

石墨烯纳米片/Si-Pb 二元复合凝胶玻璃光限幅性能研究

王亭亭, 李 巍, 郑 婵*, 陈文哲

(福建工程学院 材料科学与工程学院, 福建 福州 350108)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法, 以正硅酸乙酯、醋酸铅为先驱体, 将石墨烯纳米片(GNSs)引入二元无机凝胶网络中, 成功制备了 Si-Pb 二元复合凝胶玻璃。采用扫描电子显微镜、拉曼光谱、紫外可见吸收光谱和开孔 Z-扫描对 GNSs/Si-Pb 二元复合凝胶玻璃的形貌、结构、线性光学和非线性光限幅性能进行研究。结果表明, 通过先驱体的水解缩聚可将 GNSs 成功引入到 Si-Pb 二元凝胶玻璃中, 所得复合凝胶玻璃具有良好的均匀性和高透明性。GNSs 在引入 Si-Pb 二元凝胶玻璃后非线性光限幅性能有所提高且可通过调整 GNSs 在玻璃中的浓度来优化复合凝胶玻璃的光限幅性能。以上结果为拓展 GNSs 在非线性和非线性光学领域的材料化及器件化提供了实验依据及理论基础。

关键词: 石墨烯纳米片; Si-Pb 复合凝胶玻璃; 非线性光学; Z-扫描

中图分类号: O437 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201948.1103003

Optical limiting properties of graphene nanosheet/Si-Pb binary composite gel glasses

Wang Tingting, Li Wei, Zheng Chan*, Chen Wenzhe

(School of Materials Science and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350108, China)

Abstract: The Si-Pb binary composite gel glass was successfully prepared by sol-gel method using tetraethyl orthosilicate and lead acetate as precursors to introduce graphene nanosheets (GNSs) into the binary inorganic gel network. The morphology, structure, linear optics and nonlinear optical limiting properties of GNSs/Si-Pb binary composite gel glass were investigated by scanning electron microscopy, Raman spectroscopy, UV-visible absorption spectroscopy and open Z-scan technique. The results show that the GNSs can be successfully doped into the Si-Pb binary gel glass by the hydrolysis polycondensation of the precursor, and the obtained composite gel glass exhibits good uniformity and high transparency. The nonlinear optical limiting properties of GNSs have been significantly improved after incorporated into composite gel glass. Furthermore, the optical limiting properties of composite gel glass can be optimized by adjusting the concentration of GNSs in the glass. The above results provide an experimental basis and theoretical basis for expanding the materialization and deviceization of GNSs in the field of nonlinear optics.

Key words: graphene nanosheets; Si-Pb component gel glass; nonlinear limiting; Z-scan

收稿日期: 2019-07-11; 修订日期: 2019-08-21

基金项目: 福建省教育厅高校青年基金重点项目 (JZ160462)

作者简介: 王亭亭(1995-), 女, 硕士生, 主要从事纳米光限幅材料方面的研究。Email: EachinWang@163.com

导师简介: 郑婵(1979-), 女, 教授, 硕士生导师, 主要从事纳米光限幅材料方面的研究。Email: czheng.fjut@gmail.com

0 引言

石墨烯纳米片(Graphene Nanosheets, GNSs)是由单层碳原子平面结构石墨烯堆垛而成,厚度达到原子级的二维碳纳米材料^[1]。GNSs 具有优异的光、电、热和力学性能,使其在高性能微纳电子器件、复合材料、场效应晶体管、传感器、能量存储及生物医药等诸多领域具有广泛的应用^[2-3]。研究表明,GNSs 还具有优异的非线性光限幅性能,可有效防护光学器件或人眼在宽频高能量脉冲激光下的破坏^[4-5]。以上研究大多在液相基质中开展,但液相基质存在两个缺点:一是不利于器件化;二是有机溶剂的挥发有害于人体和环境。所以对于 GNSs 非线性光学的研究热点已逐渐转移到固相基质中,为材料的实际应用奠定基础。

目前为止,已有将 GNSs 引入到二氧化硅无机凝胶玻璃基质和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)有机基质中的报道^[6-7]。且引入固相基质后 GNSs 保持其原有的非线性光限幅性能。多元无机凝胶玻璃具有良好的光学透明性和稳定性,且多元玻璃基质本身具有良好的非线性光限幅性能^[8],若将 GNSs 引入多元无机玻璃中,通过二者之间的优势互补,则能提供优质的固态复合光限幅材料,为其材料化和器件化提供新思路。

文中采用溶胶-凝胶法,以正硅酸乙酯、醋酸铅为先驱体,将 GNSs 引入二元无机凝胶网络中,成功制备了 Si-Pb 二元复合凝胶玻璃。采用扫描电镜(SEM)、拉曼光谱(Raman)和紫外可见吸收光谱(UV/Vis)等方法对其形貌、结构和线性光学性能进行系统表征。在此基础上,采用开孔 Z-扫描法对 GNSs 掺杂 Si-Pb 二元复合凝胶玻璃的非线性光限幅性能进行研究,探索掺杂浓度对其光限幅性能的影响及其限幅机理。

1 实验部分

1.1 样品的制备

先驱液中正硅酸乙酯 (TEOS)、无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、水(H_2O)的摩尔比为 1:5:5, N,N 二甲基甲酰胺(DMF)与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 的体积比为 1:2。依次量取 TEOS、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、 H_2O 和 GNSs 在 DMF

中的分散液混合得到溶液 1#,称取醋酸铅($\text{Pb}(\text{Ac})_2$)溶于乙二醇甲醚($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$)和冰乙酸(HAc)的混合中得到溶液 2#,将溶液 1#和溶液 2#缓慢混合,滴加催化剂(硝酸)调节混合液的 pH 值为 2~3,磁力搅拌数小时。待 TEOS 充分水解缩聚后量取约 15 mL 倒入塑料培养皿中静置成胶,室温陈化数月,样品的失重已不明显,即为 GNSs 掺杂 Si-Pb 二元复合凝胶玻璃。通过调整 GNSs 分散在 DMF 中的量可获得不同掺杂浓度的玻璃。所得样品呈浅黑色,表面平整光滑,无需进一步加工即可进行非线性光限幅性能的测试。

1.2 样品的表征

采用美国 FEI 公司 NOVA SEM 450 扫描电子显微镜观察 GNSs 及其 GNSs 掺杂 Si-Pb 复合凝胶玻璃的形貌,工作电压为 20.0 kV,样品采用新鲜断面,为提高其表面衬度,测试前需进行喷金处理。采用 Renishaw 公司 Invia 型共聚焦显微拉曼光谱仪研究样品的结构,测试前先将玻璃粉末在 120 °C 下干燥 24 h,放在载玻片上进行测量,激光激发波长为 514 nm。采用岛津 SHIMADZU 公司 UV-2600 型紫外分光光度计分析样品的线性光学性质,测试中,液体样品放置于光程为 10 cm 的石英比色皿中测量,固态样品则固定在样品台上直接测量。

1.3 非线性光限幅性能测试

采用开孔 Z-扫描法测试 GNSs 掺杂 Si-Pb 二元复合凝胶玻璃非线性光限幅性能,为了进行对比,同时对 GNSs 分散液及 Si-Pb 二元凝胶玻璃进行了测试。实验所用的为 Beamtech 公司生产的 Dawa-S 型激光器,光源为调 Q Nd:YAG 脉冲激光系统,输出波长为 532 nm,脉宽为 7 ns,重复频率为 10 Hz。入射光经衰减器后由分束镜进行分束,通过焦距为 300 mm 的透镜聚焦后打在样品上。样品在透镜焦点附近沿光路传播方向移动,透过率由两个能量探测器监测。液态样品装于 2 mm 石英比色皿中进行测试,固态样品放在移动平台上夹紧后直接用于测试,所有的测试过程均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 石墨烯的形貌与结构

图 1 为 GNSs 在液相基质中及在 Si-Pb 二元复

合凝胶玻璃中的 SEM 图。由图 1(a)可知 GNSs 具有典型的二维片层状结构;图 1(b)为 GNSs/Si-Pb 二元复合凝胶玻璃新鲜断面的 SEM 图,由图可知,GNSs 嵌在玻璃基质中,证实已成功引入 Si-Pb 二元复合凝胶玻璃。

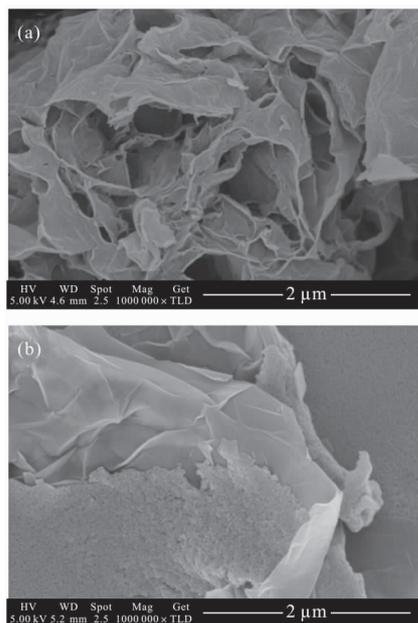


图 1 (a) GNSs 在液相和(b)Si-Pb 二元凝胶玻璃中的 SEM 图
Fig.1 (a) SEM images of GNSs in the liquid phase and (b) Si-Pb binary gel glass

采用拉曼光谱对 GNSs 引入 Si-Pb 凝胶玻璃前后的结构进行了研究,结果如图 2 所示。GNSs 拉曼光谱中出现了 G 模和 D 模两个特征峰,分别对应碳环或长链 sp^2 原子对伸缩振动和 C 原子晶格的缺陷。引入 Si-Pb 玻璃后,G 模和 D 模发生了明显的蓝移现象。研究表明,不同的基体对石墨烯的拉曼光

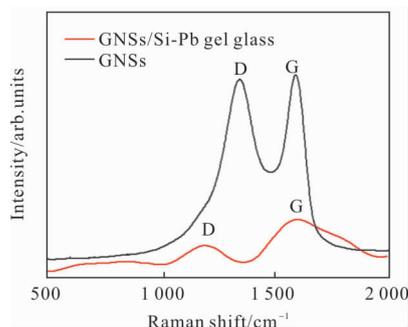


图 2 GNSs 与 GNSs/Si-Pb 复合凝胶玻璃的拉曼光谱对比图
Fig.2 Raman spectra of GNSs and GNSs/ Si-Pb composite gel glass

谱特征峰有一定的影响,使之向低频或者高频方向位移^[9],因此,图 2 中的位移可能是由于 GNSs 引入凝胶玻璃后与基体之间产生耦合所致。此外,引入玻璃基质后 IG/ID 值明显增加,说明 GNSs 在水解缩聚过程中石墨化程度增加,结构趋于完整,保证了其在固相基质中的性能。

2.2 复合凝胶玻璃的线性光学性质

采用 UV/Vis 光谱对 Si-Pb 凝胶玻璃和 GNSs/Si-Pb 二元复合凝胶玻璃(GNSs 与 SiO_2 的质量比为 2.2×10^{-5})线性光学性能进行研究,结果见图 3。由图可知,两个样品在 282 nm 处均出现一个尖锐的吸收峰,对应的是 Si-Pb 凝胶玻璃的微孔散射。此外,GNSs/Si-Pb 二元复合凝胶玻璃在 300 nm 左右还出现了一个弱的吸收平台,对应于含氧基团中 C=O 双键的 $n-\pi^*$ 跃迁。以上结果说明 GNSs 已成功地引入 Si-Pb 二元凝胶玻璃中。

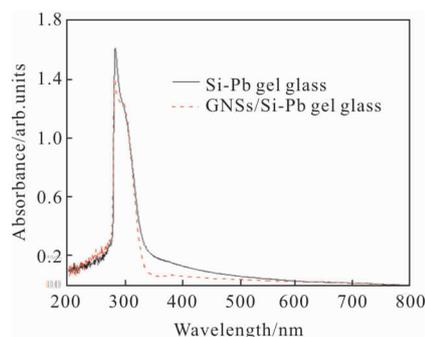
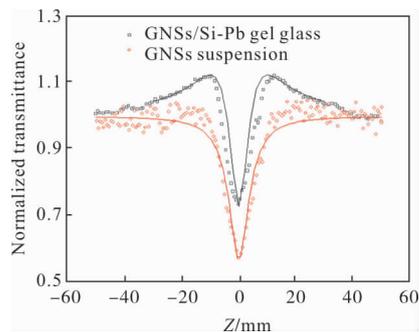


图 3 GNSs/Si-Pb 凝胶玻璃和 Si-Pb 凝胶玻璃的紫外吸收光谱图
Fig.3 UV/Vis absorption spectra of GNSs/Si-Pb gel glass and Si-Pb gel glass

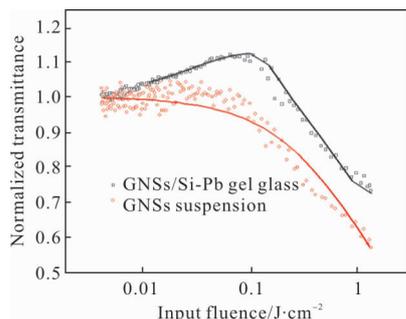
2.3 复合凝胶玻璃的非线性光学性质

采用开孔 Z-扫描法研究了 GNSs/Si-Pb 二元复合凝胶玻璃的非线性光学性质。图 4 是入射能量为 $20 \mu J$ 时 GNSs 悬浮液与 GNSs/Si-Pb 复合凝胶玻璃(GNSs 与 SiO_2 的质量比为 2.2×10^{-5})的开孔 Z-扫描曲线(二者透过率均为 64%)及其光限幅曲线。从图上可知,GNSs 悬浮液具有从饱和吸收(SA)向反饱和吸收(RSA)转换的现象,而 GNSs/Si-Pb 二元复合凝胶玻璃中仅出现了 RSA。且引入固相基质后,GNSs 的非线性光限幅阈值有所下降,非线性光限幅性能提高。



(a) 开孔 Z-扫描曲线

(a) Opening aperture Z-scan curves



(b) 光限幅曲线

(b) Optical limiting curves

图 4 GNSs 悬浮液与 GNSs/Si-Pb 复合凝胶玻璃

Fig.4 GNSs suspension and GNSs/Si-Pb composite gel glass

GNSs 具有零带隙,在激光激发下会在导带(CB)和价带(VB)中产生瞬态载流子群。当脉冲持续时间与载流子带间弛豫时间相当时,在强激光脉冲作用下,会产生更多的电子-空穴对,引起 CB 的填充和 VB 的漂白。这种效应阻止了 GNSs 进一步的吸收,从而导致产生 SA。相比于 GNSs 悬浮液,凝胶玻璃周围的刚性基体可有效地降低非辐射松弛的概率,且微孔的存在使得 GNSs 能够更容易地被缺陷状态捕获。这些效应降低了载流子复合速率,延长了激发态的寿命,故 GNSs 在凝胶玻璃中仅存在 RSA。同时,重金属离子 Pb^{2+} 质量和离子半径大,极化率高,在 SiO_2 玻璃基质中加入 Pb^{2+} 会形成具有很高极化率的基团,电子云容易发生变形^[10]。这些金属氧化物玻璃具有很高的折射率、优异的透红外光性能和高的三阶非线性光学极化率,从而增强了复合凝胶玻璃的非线性光学响应。

图 5(a)、(b)为不同掺杂量 GNSs/Si-Pb 二元复合凝胶玻璃在激光能量为 40 μJ 下的开孔 Z-扫描曲线和光限幅曲线。从图 5(a)、(b)可知,入射能量相

同的条件下,随着 GNSs 掺杂量的增大复合凝胶玻璃非线性光限幅性能增强。图 5(c)为图 5(a)、(b)拟合计算得到的非线性吸收系数及光限幅阈值。随着 GNSs 掺杂浓度的增大,非线性吸收系数的值逐渐增大而光限幅阈值逐渐降低,说明 GNSs 在 Si-Pb 二元复合凝胶玻璃中具有良好的分散性,且可通过调整凝胶玻璃基质中 GNSs 的浓度来优化复合凝胶玻璃的非线性光限幅性能。

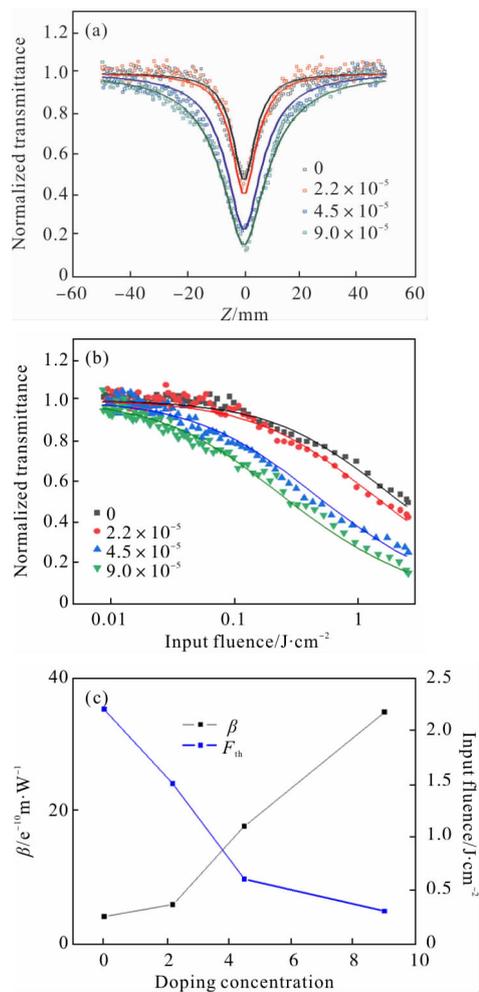


图 5 (a) 不同掺杂浓度的 GNSs/Si-Pb 复合凝胶玻璃开孔 Z-扫描曲线;(b) 不同掺杂浓度的 GNSs/Si-Pb 复合凝胶玻璃光限幅曲线;(c) 非线性吸收系数及光限幅阈值随掺杂浓度变化曲线

Fig.5 (a) Z-scan curves of GNSs/Si-Pb gel glass with different doping concentration; (b) Optical limiting curves of GNSs/Si-Pb gel glass with different doping concentration; (c) Curve of nonlinear absorption coefficient and optical limiting threshold with doping concentration

3 结 论

采用溶胶-凝胶法将 GNSs 引入 Si-Pb 二元复合凝胶玻璃中,制备了掺杂均匀、透过率高的复合凝胶玻璃。SEM、Raman 和 UV/Vis 光谱结果证实 GNSs 已成功引入复合凝胶玻璃中。开孔 Z-扫描结果说明,GNSs 在引入 Si-Pb 二元凝胶玻璃后非线性光学性能有所提高且可通过调整 GNSs 在玻璃中的浓度来优化复合凝胶玻璃的非线性光限幅性能。以上结果为拓展 GNSs 在非线形光学领域的材料化及器件化提供了实验依据及理论基础。

参考文献:

- [1] Gu Yinwei, Chen Da, Li Jiurong, et al. Three - dimensional microstructure doped with water soluble graphene fabricated by laser pulse two -photon polymerization [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2018, 47(10): 1006006. (in Chinese)
- [2] Zhou Feng, Jin Xiaofeng. All-fiber structure graphene electroabsorption modulator [J]. *Optical Precision Engineering*, 2016, 24(9): 2117-2125. (in Chinese)
- [3] Chen Kai, Zhu Lianqing, Lou Xiaoping, et al. All - polarization maintaining fiber laser mode -locked by graphene[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2017, 46 (10): 1005004. (in Chinese)
- [4] Gou Bo. Research progress of multi -wavelength ultrafast laser based on nonlinear effects of two - dimensional materials (invited)[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2019, 48(1):0103002. (in Chinese)
- [5] Qin Jing, Zheng Chan. Construction of graphene -Au nanocomposite system and its optical limiting effect[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2015, 44 (9): 2757 - 2760. (in Chinese)
- [6] Zheng Chan, Zheng Yingyuan, Chen Wenzhe, et al. Encapsulation of graphene oxide/metal hybrids in nanostructured sol-gel silica ORMOSIL matrices and its applications in optical limiting [J]. *Optics and Laser Technology*, 2015, 68(5):52-59. (in Chinese)
- [7] Jiang Xueliang, Guo Wenwen, Zhang Xiaoyu, et al. Preparation and dielectric properties of reduced graphene oxide-SBA/PMMA composites [J]. *Journal of Composite Materials*, 2019, 36(3): 578-583. (in Chinese)
- [8] Sun Zhihong, Zhang Bo, Xia Yanwen. Femtosecond optical switching characteristics of optical switch glass [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2018, 47 (1): 0121001. (in Chinese)
- [9] Li Weikun, Hao Huanhuan, Liu Bingjie, et al. Research progress on characterization of graphene materials by Raman spectroscopy [J]. *Chemistry Bulletin*, 2017, 80 (3): 236-240, 245.
- [10] Majles Ara M H, Afsary M, Hatami M, et al. Study on third-order nonlinear optical properties of lead sulfide nanoparticles [J]. *Optical Precision Engineering*, 2011, 19(9): 2242-2246.