

# 碳纳米点的制备及其非线性光限幅性能研究

黄丽, 黄嘉欣, 陈美潇, 郑婵

(福建工程学院 材料科学与工程学院, 福建 福州 350118)

**摘要:**以肝素钠为碳源,通过水热合成法制备碳纳米点(CNDs),对所制得的CNDs形貌、组成及线性光学性能进行系统研究。结果表明,CNDs粒径均一,且表面富含羧基和羟基等官能团;在270 nm处有明显的紫外吸收峰。CNDs具有与激发波长相关的荧光特性,发射峰随激发波长增大的而红移。采用开孔Z-扫描法探索CNDs的非线性光学效应,结果表明,CNDs具有与能量相关的从饱和吸收向反饱和吸收转变的特性,其非线性吸收系数 $\beta$ 和饱和能量 $I_s$ 分别为 $1.4 \times 10^{-11} \text{ m/W}$ 和 $8 \times 10^{10} \text{ W/m}^2$ 。

**关键词:**碳材料;碳纳米点;线性光学性能;非线性光学性能;Z-扫描

中图分类号:TB383.1

文献标志码:A

文章编号:1672-4348(2017)04-0338-05

## Preparation and nonlinear optical limiting properties of carbon nanodots

Huang Li, Huang Jiaxin, Chen Meixiao, Zheng Chan

(College of Materials Science and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China)

**Abstract:** Carbon nanodots (CNDs) were synthesized by a simple method of hydrothermal carbonization, using sodium heparin as carbon source. The morphology, structure and linear optical properties of the CNDs were investigated. The surface of the CNDs with uniform size is rich in carboxyl and hydroxyl groups. The CNDs show an obvious ultraviolet absorption peak at 270nm in the UV/Vis spectra. The CNDs have strong fluorescence properties related to excitation wavelengths, and the emission peak shifts with the increase of the excitation wavelengths. Open-aperture Z-scan technique was used to explore the nonlinear optical effects of the CNDs. The transformation from saturation absorption to reverse saturation absorption in the CNDs suspension was observed with the increase of the input light intensity. The nonlinear absorption coefficient  $\beta$  and the saturation energy  $I_s$  were calculated to be  $1.4 \times 10^{-11} \text{ m/W}$  and  $8 \times 10^{10} \text{ W/m}^2$  respectively.

**Keywords:** carbon material; carbon nanodot; linear optical property; nonlinear optical property; Z-scan

碳纳米点(carbon nanodots, CNDs)是最近发现的一类由纳米碳组成,包含离散的、准球形的纳米颗粒,其粒径小于10 nm。由于碳纳米点化学性质稳定、具有良好的水溶性、易于功能化且其毒性小、原材料广泛等优点,使其迅速成为碳纳米材料中的研究热点<sup>[1-3]</sup>。目前,对碳纳米点的研究主要集中在制备方法、荧光性能及其应用方面,在

非线性光限幅性质方面的报道甚少,对其机理和应用有待进一步研究。本文以肝素钠为碳源,通过水热合成法合成了碳纳米点,并对其形貌、组成和线性光学性能进行分析,在此基础上,采用开孔Z-扫描法对CNDs的非线性光限幅性能进行研究,并对其可能机理进行探讨,为CNDs在非线性和光限幅领域的应用奠定理论和实验基础。

1 实验部分

1.1 实验试剂

肝素钠, 分析纯。

1.2 碳纳米点的制备

量取 40 mL 浓度为 0.027 5 g/mL 肝素钠水溶液放入四氟乙烯不锈钢高压反应釜中, 在 140°C 下反应 12 h<sup>[4-5]</sup>, 冷却到室温后取出样品, 以 10 000 rad/min 离心 10 min, 去除沉淀, 将所得淡黄色上清液抽滤(过滤膜 0.22 μm)后用透析袋(MWCO = 3 500/8 000)透析, 得到碳纳米点浓缩溶液。

1.3 表征方法

采用 JEM-2100 型透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)和 Dimension ICON 型扫描探针显微镜(scanning probe microscopy, SPM)中的原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)表征碳纳米点的形貌。TEM 分析时将 CNDs 溶液滴在直径 3 mm 铜网上, 干燥后测试, 工作电压为 200 kV; AFM 测试时先将样品进行 10 000 rad/min 高速离心, 取上清液滴于云母片上, 红外灯下干燥后放进样品台测试, 得到其形貌。采用 NICOLET6700 型傅立叶红外光谱分析仪研究碳纳米点的结构和化学组成。将透析获得的碳纳米点水溶液放入鼓风干燥箱中干燥(60°C)得到碳纳米点粉末。将碳纳米点的粉末样品采用压片法制备, 波数范围为 400~4 000 cm<sup>-1</sup>, 分辨率 1 cm<sup>-1</sup>。将碳纳米点水溶液放在 1 cm 厚石英比色皿中分别采用 UV-2600 型紫外分光光度计和 FM-4 型荧光光谱仪对 CNDs 的紫外光谱(UV/Vis)和荧光(PL)光谱进行分析, 从而研究其线性光学性能。

1.4 非线性光限幅性能测试

采用开孔 Z-扫描法测试 CNDs 的非线性光限幅性能<sup>[6]</sup>。实验所用激光器光源为 Nd:YAG 脉冲激光系统, 输出波长为 532 nm, 脉宽为 8 ns, 重复频率为 10 Hz。将 CNDs 的水溶液盛在 1 mm 的石英比色皿中进行测试。所有的测试过程均在室温下进行。入射光经衰减器并由分束镜进行分束后, 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, 透过率由两个能量计 D1 和 D2 监测。测试中, 光束经样品后直接进入探测器 D2。激光输入能量在 10~60 μJ 范围内改变, 以透镜焦点作为 0

点, 样品从 -Z 移动到 +Z 的范围为 -60~+60 mm。

2 结果与讨论

2.1 碳纳米点的形貌与组成

采用透射电子显微镜研究碳纳米点的形貌, 结果如图 1。由图 1(a)可知, 水热法制备的碳纳米点呈现单分散的均匀球状, 没有发生团聚现象, 而且其粒径分布较均匀; 图 1(a)插入的为碳纳米点粒径分布图(随机抽取 100 个碳纳米点测得的数据), 由分布比例可知, 粒径大部分为 3~5 nm 之间; 由图 1(b)的高分辨电子显微镜照片可知, 晶格间距分别为 0.204 和 0.2 nm, 分别对应碳纳米点的(322)和(410)晶面。综上, 采用水热法可制得具有良好结晶性及分散性的 CNDs。

采用原子力显微镜进一步研究了 CNDs 的表面形貌, 图 2(a)为碳纳米点形貌的俯视图, 图 2(b)是图 2(a)在同一位置(如图中白线位置所示)

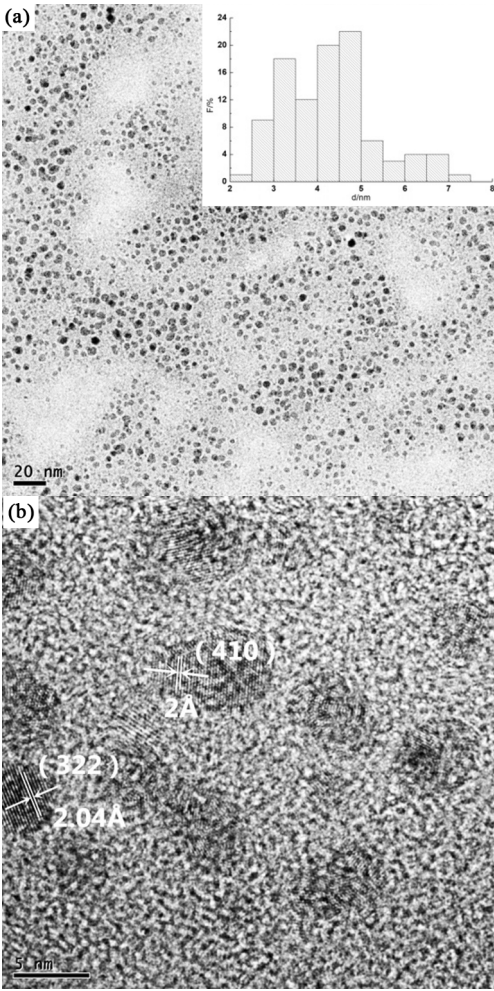


图 1 碳纳米点的 TEM 照片  
Fig.1 TEM of carbon nanodots

获得的形貌剖视图。由图 2(a) 可以看到亮白色的球状颗粒为碳纳米点,碳纳米点含量较多。由剖视图的样品垂直距离可知样品中碳纳米点的尺寸为 5.549 nm,与 TEM 的结果基本吻合。

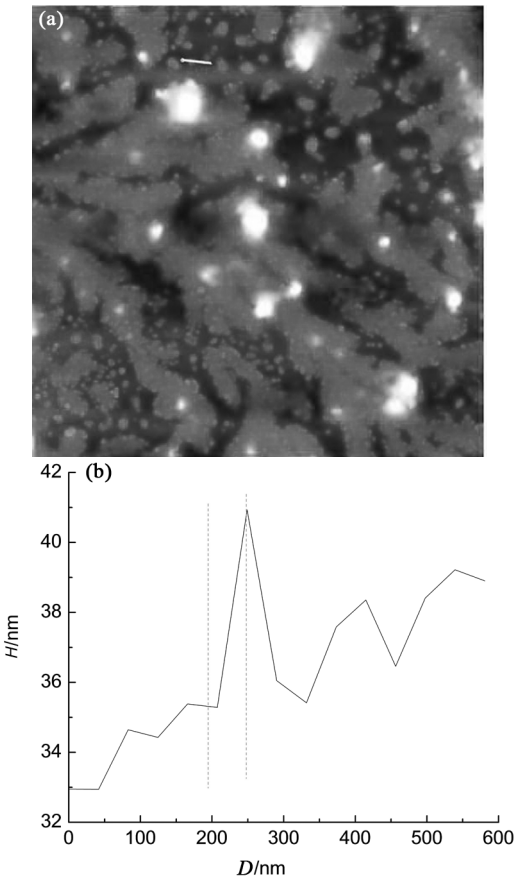


图 2 碳纳米点的 AFM 图

Fig. 2 Atomic force microscopy ( AFM ) of carbon nanodots

为进一步获得碳纳米点组成的信息,对 CNDs 进行了红外测试,结果如图 3。CNDs 的红外光谱

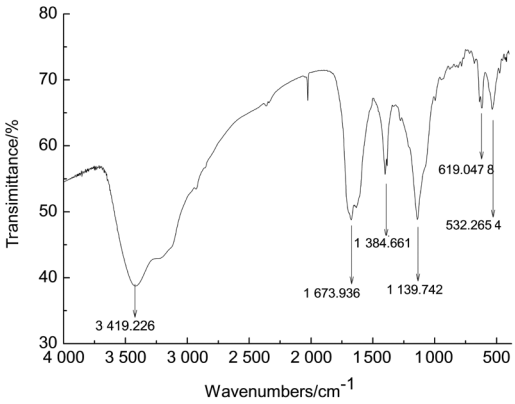


图 3 碳纳米点的红外光谱图

Fig.3 IR spectra of carbon nanodots

中含有 5 个主要特征峰,分别位于 3 419、1 673、1 384、1 138 和 619  $\text{cm}^{-1}$ 。其中 3 419  $\text{cm}^{-1}$  处为 O—H 的伸缩振动吸收带,在 3 419  $\text{cm}^{-1}$  处的峰强而钝表明羟基碳点间有氢键形成<sup>[6]</sup>;1 673  $\text{cm}^{-1}$  是 C=O 的伸缩振动峰。1 384  $\text{cm}^{-1}$  为 C—C 键振动拉伸;1 139  $\text{cm}^{-1}$  为属于 C—O—C 的对称伸缩振动<sup>[7]</sup>;619、532  $\text{cm}^{-1}$  处可能为 C—H 的弯曲振动。IR 结果表明碳纳米点表面富含羧基和羟基,为其进行下一步的表面化学处理提供可能。

2.2 碳纳米点的线性光学性能

碳纳米点的线性光学性能采用紫外吸收光谱和荧光光谱进行研究。图 4 为碳纳米点的紫外吸收光谱图,插入的是 CNDs 水溶液在比色皿中的照片,呈棕黄色。从图 4 可看出,碳纳米点溶液在 270 nm 处有一个明显的宽吸收带,属于芳香系列吸收带,是 C=C 的  $\pi-\pi^*$  转换引起的,类似多环芳烃<sup>[8]</sup>。在 300 nm 处有一个陡峭的吸收边,说明制备的碳纳米点粒径均匀。

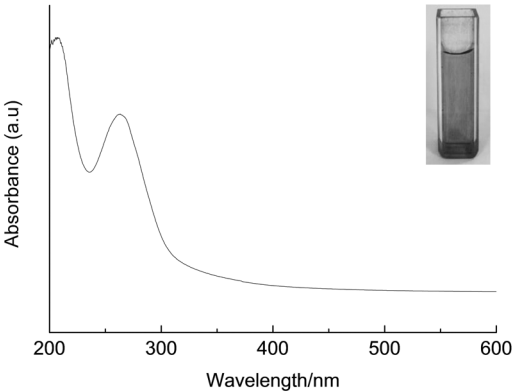


图 4 碳纳米点的 UV/Vis 吸收光谱

Fig.4 UV/Vis absorption spectrum of carbon nanodots

碳纳米点在 400 nm 波长光激发下其荧光发射峰在 470 nm 处,属于绿色光的波段范围,在测试过程中,每隔 20 nm 激发一次,结果如图 5。由图 5 可看出,随着激发波长从 300 nm 到 480 nm 变换,其光致发光峰也从 430 nm 红移到 540 nm。激发波长在 300 nm 至 340 nm 时发射峰位置保持在 430 nm 左右,继续增大激发波长,发射峰的位置发生红移。碳纳米点的这种激发波长依赖特性可能是由表面发射缺陷点过多引起的。由 IR 结果可知,采用水热法制备的碳纳米点表面有大量的含氧基团,包括氨基、羰基、亚甲基、醚和羟基,这些表面官能团可能导致碳纳米点表面形成  $\pi-$



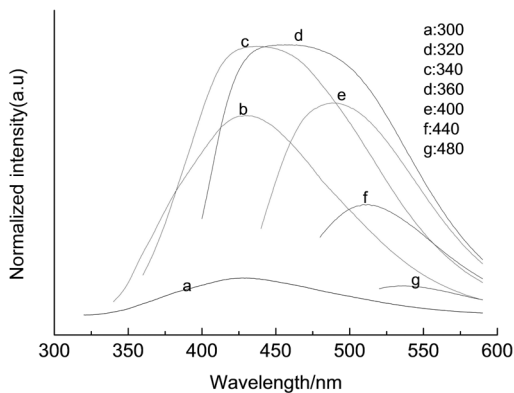


图 5 碳纳米点的荧光光谱

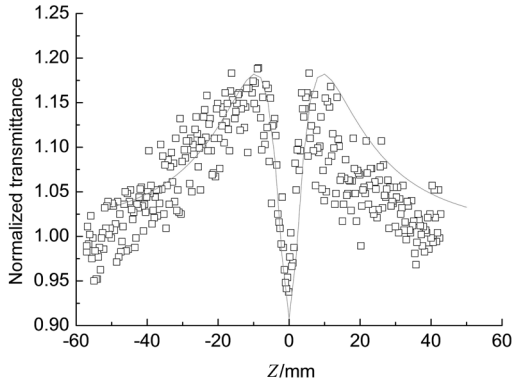
Fig.5 Fluorescence spectra of carbon nanodots

$\pi^*$  的能级状态,从而生成氧化缺陷<sup>[9]</sup>。

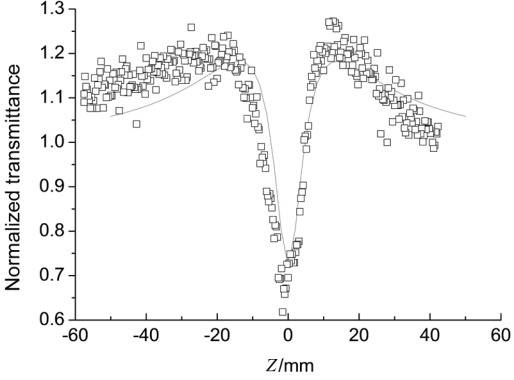
2.3 碳纳米点的非线性光学性质

采用开孔 Z-扫描法研究 CNDs 的非线性光限幅性能。图 6 为碳纳米点水溶液在激光波长 532 nm、脉宽 8 ns,频率 10 Hz 条件下的 Z-扫描曲线,样品在 532 nm 下 1 mm 厚石英比色皿中的线性透过率为 70%。开孔 Z-扫描测量的能量见图 6。如图 6 所示,CNDs 具有与能量相关的从饱和和吸收向反饱和吸收转换的现象。当输入能量为 12.1  $\mu\text{J}$  时,出现了两个关于焦点对称的肩膀,即出现了随着输入能量密度增大,透过率增大的现象,表现出饱和和吸收的行为。然而,当输入能力增至 56.8  $\mu\text{J}$  时,Z-扫描曲线中仅出现一个关于焦点对称的谷,即该测试条件下仅存在反饱和和吸收行为。当样品远离焦点处时,低能量不能引起任何的非线性效应,故其透过率近似保持为一常数;当样品逐渐往焦点处移动,适中的能量引起基态的漂白,从而使得透过率不再为一常数,而是随着能量的升高而增大(即饱和吸收过程);而当样品接近焦点处时,继续升高的能量引起自由载流子吸收,该吸收在焦点附近的高能量区域起主导作用,从而使得样品的透过率降低(即反饱和吸收过程)。为此,CNDs 中的非线性光学效应实际上是个饱和吸收和反饱和吸收的竞争过程。在能量较低的非线性区域起主要作用的是饱和吸收,而在高能量区域则由反饱和吸收起主要作用。从饱和吸收到反饱和吸收转变的现象通常出现在贵金属纳米颗粒、纳米碳管及石墨烯中<sup>[10]</sup>,目前关于 CNDs 从饱和到反饱和吸收的转变未见报道。

CNDs 的非线性效应与其在激光辐射下的电



(a) 输入能量为 12.1  $\mu\text{J}$



(b) 输入能量为 56.8  $\mu\text{J}$

图 6 碳纳米点水溶液的开孔 Z-扫描曲线

Fig.6 The open-aperture Z-scan curve of carbon nanodots aqueous solution: (a) input energy is 12.1  $\mu\text{J}$ ; (b) energy is 56.8  $\mu\text{J}$

子激发和释放动力学过程密切相关。CNDs 受激光脉冲激发后的电子动力学主要有 3 个过程。首先基态电子受激后泵浦至激发态变成自由载流子,这些自由载流子具有整个光谱的能量从而有宽带吸收特性,最后受激电子通过电-电、光-电和光-光过程释放能量而回到基态。CNDs 的反饱和和吸收主要源于两个部分:溶剂微气泡产生的非线性散射和自由载流子吸收。在激光辐射下 CNDs 能将所吸收的热迅速传递给周围的溶剂分子,形成微气泡,所吸收的能量通过非线性散射的方式转移;此外,自由载流子吸收也转移一部分能量,从而实现非线性效应。

把 CNDs 在较低输入能量下的漂白现象考虑进去,实验测得的开孔 Z-扫描曲线采用一个强度变化方程进行拟合,从而可定量计算出与输入能量有关的非线性吸收系数  $\beta$ 。吸收系数  $\alpha(I)$  可表示为<sup>[10-11]</sup>:

$$\alpha(I) = \frac{\alpha_0}{1 + \frac{I}{I_s}} + \beta \times I \quad (1)$$

式(1)中, $\beta$ 指在高强度激光下的双光子吸收系数或者反饱和吸收系数,饱和吸收是随入射光强的增加吸收系数减小的效应; $I_s$ 指吸收系数降低到线性吸收系数一半时的入射激光能量。该能量辐射方程可按照近似薄样品进行处理,采用近初始条件来计算激光能量与样品传输距离 $z'$ 之间的关系<sup>[10-11]</sup>:

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha(I) \times I \quad (2)$$

最后,结合样品表面各处的光强分布计算每个位置的透过率。根据实验数据拟合计算得出非线性吸收系数 $\beta$ 和 $I_s$ 分别为 $1.4 \times 10^{-11} \text{ m/W}$ 和 $8 \times 10^{10} \text{ W/m}^2$ 。

### 3 结论

以肝素钠为碳源,通过水热合成法合成了碳纳米点。采用 TEM、AFM、FT-IR、UV/Vis 及荧光(PL)光谱对所得 CNDs 的形貌、组成及线性光学性能进行系统研究。结果表明,CNDs 粒径均一,分布均匀,无明显团聚现象;CNDs 表面富含羧基和羟基等官能团;在 270 nm 处有明显的紫外吸收峰,由  $\text{C}=\text{C}$  的  $\pi-\pi^*$  转换引起;CNDs 具有与激发波长相关的荧光特性,发射峰随激发波长增大而红移。采用开孔 Z-扫描法探索 CNDs 的非线性光学效应,结果表明,CNDs 具有与能量相关的从饱和吸收向反饱和吸收转变的特性,其非线性吸收系数 $\beta$ 和 $I_s$ 分别为 $1.4 \times 10^{-11} \text{ m/W}$ 和 $8 \times 10^{10} \text{ W/m}^2$ 。该特性表明,CNDs 除了可应用于非线性光限幅领域外,还可用于光脉冲压缩机、全光开关及激光脉冲狭缝等领域。

### 参考文献:

- [1] Bai L, Qiao S, Fang Y, et al. Third-order nonlinear optical properties of carboxyl group dominant carbon nanodots[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4(36): 8490-8495.
- [2] Baker S N, Baker G A. Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(38): 6726-6744.
- [3] Zhao L, Di F, Wang D, et al. Chemiluminescence of carbon dots under strong alkaline solutions: a novel insight into carbon dot optical properties[J]. Nanoscale, 2013, 5(7): 2655-2658.
- [4] 沈宸, 陆云. 功能化荧光碳纳米点的一步法制备及其光谱研究[J]. 光散学报, 2014, 26(1): 93-96.
- [5] 刘利芹. 荧光碳点的合成表征及其在生化分析中的应用研究[D]. 重庆: 西南大学, 2011.
- [6] Hsu P C, Chang H. Synthesis of high-quality carbon nanodots from hydrophilic compounds: Role of functional groups[J]. Chemical Communications, 2012, 48(33): 3984-3986.
- [7] Zhang Z M, Shi Y P, Pan Y, et al. Quinoline derivative-functionalized carbon dots as a fluorescent nanosensor for sensing and intracellular imaging of  $\text{Zn}^{2+}$  [J]. Journal of Materials Chemistry B, 2014(2): 5020-5027.
- [8] 王珊珊, 米渭清, 朱红, 等. 一步微波法合成碳点及其荧光性质研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(10): 2710-2713.
- [9] Roy P, Chen P C, Periasamy A P, et al. Photoluminescent carbon nanodots: synthesis, physicochemical properties and analytical applications[J]. Materials Today, 2015, 18(8): 447-458.
- [10] Gao Y, Zhang X, Li Y, et al. Saturable absorption and reverse saturable absorption in platinum nanoparticles[J]. Optics Communications, 2005, 251: 429-433.
- [11] Sheik-Bahae M, Said A A, Wei T H, et al. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam[J]. IEEE J Quantum Electron, 1990, 26: 760-769.

(责任编辑: 陈雯)