纳米碳管的荧光谱. 其结果如图 1. 由图可以看出, 纳米碳管的荧光

谱是一条谱宽较宽的带状光谱. 光谱的峰值位于 780 nm. 这一结果说明: 用近红外(1064 nm)的光激发多壁纳米碳管, 可以在可见波段产生红色的光, 实现了光频率的上转换. 激发光是单色的激光, 而发射光则是宽带荧光谱.

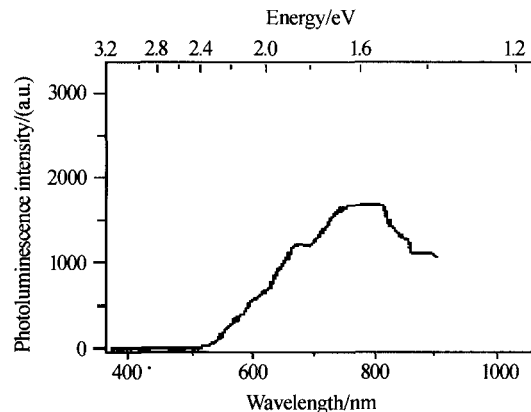


图 1 碳纳米管的光致发光谱
Fig. 1 Photoluminescence spectrum of MWNTs

2 多壁纳米碳管的能带结构与范霍夫奇点

从结构上碳纳米管可分为单壁管和多壁管. 单壁管仅有单一的管径, 其能带带隙较宽. 而多壁纳米管存在多个不同直径管壁, 不同直径管层的带隙不同, 内层带隙较宽, 外层带隙较窄. 例如当外层直径约 20 nm 时, 其带隙可以小到约 2 KT. 多层纳米碳管的层与层之间存在耦合, 这种耦合主要是由于范德瓦尔斯力产生的^[7]. 由于层间耦合效应, 内层较宽的带隙与外层较窄的带隙耦合在一起. 为了形象对比, 可以把多壁纳米管的能级与分子能级比较. 内层较宽的能级类似于分子中的电子能级, 而外层较窄的能级类似于分子中的振动能级. 当多壁纳米

碳管被激发到激发态时,向低能级跃迁有两种可能.一种是通过与外层有关的振动能级无辐射跃迁到低能态;另一种是通过与内层有关的宽带隙辐射跃迁到低能级.

由于纳米碳管属于纳米材料,存在量子限制效应.由于量子限制效应,在上述的能带结构中,应该存在一些态密度大的能级,这些态密度大的能级称之为范霍夫奇点.根据费米黄金定则,辐射跃迁几率与态密度成正比.因此,在范霍夫奇点上,辐射跃迁的几率较大,而对应非范霍夫奇点的能级,无辐射跃迁较强.

我们用分光光度计测量了多壁纳米碳管的吸收光谱,其吸收曲线如图 2. 该吸收曲线中有三个明显的吸收峰,其波长分别位于 685 nm, 719 nm 和 894 nm. 根据前面的分析,与态密度大的能级的光学跃迁的几率较大,因此,图 2 中吸收峰位置正好对应着多壁纳米管的范霍夫奇点位置.

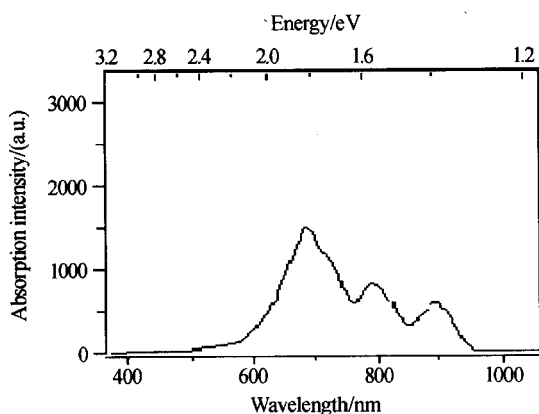


图 2 多壁碳纳米管的吸收光谱
Fig. 2 Absorption spectrum of MWNTs

3 多壁纳米碳管的频率上转换机理分析

对于多壁纳米碳管所产生的频率上转换现象,显然它不属于单光子激发过程,而应该是多光子激发过程.当激发的激光功率密度达到一定值时,纳米碳管中存在双光子吸收.由图 2 可以看出,双光子(2.32 eV)位于吸收光谱峰位的边缘,但它所对应的能级不属于多壁管的范霍夫奇点.即在这一能级附近,态密度数较小.如图 3,当用 1064 nm(1.16 eV)激发多壁纳米碳管时,它通过双光子吸收跃迁到激发态.由于这一激发态密度数较小,辐射跃迁几率较小,因此电子通过振动能级经历无辐射跃迁,快速弛豫到低能级.由图 2 的吸收曲线可以看出,当电子弛豫至 2 eV 的能级附近时,能级的态密度数急剧增加,即所谓的范霍夫奇点.在这些奇点上,电子的辐射跃迁大大增强,这种辐射跃迁形成了多壁纳米

碳管的荧光.因此,多壁纳米碳管的频率上转换产生的全过程可以表述为:电子通过双光子激发至高能态,然后经无辐射跃迁在范霍夫奇点上,再经辐射跃迁到低能态,从而产生荧光.辐射的荧光相对于激发光发生了频率上转换.当然,在范霍夫奇点上,电子同时存在辐射跃迁和无辐射跃迁,只不过我们感兴趣的荧光是由辐射跃迁产生的,且在奇点上辐射跃迁的几率较大.

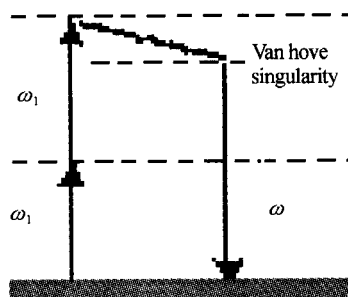


图 3 多壁碳纳米管的频率上转换产生的过程
Fig. 3 The optical frequency upconversion process of MWNTs

4 结论

对于多壁纳米碳管,实现了光频率的上转换.多壁纳米碳管的能级特点是由于较宽带隙的内壁与较窄带隙的外壁耦合形成的,能级结构类似于分子能级.不同能级的态密度具有非均匀性.吸收光谱表明:存在态密度较大的能级区域,即存在范霍夫奇点.在范霍夫奇点上,电子的辐射越强几率较强,而在其它能级上,则无辐射跃迁几率较强.多壁纳米碳管光频率上转换的机理是电子通过双光子激发到激发态,然后经无辐射跃迁至范霍夫奇点上.在这些奇点上,经辐射跃迁至低能态,从而产生荧光.多壁纳米碳管的频率上转换特性在光电器件的研究与应用领域有其潜力.

参考文献

- 田进寿,许蓓蕾,王俊峰,等.一种基于碳纳米管场发射的发不二极管.光子学报,2004,33(9):1148~1150
Tian J S, Xu B L, Wang J F, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2004, 33(9):1148~1150
- 田进寿,李冀,王俊峰,等.碳纳米管场发射特性研究.光子学报,2003,32(12):1442~1444
Tian J S, Li J, Wang J F, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2003, 32(12):1442~1444
- 田进寿,李冀,李岩,等.栅极和阴极的相对高度对电子传输比的影响.光子学报,2003,32(8):928~932
Tian J S, Li J, Li Y, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2003, 32(8):928~932
- Hickey S G, Riley D J. Underpotential deposition of copper on electrodes modified with colloidal gold.

- Electrochemistry Communications*, 1999, 1(1):116~118
- 5 成会明. 纳米碳管制备、结构、物性及应用. 北京: 化学工业出版社, 2002. 16~27
- Cheng H M. Carbon Nanotubes Synthesis, Microstructure, Properties and Applications. Beijing: Publishing House of Chemistry Industry, 2002. 16~27
- 6 Margaret E B, Jonathan N C, Anna D, *et al.* Nonlinear photoluminescence from van Hove singularities in multiwalled carbon nanotubes. *Optics Letters*, 2003, 28 (4):266~268
- 7 Ahn K H, Kim Y H, Wersig J, *et al.* Spectral correlation in incommensurate multiwalled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 2003, 90 (2): 26601-1~4

Study on frequency upconversion of multiwalled carbon nanotubes

Yuan Yanhong¹, Miao Runcai², Bai Jintao¹, Hou Xun^{1,3}

1 Institute of Photonics & Photon-technology, and Provincial Key Laboratory of Photoelectronic Technology, Northwest University, Xi'an 710069

2 Shaanxi Normal University, Xi'an 710062

3 Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, CAS, Xi'an 710068

Received date: 2004-09-16

Abstract The absorption and photoluminescence spectrum of MWNTs have been measured. The optical frequency upconversion has been observed from MWNTs. The photoluminescence spectrum, which was observed on excitation at 1064 nm, consisted of a broad structured band, peaking at approximately 780 nm. Van Hove Singularities (VHS) in the density of states of multiwalled carbon nanotubes have been discovered from absorption spectrum. The peaks, corresponding to VHS, located at 685 nm, 719 nm, 894 nm. The mechanism describing the underlying processes shows that the excitation involves double-photon absorption followed by non-radiative vibrational decay to the VHS states. Subsequently, the luminescence is produced by radiative transition.

Keywords Carbon nanotube; Van Hove Singularity; Frequency upconversion



Yuan Yanhong An associate Professor was born in 1966, in Xingjiang. She graduated from Physics Department of Shaanxi Normal University. Currently she has been a Ph. Dr. candidate in optics at Institute of Photonics & Photon-Technology, and Provincial Key Laboratory of Photoelectronic Technology, Northwest University. Presently she is engaging in the optics property of carbon nanotubes.