

特约专栏

石墨烯材料的非线性光学研究进展

赵敏, 许并社, 郭俊杰

(太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要: 石墨烯作为一种极薄的二维晶体, 因其优异的物理和化学特性, 引起了科学家广泛的关注。由于石墨烯具有热导率和电子迁移率高、比表面积大、宽波段响应、光学带隙可调、易于表面修饰等特性, 石墨烯基材料的光学性质受到了越来越多的重视。近年来, 科学家已将该类材料成功地应用到非线性光学研究领域并且取得了一系列重要的研究成果。重点阐述石墨烯及其复合材料近年来在非线性光学中的应用进展, 首先概述了石墨烯的饱和吸收特性及其在不同脉冲激光锁模方面的应用; 其次介绍了氧化石墨烯在不同条件下的非线性光学性质; 最后总结了石墨烯复合材料的光限幅性能以及其激光防护器件的制备, 并进一步指出了该研究领域仍存在的一些问题。

关键词: 石墨烯; 氧化石墨烯; 非线性光学; 光限幅; 激光锁模

中图分类号: O437 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2016)12-0889-05

Research Progress on the Nonlinear Optical Properties of Graphene-Materials

ZHAO Min, XU Bingshe, GUO Junjie

(Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials of Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Graphene, as a kind of extremely thin two-dimensional crystal, has widely attracted scientists' attention because of their excellent physical and chemical properties. It has been successfully applied to the nonlinear optical research field due to the high thermal and electron mobility conductivity, large specific surface area, wide and adjustable optical band gap and easily modified surface. The optical properties of graphene-based nanomaterials have attracted much recent attention. The scientists have made a series of important research results in this field recently. This article will focus on the progress in the application of nonlinear optical properties of graphene and graphene-based materials in recent years. Firstly, we will summarize the saturated absorption properties of graphene and its applications in laser mode-locking; secondly, we will summarize the nonlinear optical properties of graphene oxide under different conditions; again, we will summarize the optical limiting properties of graphene composites and their applications in laser devices. Accordingly, the challenges in this promising research area are also presented.

Key words: graphene; graphene oxide; nonlinear optics; optical limiting; laser mode-locking

1 前言

英国曼彻斯特大学的物理学家安德烈·海姆 (Andre Geim) 和康斯坦丁·诺沃肖洛夫 (Konstantin Novoselov) 于 2004 年首次在实验中成功地剥离出石墨烯, 表明石墨烯二

维晶体可以以独立的形式存在^[1]。从此关于石墨烯的研究吸引了化学家、物理学家以及工程师的浓厚兴趣。目前关于石墨烯材料的应用报道涵盖了很多方面, 其可以应用在超级电容器、场效应晶体管、生物传感器、锂电池、膜过滤装置以及太阳能电池等领域^[2-7]。并且随着大量科学家对石墨烯持续的关注, 石墨烯的研究已经发展成为一个年产万余篇学术论文的热门课题, 而且每一个相关分支都有大量的研究综述对其进行了总结概括。

经过 10 多年的发展, “简单”的石墨烯时代已经过去。近年来, 研究热点已经从石墨烯本身转移到了该材料作为一个多元化的平台来研究其他各种物理现象。激

收稿日期: 2016-07-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51501124, 51602212); 山西省基础研究计划 (2015021071)

第一作者: 赵敏, 男, 1986 年生, 讲师

通讯作者: 郭俊杰, 男, 1980 年生, 教授, 博士生导师, Email: guojunjie@tyut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.12.01

光技术已经过 60 多年的发展, 已经被广泛应用到我们的日常生活中, 如: 激光治疗、光学分析、激光切割、激光焊接等。由于大多数的激光产生都是基于非线性光学的原理, 因此随着激光技术的发展, 非线性光学作为一门独立的学科也经历了迅速的发展^[8]。非线性光学的发展很大程度上取决于非线性光学材料的发展。

非线性光学材料表现出来的反饱和吸收、饱和吸收、非线性折射等特性, 使其可以被广泛应用于激光防护、激光锁模和光开关等领域。开发性能优越的非线性光学材料变得迫在眉睫, 最具代表性的无疑是碳材料, 包括碳粉、C₆₀、碳纳米球、碳纳米管等^[9, 10]。而针对石墨烯的研究表明当材料的厚度减小至单原子层厚度时, 其电子会被局域在该二维原子层平面内, 从而导致材料的光学和电学性质较之于块体材料发生显著的变化。因此, 石墨烯在非线性光学领域成为了一颗“新星”。近年来, 大量的研究表明石墨烯具有区别于传统材料的非线性光学性质, 并且其表面可以修饰不同的材料从而呈现出不同的非线性光学性质。

2 石墨烯

超快脉冲激光自诞生以来一直受到科学家广泛的关注, 其相关应用已遍布工业、军事、科研、能源、环境、通讯等与人们生活息息相关的领域。但是超快脉冲激光的发展很大程度上已经取决于饱和吸收材料的发展。传统的饱和吸收体主要是无机半导体材料, 而无机半导体的吸收带宽受半导体的能带宽度和布拉格反射镜衬底所限, 只有在近红外波段有较为成熟的产品, 在中红外和红外波段的激光锁模效果并不理想。所以现在迫切需要寻找新的饱和吸收材料, 它具有与传统半导体优秀的性能, 同时能克服它们的缺点。

石墨烯是由 sp² 杂化的碳原子组成的六边形晶格单原子层新材料, 具有从紫外到近红外光谱范围的宽的光学吸收。石墨烯具有非常多的优点: ①它的导带和价带相交一点, 没有禁带, 这使得其在所有波段对光都有吸收作用; ②石墨烯的热导率高达 5000 W · m⁻¹ · K⁻¹, 远高于其他材料, 因此具有比较高的热损伤阈值; ③饱和驰豫时间非常短, 能支持超快脉冲的产生; ④其制备方法简单灵活, 可以大大降低超快激光器的成本和价格等。

基于石墨烯的这些优秀特性, 其在超快脉冲激光领域的相关研究已经取得很多成果。Kian Ping Loh 等研究发现将石墨烯作为饱和吸收体应用于掺铒光纤锁模激光器中, 获得了中心波长为 1565 nm、平均功率为 2 mW、脉冲为 756 fs 的锁模激光^[11], 图 1 为常见的激光锁模装置示意图。

Kian Ping Loh 等又将石墨烯-聚合物复合薄膜应用在

光纤激光器也同样实现了激光锁模, 得到的激光脉宽为 1.08 ps^[12]。孙志培等利用石墨烯在掺银光纤激光器中实现 460 fs 的锁模脉冲^[13]; Zhao L M 等报道了石墨烯在掺铒光纤中得到的锁模脉冲 580 ps^[14]; Tan W D 等首次报道用石墨烯块状晶体实现锁模, 最终在 Nd: YAG 激光器中得到 4 ps 的锁模脉冲^[15]; 山东大学的于浩海等人报道了利用高温加热 SiC 法制备的石墨稀应用在 Nd: YAG 激光器中实现了调 Q 运转, 得到的最短脉宽 161 ns, 最高脉冲能量 159.2 nJ^[16]。

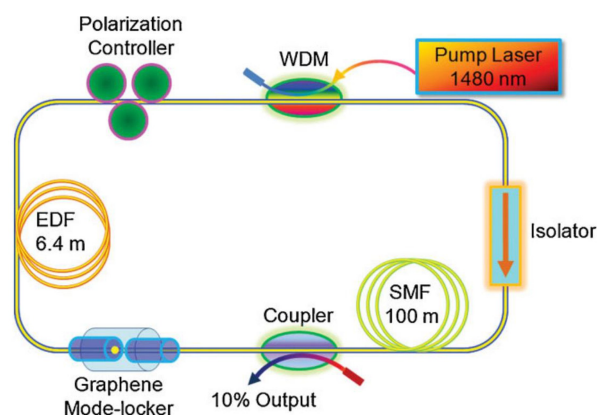


图 1 锁模激光装置图: WDM(波分复用器); PC(偏振控制器); EDF(掺铒光纤); SMF(单模光纤)^[11]

Fig. 1 This schematic shows the standard fiber-optic components such as wavelength division multiplexer (WDM), polarization controller (PC), coupler, optical isolator, erbium doped fiber (EDF), and single mode fiber (SMF)^[11]

之后, Cho W B 用单层石墨稀和 Cr: forsterite 实现了 1.25 μm 波段处的激光锁模, 平均功率达到 230 mW, 脉宽为 94 fs, 这也是用石墨烯锁模取得的最短脉宽^[17]。何京良等在石墨烯调 Q 和锁模固体激光器中也取得了一些重要进展, 他们用 Nd: GdVO₄ 晶体成功获得了 1.06 μm 的调 Q 和锁模运转, 最短调 Q 脉宽为 105 ns, 最大脉冲能量 3.2 μJ, 输出功率可达 2.3 W^[18]; 并且其首次实现了 1.34 μm 波段的石墨稀调 Q 和锁模 Nd: GdVO₄ 激光运转, 获得功率 260 mW、调 Q 脉宽为 450 ns 和能量 3.0 μJ 的脉冲激光, 并且利用石墨烯得到的锁模脉宽 11 ps, 输出功率达 1.29 W^[19]。Ajoy K Kar 等研究了多层石墨烯在红外区 (1150, 1550, 1900 和 2400 nm) 的非线性光学性质, 发现石墨烯在宽的红外波段范围内有明显的非线性折射效应, 从而进一步拓宽了石墨烯的非线性光学应用^[20]。

3 氧化石墨烯

氧化石墨烯(GO)因其表面具有羟基、羧基等官能团等可以有效地调控石墨烯的电子和能带结构, 其在非线性光

学领域也受到广泛的关注。Xu QingHua 课题组研究发现氧化石墨烯薄膜具有有趣的宽波长响应的非线性光学性质, 在 800 nm 和 400 nm 飞秒脉冲激光照射下, 其具有随着激光

照射时间的延长导致氧化程度的不同而呈现出不同的非线性光学性质, 氧化程度较高时表现为饱和吸收, 而被激光照射以后的还原氧化石墨烯则转变为反饱和吸收^[21](图 2)。

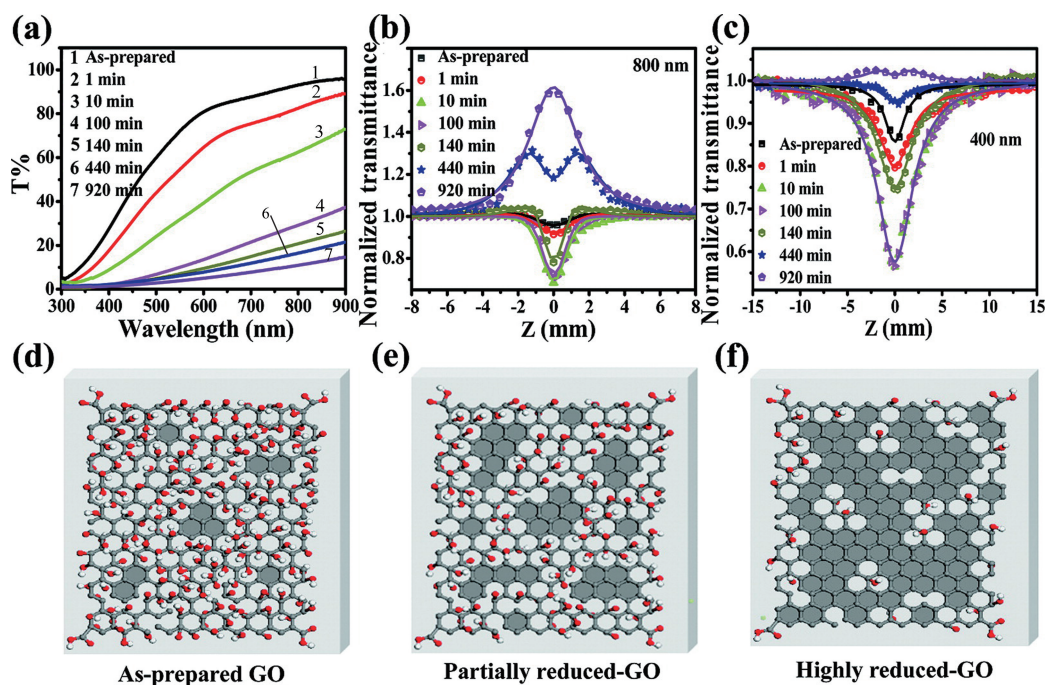


图 2 在水合肼气氛中, GO 被激光照射不同时间条件下: (a) 线性透过率; (b) 800 nm 处的 Z-扫描曲线; (c) 400 nm 处的 Z-扫描曲线; (d) 初始 GO; (e) 部分还原的 GO; (f) 高度还原的 GO^[21]

Fig. 2 Linear transmittance (a) and Z-scan measurement results at 800 nm (fluence of $25 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ at the focal point) (b), at 400 nm (fluence of $0.6 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ at the focal point) of a GO film; upon exposure to hydrazine vapor for different periods of time (c); schematic structures of GO at different stages of reduction: as-prepared (d), partially reduced (e), and highly reduced (f)^[21]

Chua Lay-Lay 课题组报道了还原氧化石墨烯在不同的介质环境下, 从可见光区到近红外光区的范围内都具有优异的光限幅性质, 并且得到了截止 2011 年为止该类材料的最低光限幅阈值 $10 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ (线性透过率为 70% 时), 为新型光限幅材料的设计提供了有效的理论和实验指导^[22]。Couris S 课题组研究了在 532 nm 激光照射下, 在不同溶剂中的氧化石墨烯的非线性光学性质^[23]。Bedford R G 等研究了氧化石墨烯-聚乙烯醇复合薄膜在 785 nm 和 1064 nm 激光照射下的非线性光学性质, 发现随着氧化石墨烯浓度的增加, 其反饱和吸收系数增大, 其光限幅产生机理主要是由于热诱导的非线性散射^[24]。Zhan 等合成了氧化石墨烯-聚酰亚胺复合薄膜, 研究发现在 532 nm 激光下该复合薄膜也具有较强的光限幅响应, 产生机理主要是由于非线性散射和激发态吸收所致^[25]。

4 石墨烯复合物

4.1 石墨烯-有机分子复合物

研究发现单层和少层的氧化石墨烯在溶液中光限幅

性质是由高能量密度的激光产生的微泡和非线性光散射而引起的, 也有文献报道说石墨烯的光限幅性质不仅是由于非线性散射导致, 而且是由于双光子吸收及激发态吸收导致^[22, 26]。然而由于石墨烯低的带隙和弱的光吸收性质, 一般的纯石墨烯材料都不被作为理想的光限幅材料, 而在最近的研究中已经表明, 将某些有机分子负载到石墨烯表面, 可以有效地调节其光吸收性质, 从而改善其非线性光学性质。

Chen Yongsheng 课题组报道了氧化石墨烯表面共价修饰卟啉可以有效地提高氧化石墨烯的光限幅性质^[27], Chen 等同时报道了氧化石墨烯共价修饰低聚噻吩, 发现该复合物在 532 nm 处的光限幅效应优于传统的 C_{60} ^[28]。李振小组报道了石墨烯和聚合物 PAC (Polyacetylenes) 以及 PCF (Poly(9, 9'-diheptylfluorene carbazole)) 反应形成 G-pac 和 RGO-PCF-i 复合物, 该复合物也同时具有优于氧化石墨烯的光限幅效应^[29, 30](图 3)。Pramod Gopinath 报道了石墨烯表面共价修饰聚苯胺也可以起到增强氧化石墨烯光限幅效应的目的, 其作用机理是由于非线性散

射、双光子吸收以及反饱和吸收的共同作用^[31]。

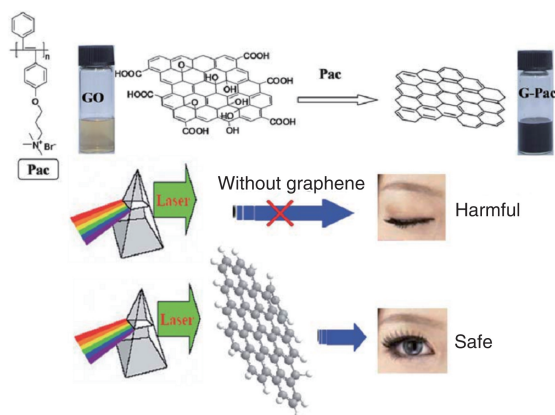


图 3 石墨烯-聚乙炔(G-Pac)的合成机理及光限幅应用示意图^[29]

Fig. 3 Schematic illustration of the preparation of G-Pac and the applications of G-Pac in optical limiting^[29]

4.2 石墨烯-纳米粒子复合物

为了进一步调节石墨烯的非线性光学性质,往石墨烯表面修饰纳米粒子也是一种有效的手段,相关的研究也陆续被报道。Wang 等研究了在石墨烯表面修饰银纳米粒子可以有效增强石墨烯的光限幅性能^[32]。Huang 课题组报道了石墨烯表面修饰上转换稀土纳米粒子可以改善石墨烯的光限幅性质且该复合物在近红外波段有很好的光限幅效应,并且他们系统地研究了该复合物的光限幅产生机理主要是由于稀土纳米粒子和石墨烯之间的能量传递作用导致自由载流子吸收截面增加(图 4)^[33]。

Reji Philip 等报道了往石墨烯表面修饰氧化锌纳米粒子也可以有效增强其光限幅响应^[34], Zhang 等研究发现石墨烯表面接枝硫化铅纳米颗粒可以大大提高其在近红

外光区的光限幅响应,就其非线性光学产生机理而言,在纳秒脉冲激光下氧化石墨烯的光限幅性质主要是由 PbS 和石墨烯之间的电子传递导致的激发态吸收截面增加引起的(图 5)^[35]。Gu 等进一步报道了在皮秒脉冲激光照射下,石墨烯表面负载 CdS 纳米颗粒,可以显著增

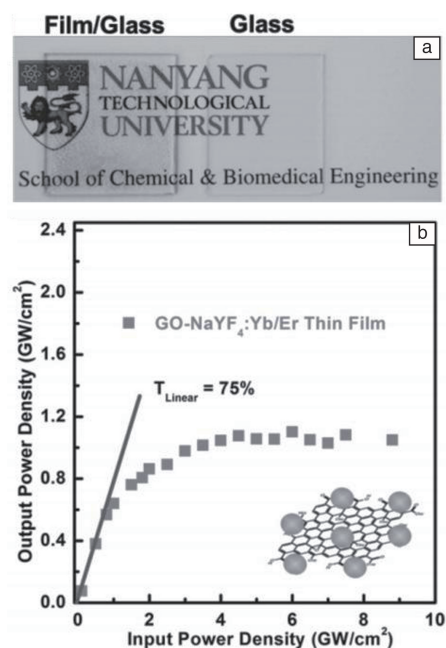


图 4 (a) GO-NaYF₄:Yb/Er 的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)复合薄膜的光学照片;(b)复合物的光限幅曲线,插图为复合材料的结构示意图^[33]

Fig. 4 (a) Photo images showing the transparency of glass slides with and without a coating of thin film composed of GO-NaYF₄:Yb/Er dispersed in PMMA and (b) optical limiting performance of the nanocomposite-PMMA thin film coated on a glass slide. Inset is schematic structure of the GO-NaYF₄:Yb/Er nanocomposites^[33]

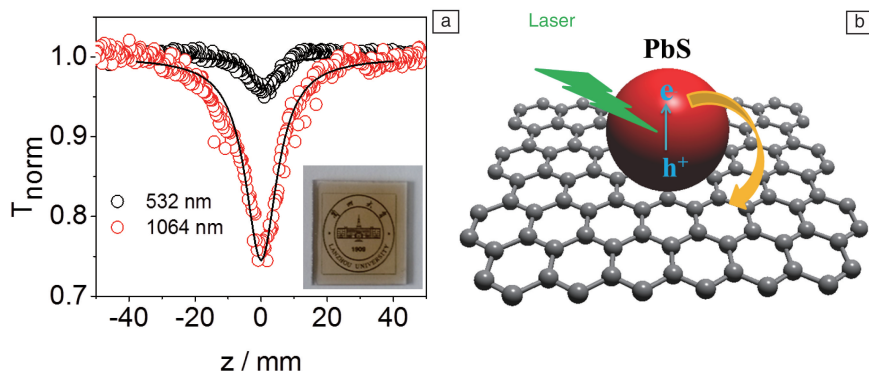


图 5 (a) 石墨烯-硫化铅(G-PbS)与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的复合物薄膜在 532 nm 和 1064 nm 处的开孔 Z-扫描曲线;(b) 石墨烯和硫化铅之间的电子传递机理图^[35]

Fig. 5 (a) Open aperture Z-scan data (symbols) and theoretically fitted curves (solid curves) for a neat film of rGO-PbS in poly(methyl methacrylate) at 532 nm and 1064 nm, and (b) schematic illustration of charge and energy transfer between PbS QDs and rGO^[35]

强其非线性吸收^[36], Elmira Solati 等研究发现可以通过往石墨烯上修饰 ZnO 纳米颗粒, 从而达到调节其非线性折射和吸收的目的^[37]。Wang 等报道了石墨烯表面修饰贵金属纳米银可以有效地提高非线性光学响应, 其作用机理是由于非线性散射和双光子吸收共同作用。

5 结 语

石墨烯作为一种新型非线性光学材料, 可以在不同的实验条件下, 呈现饱和吸收、激发态吸收、双光子吸收等特性。通过调节石墨烯的光学带隙, 过去数年间科学家关于石墨烯、氧化石墨烯及其复合物在非线性光学领域的研究已取得重要的研究进展。但是其在实现大规模应用的过程中还面临许多挑战: 关于石墨烯缺陷、表面修饰与其非线性光学性质之间的作用机理还需更加深入的研究; 修饰材料和石墨烯之间究竟是电子传递还是能量传递导致的非线性光学性质的改变也需要进一步验证。

参考文献 References

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. *Science*[J], 2004, 306: 666–669.
- [2] Allen M J, Tung V C, Kaner R B. *Chemical reviews*[J], 2010, 110: 132–145.
- [3] Peng Y, Li Y, Ban Y, et al. *Science*[J], 2014, 346: 1356–1359.
- [4] Wang H X, Wang Q, Zhou K G, et al. *Small*[J], 2013, 9: 1266–1283.
- [5] Xia F, Wang H, Xiao D, et al. *Nature Photonics*[J], 2014, 8: 899–907.
- [6] Zhang D, Gan L, Cao Y, et al. *Advanced Materials* [J], 2012, 24: 2715–2720.
- [7] Bonaccorso F, Colombo L, Yu G, et al. *Science* [J], 2015, 347: 1246501.
- [8] Garmire E. *Optics Express*[J], 2013, 21: 30532–30544.
- [9] Zhang X L, Liu Z B, Yan X Q, et al. *Journal of Optics*[J], 2015, 17: 015501.
- [10] Cambre S, Campo J, Beirnaert C, et al. *Nature Nanotechnology*[J], 2015, 10: 248–252.
- [11] Bao Q, Zhang H, Wang Y, et al. *Advanced Functional Materials*[J], 2009, 19: 3077–3083.
- [12] Bao Q, Zhang H, Yang J X, et al. *Advanced Functional Materials* [J], 2010, 20: 782–791.
- [13] Sun Z, Hasan T, Torrisi F, et al. *Acs Nano*[J], 2010, 4: 803–810.
- [14] Zhao L M, Tang D Y, Zhang H, et al. *Optics Letters*[J], 2010, 35: 3622–3624.
- [15] Tan W D, Su C Y, Knize R J, et al. *Applied Physics Letters*[J], 2010, 96: 031106.
- [16] Yu H, Chen X, Zhang H, et al. *ACS Nano*[J], 2010, 4: 7582–7586.
- [17] Cho W B, Kim J W, Lee H W, et al. *Optics Letters*[J], 2011, 36: 4089–4091.
- [18] Li X L, Xu J L, Wu Y Z, et al. *Optics Express*[J], 2011, 19: 9950–9955.
- [19] Xu J L, Li X L, He J L, et al. *Optics Letters*[J], 2012, 37: 2652–2654.
- [20] Demetriou G, Bookey H T, Biancalana F, et al. *Optics Express*[J], 2016, 24: 13033–13043.
- [21] Jiang X F, Polavarapu L, Neo S T, et al. *Journal of Physical Chemistry Letters*[J], 2012, 3: 785–790.
- [22] Lim G K, Chen Z L, Clark J, et al. *Nature Photonics*[J], 2011, 5: 554–560.
- [23] Liaros N, Iliopoulos K, Stylianakis M M, et al. *Optical Materials*[J], 2013, 36: 112–117.
- [24] Husaini S, Slagle J E, Murray J M, et al. *Applied Physics Letters*[J], 2013, 102: 191112.
- [25] Gan Y, Feng M, Zhan H. *Applied Physics Letters* [J], 2014, 104: 171105.
- [26] Liu Z, Wang Y, Zhang X, et al. *Applied Physics Letters*[J], 2009, 94: 021902.
- [27] Xu Y F, Liu Z B, Zhang X L, et al. *Advanced Materials*[J], 2009, 21: 1275.
- [28] Liu Y, Zhou J, Zhang X, et al. *Carbon*[J], 2009, 47: 3113–3121.
- [29] Xu X J, Ou D X, Luo X L, et al. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2012, 22: 22624–22630.
- [30] Xu X, Chen J, Luo X, et al. *Chemistry—a European Journal*[J], 2012, 18: 14384–14391.
- [31] Remyamol T, John H, Gopinath P. *Carbon*[J], 2013, 59: 308–314.
- [32] Sun Z, Dong N, Wang K, et al. *Carbon*[J], 2013, 62: 182–192.
- [33] Wei W, He T, Teng X, et al. *Small*[J], 2012, 8: 2271–2276.
- [34] Kavitha M K, John H, Gopinath P, et al. *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2013, 1: 3669.
- [35] Zhao M, Peng R, Zheng Q, et al. *Nanoscale*[J], 2015, 7: 9268–9274.
- [36] Zhu B H, Wang F F, Cao Y W, et al. *Applied Physics Letters*[J], 2016, 108: 252106.
- [37] Solati E, Dorrani, D. *Applied Physics B—Lasers and Optics* [J], 2016, 122: UNSP 76.

(编辑 盖少飞)