论文

外电场中单层氧化石墨烯的透射特性与成像

高岩, 乔志星, 秦成兵, 陈瑞云, 张国峰, 肖连团*, 贾锁堂

山西大学激光光谱研究所, 量子光学与光量子器件国家重点实验室, 太原 030006

*联系人, E-mail: xlt@sxu.edu.cn

收稿日期: 2014-07-08; 接受日期: 2014-11-12

国家重点基础研究发展计划(编号: 2012CB921603)、国家高技术研究发展计划(编号: 2011AA010801)、国家自然科学基金(批准号: 11374196, 11174187, 10934004, 11204166)、国家国际科技合作专项资助(编号: 2001DFA12490)、长江学者和创新团队发展计划(编号: IRT13076)和教育部博士点基金(编号: 20121401120016)资助项目

摘要 基于对氧化石墨烯光电材料的广泛研究, 改善并操控单层氧化石墨烯的光学特性. 本文研究了外电场作用下单层氧化石墨烯的透射强度和成像的变化, 透射成像反映了单层氧化石墨烯光学特性的各向异性, 透射及荧光强度的变化反映了电场作用下单层氧化石墨烯光学特性可逆的操控性. 利用氧化石墨烯中极性含氧官能团在电场作用下的极化效应, 改变由 sp^3 碳形成的电子局域态密度分布, 从而改变单层氧化石墨烯的光学特性, 并表现出电场对含氧官能团的方向性极化效果.

关键词 氧化石墨烯, 透射, 成像, 电场

PACS: 78.20.-e, 87.59.Jq, 33.50.Dq

doi: 10.1360/SSPMA2014-00254

石墨烯^[1-4]自 2004 年被发现以来已经在物理与化学等诸多领域中得到了广泛的应用. 作为石墨烯最重要的衍生物之一, 氧化石墨烯^[5-9]由于自身独特的电子结构和光学性质成为石墨烯不可替代的新型材料, 已被应用于激光吸收介质^[10,11]和光电子器件^[12]等领域. 近年来, 人们采用许多有效的研究手段, 包括电子显微镜、X-射线光电子能谱与拉曼光谱等, 对氧化石墨烯的结构与光学特性进行了广泛的研究. 2009 年, Mkhoyan 等人^[13]首次利用环形暗场照明技术对氧化石墨烯进行成像分析, 发现氧化石墨烯片层包含 sp^3 极性含氧官能团团簇区域. 2010 年, Erickson 等人^[14]通过透射电子显微镜直接对氧化石墨烯进行高分辨成像, 发现氧化石墨烯片层中存在

大量的碳空洞. 2012 年 Shang 等人^[15]用瞬态吸收光谱研究了氧化石墨烯在水溶液中的吸收及荧光发射特性, 提出氧化石墨烯的荧光是由导带底部及局域态中的电子与价带中的空穴再复合^[16]过程产生的. 随后, Chien 等人^[17]提出氧化石墨烯中 sp^2 与 sp^3 碳团簇杂化的无序结构直接影响局域态电子密度的分布, 从而导致氧化石墨烯的吸收特性发生变化.

最近, 人们开展了对氧化石墨烯的结构与光学性质的调控研究. Galanda 等人^[18]利用不同 pH 值溶液来改变氧化石墨烯荧光发射特性. Liu 等人^[19]利用光化学掺杂的方法在氧化石墨烯中掺杂氮元素, 从而增大氧化石墨烯的荧光发射强度. Eda 等人^[20]通过肼还原氧化石墨烯, 发现氧化石墨烯的荧光发射强度

引用格式: 高岩, 乔志星, 秦成兵, 等. 外电场中单层氧化石墨烯的透射特性与成像. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2015, 45: 024201

Gao Y, Qiao Z X, Qin C B, et al. Transmission properties and imaging of monolayer graphene oxide in external electric field (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2015, 45: 024201, doi: 10.1360/SSPMA2014-00254

受到还原程度的影响. 然而, 这些化学手段存在调控过程复杂以及操作不可逆等问题. 通过电场操控氧化石墨烯的光电特性可以有效避免化学手段的诸多缺点, 同时电场操控对制备基于氧化石墨烯的光电器件也具有十分重要的意义. 2011 年 Okan Ekiz 等人^[21]将多层氧化石墨烯薄膜放置于弱电场中, 通过荧光强度观察到电场诱导氧化石墨烯的氧化还原过程, 但是这种实验过程不能用于研究氧化石墨烯各向异性的结构与光学特性, 同时不能够进行可逆操作.

在本文中, 我们提出利用外电场改变单层氧化石墨烯的电子局域态密度分布, 研究单层氧化石墨烯各向异性的光学性质, 分析外电场下透射强度与成像的变化特性.

1 实验装置

实验中使用的氧化石墨烯样品源于南京先丰纳米材料(XFNANO Materials Tech CO, Ltd), 由经典的 Hummers 法制备, 氧化石墨烯的纯度和单层氧化石墨烯所占比例都达到 99% 以上. 经充分稀释, 氧化石墨烯的水溶液浓度为 4×10^{-3} mg/mL, 通过滴涂法将其均匀地涂覆在透明的玻璃基片上, 然后放置于真

空箱中干燥 24 h 用以蒸发水分. 经原子力显微镜表征如图 1(a)所示, 玻璃基片上的氧化石墨烯高度约为 1.5 nm, 符合对单层氧化石墨烯的结构表征^[13]. 在涂覆单层氧化石墨烯的玻璃基片上粘贴铝薄片(厚度 ~ 50 μm)作为电极, 电极间隔为 2 mm, 如图 1(c)所示. 所施加的电压波形由函数信号发生器输出, 经高压放大器放大后作用于单层氧化石墨烯区域. 将制备好的样品置于三维纳米位移平台上(Tritor, 200/20SG), 通过 LabVIEW 程序控制平台逐点扫描, 在水平二维方向的移动精度可以达到 0.4 nm.

2 实验结果与分析

氧化石墨烯含有丰富的含氧官能团^[22], 包括环氧基(-C-O-C-)、羟基(-C-OH)和羧基(-COOH)等. 这些含氧官能团以及石墨烯基本面中的缺陷导致氧化石墨烯被分割成大小不等的团簇, 从而在能谱结构上形成了复杂的电子局域态^[17]. 由这些含氧官能团组成的 sp^3 碳团簇都是极性基团^[21], 在电场作用下会产生极化效应, 使得极性基团中的电荷分布发生变化, 产生诱导偶极矩:

$$\mu_{\text{ind}} = -\alpha \cdot E,$$

图 1 (网络版彩图)(a) 氧化石墨烯样品的原子力显微镜成像图; (b) 图(a)中两点连线方向样品表面高度的切面图; (c)和(d)分别为施加在氧化石墨烯样品的电极结构的俯视与侧视示意图

Figure 1 (Color online) (a) The AFM image of the graphene oxide (GO) samples; (b) height analysis of the dash line in Figure 1(a); (c) and (d) over-looking and side-looking schematic diagram of the electrodes applied on the GO sample, respectively.

图 2 (网络版彩图)实验装置

AOM: 声光调制器; S: 快门; M: 反射镜; BS: 分束镜; PD1, PD2: 光电探测器; A: 衰减器; $\lambda/4$: 1/4 波片; Fiber: 光纤; BE: 光学扩束器; ExF: 激发滤光片; DM: 二向色镜; OBJ: 显微镜物镜; L: 透镜; NF: 陷波滤波器; EmF: 发射滤光片; PH: 针孔; SPCM: 单光子探测器; PZT-S: 三维压电陶瓷扫描平台; HVA: 高压放大器; SR830: 锁相放大器; FG: 函数信号发生器; DAQ: 数据采集卡; PC: 电脑

Figure 2 (Color online) Schematic diagram of experimental set-up. AOM: acoustic optical modulator; S: shutter; M: mirror; BS: beam splitter; PD1, PD2: photo detector; A: attenuator; $\lambda/4$: 1/4 wave plate; BE: beam expander; ExF: excitation filter; DM: dichroic; OBJ: objector; L: lens; NF: notch filter; EmF: emission filter; PH: Pin-Hole; SPCM: single photon counting module; PZT-S: piezoelectric ceramic transducer-scanning (XYZ); HVA: high voltages amplifier; SR830: lock-in amplifier; FG: function generation; DAQ: data acquisition; PC: computer.

其中 α 为诱导极化率. 诱导极化率越大的基团, 极化效应越明显^[23]. 在电场作用下, 氧化石墨烯中极性基团的极化效应使由 sp^3 碳团簇形成的电子局域态密度分布发生变化, 从而改变氧化石墨烯的吸收特性和荧光特性.

我们通过外电场调节氧化石墨烯中局域态电子密度分布调控样品的透射强度和成像特性. 图 3 给出了电场作用下单层氧化石墨烯中电子局域态密度变化示意图. 实验中使用的 635 nm 激发光能量为 1.95 eV, 在没有外部电场作用下, 受激光照射区域氧化石墨烯的电子由价带跃迁至导带共振能级附近的局域态^[24], 并从该局域态向下跃迁产生荧光^[15]. 吸收和荧光强度依赖于激发光能量对应共振局域态的密度分布, 密度分布几率大则吸收强, 透射光变弱, 同时荧光也增强; 反之, 密度分布几率小, 则透射强, 荧光也减弱. 实验使用的氧化石墨烯片层直径在 1–5 μm 左右, 衍射极限下的激发光斑直径约为 350 nm, 由于不同团簇区域中含氧官能团的数量及结构各不

图 3 (网络版彩图)电场诱导单层氧化石墨烯的电子局域态密度变化示意图

(a) 无电场作用时的局域态密度分布, (b) 施加电场后局域态密度分布. CB: 导带; VB: 价带; PUMP: 激发光, 波长 635 nm (1.95 eV); DOCS: 电子局域态密度分布

Figure 3 (Color online) Schematic diagram of the density distribution of localized state (DOCS) (a) without and (b) with EF applied. CB: Conduction Band; VB: Valence Band. PUMP: 635 nm pump laser (1.95 eV).

相同导致氧化石墨烯电子局域态密度分布各有差异, 因此在无电场条件下的透射表现出各向异性的区域分布特性, 如图 4(a)所示. 当施加电场后, 氧化石墨烯中极性基团的极化效应使得导带中由 sp^3 碳团簇形成的电子局域态密度分布发生变化, 因此激光共振能级附近的电子局域态密度也随之增大(或减小), 表现为氧化石墨烯吸收增强(或减弱), 从局域态发射的荧光强度也随之发生变化. 如图 3(b)所示, 当施加电场后, 激光共振位置的局域态密度变大, 导致吸收增强, 透射变弱, 荧光变强. 同理, 当施加反向电场后, 极性基团中产生相反的诱导偶极距, 局域态密度也会随之发生变化.

实验中研究不同电场作用下氧化石墨烯样品的透射特性和成像. 如图 4(a)–(d)所示同一单层氧化石墨烯样品依次在不加电场、施加反向与正向 0.6 kV/mm 外电场及恢复无电场情况下的透射强度成像. 可以发现在不施加电场情况下氧化石墨烯片层不同区域表现出不同的吸收成像特性, 图 4(a)中正三角(Δ)区域表现出较弱的透射特性, 而倒三角(∇)区域则表现出较强的透射特性. 这里, 我们将穿过空白玻片的透射光强度作为背景, 由图 4 可以明显发现背景强度在 4 mV 左右. 对于正三角区域, 其透射强度由

图 4 (网络版彩图)氧化石墨烯在外电场作用下的透射成像. (a)–(d)所对应电场强度依次为 0 kV/mm, -0.6 kV/mm, 0.6 kV/mm, 0 kV/mm

Figure 4 (Color online) Transmission images of the monolayer GO in external EF. (a)–(d) Intensity of external EF were 0 kV/mm, -0.6 kV/mm, 0.6 kV/mm and 0 kV/mm, one after another.

背景的 4 mV 减弱到 1 mV 左右, 说明此区域氧化石墨烯对激光的吸收较强; 而对于倒三角区域, 其透射仅由背景的 4 mV 强度降至 3 mV, 说明此区域氧化石墨烯对激光的吸收较弱. 氧化石墨烯的这种透射特性的区域性差异主要是由于不同区域官能团结构及数量的差异造成的, 从而导致由官能团形成的电子局域态密度不同. 在透射成像中观察到比背景更强的透射特性, 如图 4(a)中的圆形(o)区域, 这主要是由于该区域吸收极弱而激光衍射较强所造成的.

通过比较可以发现, 氧化石墨烯透射强度随电场的变化也表现出各向异性, 如图 4(a)–(d)所示分别用交叉(×)和星号(*)标定的 A 和 B 点位置的透射特性. A 点在无电场条件下(图 4(a))表现出较弱的透射, 随着外电场的增大, 透射呈现增强的效果; 与之相反, 随着外电场的增大 B 点表现为透射减弱. 此外, A, B 两点在电场重新恢复到零时, 它们的透射特性也恢复到初始状态, 如图 4(a)和(d)所示.

通过固定激光焦点位置并施加三角波扫描电压, 观测特定位置氧化石墨烯片层的透射和荧光特性随交变电场的变化. 图 5(a)–(f)分别为激光聚焦点固定在氧化石墨烯片层上 A, B 两点处所施加的三角波电场及相应电场下的透射和荧光强度变化, 其中(a)和

(d)为三角波电场强度, (b)和(e)为透射光强度, 而(c)和(f)为单层氧化石墨烯发射的荧光强度. 其中 A, B 两点随外电场增加表现出不同的变化趋势, A 点在三角波电场达到最大值时透射最强, 即吸收最弱, 此时荧光强度也减小到最小值; 而 B 点在三角波电场达到最大值时透射忽然减弱, 即吸收急剧增强, 此时荧光强度增强到初始的 2 倍左右. 进一步观察可以发现, A 点透射强度变化对电场方向具有一定的敏感性, 表现为正向电场下, 即电场由零增至最大值再恢复的过程, 透射增强幅度较小, 且峰宽较窄; 而在反向电场作用下, 当电场由零下降到最小值再恢复的过程中, 透射增强幅度较大, 峰宽较宽. 为了便于分析, 我们将透射强度发生改变时的电场强度称之为阈值电场, 对于 A 点, 正向电场阈值比反向电场高, 表明正向电场需达到较大强度才能显著改变激发光所对应的局域态密度, 使吸收减弱; 而反向电场仅需较小改变就可以影响局域态密度, 使吸收减弱. 而荧光强度在正向电场作用下荧光衰减形成的抑制峰较窄, 而反向电场荧光衰减很快, 峰较宽. 对于 B 点无论是正向电场还是反向电场, 透射减弱程度相似, 且都表现出尖锐的峰, 表明 B 点在正反向电场下的阈值电场都很大, 且当电场超过阈值时, 局域态密度发生急

图 5 (网络版彩图)(a)–(c)和(d)–(f)分别为图 4(a)中的 A, B 两点在三角波电场下的透射和荧光强度变化. 其中(a)和(d)为三角波电场强度, (b)和(e)为透射特性, 而(c)和(f)为单层氧化石墨烯发射的荧光强度

Figure 5 (Color online) (a)–(c) and (d)–(f) are the transmission and fluorescence spectra under external EF of the two positions A and B in Figure 4(a). (a) and (d) are the intensity of external EF modulated by triangular wave; (b) and (e) are the intensity of transmission spectra; (c) and (f) are the intensity of fluorescence spectra.

剧变化, 使吸收快速增强, 同时表现出荧光的快速增强. 通过比较发现, 电场在零附近的较小范围内, 透射表现出一定的增强, 约在 ± 250 V/mm 时达到最大值, 此时荧光也表现出一定程度的减弱, 这表明在 250 V/mm 电场下, 局域态密度有所变化, 但变化范围和程度都比较小, 在透射和荧光强度上变化不明显.

此外, 通过分析图 5(a)–(f)发现, 对样品施加周期变化的电场时氧化石墨烯的透射和荧光特性表现出相应的周期性变化; 当取消外电场时, 氧化石墨烯的光学特性也恢复初始状态. 在实验操作长达 30 min 时间内氧化石墨烯一直能很好地保持外电场的可逆操控特性.

3 结论

本文通过共焦显微成像系统研究了电场调控单层氧化石墨烯的透射特性与成像. 氧化石墨烯中的极性含氧官能团种类及数量的差异及其对外电场的不同响应导致了氧化石墨烯电子局域态密度分布发生改变, 从而影响各区域的吸收特性, 结果表明氧化石墨烯片层的透射强度具有各向异性的特点, 各区域对外电场调控的响应不相同, 且这种调控具有可逆性. 研究外电场对单层氧化石墨烯透射特性与成像的可逆操控, 可用于分析氧化石墨烯的能谱结构, 制备以氧化石墨烯为基础的吸收介质以及光开关与光强调制器等光电器件.

参考文献

- 1 Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene. *Nat Mater*, 2007, 6(3): 183–191
- 2 Novoselov K S A, Geim A K, Morozov S V, et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 2005, 438(7065): 197–200
- 3 Neto A H C, Guinea F, Peres N M R, et al. The electronic properties of graphene. *Rev Mod Phys*, 2009, 81(1): 109–110
- 4 Qiao Z, Ren W, Chen H, et al. Quantum anomalous hall effect in graphene proximity coupled to an antiferromagnetic insulator. *Phys Rev Lett*, 2014, 112(11): 116404
- 5 Zhu Y, Murali S, Cai W, et al. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. *Adv Mater*, 2010, 22(35): 3906–3924
- 6 Dikin D A, Stankovich S, Zimney E J, et al. Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature*, 2007, 448(7152): 457–460
- 7 Lee D W, Seo J W. sp^2/sp^3 carbon ratio in graphite oxide with different preparation times. *J Phys Chem C*, 2011, 115(6): 2705–2708
- 8 Yan J A, Chou M Y. Oxidation functional groups on graphene: Structural and electronic properties. *Phys Rev B*, 2010, 82(12): 125403
- 9 Loh K P, Bao Q, Eda G, et al. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications. *Nat Chem*, 2010, 2(12): 1015–1024
- 10 Dong H, Gao W, Yan F, et al. Fluorescence resonance energy transfer between quantum dots and graphene oxide for sensing biomolecules. *Anal Chem*, 2010, 82(13): 5511–5517
- 11 Wang Y G, Chen H R, Wen X M, et al. A highly efficient graphene oxide absorber for Q-switched Nd: GdVO₄ lasers. *Nanotechnology*, 2011, 22(45): 455203
- 12 Shen T Z, Hong S H, Song J K. Electro-optical switching of graphene oxide liquid crystals with an extremely large Kerr coefficient. *Nat Mater*, 2014, 13(1): 394–399
- 13 Mkhoyan K A, Contryman A W, Silcox J, et al. Atomic and electronic structure of graphene-oxide. *Nano Lett*, 2009, 9(3): 1058–1063
- 14 Erickson K, Erni R, Lee Z H, et al. Determination of the local chemical structure of graphene. *Adv Mater*, 2010, 22(40): 4467–4472
- 15 Shang J, Ma L, Li J, et al. The origin of fluorescence from graphene oxide. *Sci Rep*, 2012, 2(792): 1–6
- 16 Eda G, Mattevi C, Yamaguchi H, et al. Insulator to semimetal transition in graphene oxide. *J Phys Chem C*, 2009, 113(35): 15768–15771
- 17 Chien C T, Li S S, Lai W J, et al. Tunable photoluminescence from graphene oxide. *Angew Chem Int Edit*, 2012, 51(27): 6662–6666
- 18 Galande C, Mohite A D, Naumov A V, et al. Quasi-molecular fluorescence from graphene oxide. *Sci Rep*, 2011, 1(85): 1–5
- 19 Liu F, Tang N, Tang T, et al. Photochemical doping of graphene oxide with nitrogen for photoluminescence enhancement. *Appl Phys Lett*, 2013, 103(12): 123108
- 20 Goki E, Lin Y Y, Mattevi C, et al. Blue photoluminescence from chemically derived graphene oxide. *Adv Mater*, 2010, 22(4): 505–509
- 21 Ekiz O O, Urel M, Guner H, et al. Reversible electrical reduction and oxidation of graphene oxide. *ACS Nano*, 2011, 5(4): 2475–2482
- 22 Lerf A, He H, Forster M, et al. Structure of graphite oxide revisited. *J Phys Chem B*, 1998, 102(23): 4477–4482
- 23 Gao Yan, Chen R Y, Wu R X, et al. The electric field induced polarization dynamics of graphene oxide (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2013, 62(23): 233601 [高岩, 陈瑞云, 吴瑞祥, 等. 电场诱导氧化石墨烯的极化动力学特性研究. *物理学报*, 2013, 62(23): 233601]
- 24 Shang J, Ma L, Li J, et al. Femtosecond pump-probe spectroscopy of graphene oxide in water. *J Phys D-Appl Phys*, 2014, 47(9): 094008

Transmission properties and imaging of monolayer graphene oxide in external electric field

GAO Yan, QIAO ZhiXing, QIN ChengBing, CHEN RuiYun, ZHANG GuoFeng,
XIAO LianTuan^{*} & JIA SuoTang

*State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optics Devices, Institute of Laser Spectroscopy, Shanxi University,
Taiyuan 030006, China*

The recent boom in graphene oxide (GO) based sensor and optical materials requires to improve and control the GO's optoelectronic properties. It is reported here that the optical transmission and fluorescence spectra of monolayer GO can be controlled by means of external electric field. The imaging of GO under electric fields shows the absorption and emission anisotropy, the transmission and fluorescence spectra demonstrate the electrically reversible features. The polarity effects of the functional groups in GO under electric field induced changes of electronic density of localized states as well as the optical properties, meanwhile, demonstrated the electric field direction dependent polarity results.

graphene oxide, transmission, imaging, electric field

PACS: 78.20.-e, 87.59.Jq, 33.50.Dq

doi: 10.1360/SSPMA2014-00254