

基于石墨烯等离子体表面处理改善 pH 传感特性的研究

吴冬芹, 黄 翀, 杨玮枫

汕头大学理学院, 广东 汕头 515063

摘要 利用等离子体处理单层石墨烯,并制成 pH 传感器,通过接触角仪、拉曼光谱仪、X 射线光电子能谱仪、原子力显微镜表征石墨烯处理前后微观结构,探究等离子体处理对石墨烯 pH 传感器灵敏度的影响。随等离子体处理时间增加接触角逐渐减小,亲水性提高。在拉曼光谱中,处理后的石墨烯出现了 D 和 D' 两个明显的缺陷峰,同时 2D 峰宽化。分析 X 射线光电子能谱,确定了缺陷的类型和引入的含氧官能基团类型。运用原子力显微镜研究了处理前后石墨烯的微观形貌,发现处理后石墨烯的面粗糙度增加。在最佳条件下,等离子体处理的石墨烯 pH 传感器灵敏度较未处理之前提升了约 300%。

关键词 表面光学; 石墨烯; 亲水性; 等离子体处理; pH 传感器

中图分类号 O436 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP54.012401

Improvement on pH Sensing Properties Based on Surface Treatment of Graphene Plasma

Wu Dongqin, Huang Chong, Yang Weifeng

College of Science, Shantou University, Shantou, Guangdong 515063, China

Abstract We report a process for the functionalization of graphene prepared by chemical vapor deposition with plasma treatment. A pH sensor is prepared by the treated graphene. The micro-structure of graphene before and after plasma treatment is investigated by contact angle meter, Raman spectrometer, X-ray photoelectron spectroscopy and atomic force microscope. With plasma treatment time increased, the contact angle with water droplet is gradually reduced. Raman spectroscopy result indicates the D and D' defect peaks start to merge and 2D peak is suppressed and broadened. In the X-ray photoelectron spectroscopy, plasma treatment leads to the oxygenated functional groups on the graphene surface. It is found that surface roughness of graphene is increased after plasma treatment. Under the optimized conditions, the sensitivity of graphene pH sensor with plasma treatment can be improved by 3 times.

Key words optics at surfaces; graphene; hydrophilic; plasma treatment; pH sensor

OCIS codes 240.6490; 240.5770; 300.6490

1 引言

自 2004 年英国曼彻斯特大学的 Novoselov 等^[1]用胶带从高定向热解石墨中剥离出仅有一层碳原子厚度的石墨薄片——石墨烯起,石墨烯引起了全世界科研工作者的广泛研究。石墨烯是由碳原子紧密排列成二维蜂窝状六角结构的碳单质,单层石墨烯的厚度只有 0.35 nm,直径约为头发直径的二十万分之一,每个碳原子均以 sp^2 杂化,并同时贡献一个 p 轨道电子形成大 π 键,独特的电子结构赋予了石墨烯优异的电学性

收稿日期: 2016-08-16; **收到修改稿日期:** 2016-09-28; **网络出版日期:** 2016-12-28

基金项目: 广东省自然科学基金重点项目(2014A030311019)、广东省“扬帆计划”引进紧缺拔尖人才项目

作者简介: 吴冬芹(1990—),女,硕士研究生,主要从事光电材料与器件方面的研究。E-mail: wudongqin@nimte.ac.cn

导师简介: 黄 翀(1960—),男,本科,副教授,主要从事光电材料与器件方面的研究。

E-mail: yuhuang@stu.edu.cn(通信联系人)

能。电子在石墨烯结构中传输不易发生散射,在室温下石墨烯中的电子迁移率高达 $15000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [2], 因此它是室温下导电性最好的材料。石墨烯的理论比表面积达到 $2630 \text{ m}^2/\text{g}$, 可见光的透过率高达 97.7% [3], 室温下热导率约为 $5000 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ [4]。这些优异的电学、热学、光学性能使石墨烯具有广阔的应用前景,被广泛应用于制作透明柔性电极 [5-6]、超级电容 [7]、生物传感器 [2,8-10] 等。化学气相沉积 (CVD) 法 [11-13] 可制备层数可控、均匀性好的石墨烯,在金属衬底上生长之后可以转移到任意基板上,是最具有应用前景的制备方法。本文样品利用 CVD 法在铜箔表面沉积一层石墨烯,借助聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 保护的湿法转移得到 [14]。

等离子体是由离子、电子以及未被电离的中性粒子组成,宏观上呈电中性的电离气体。一般中性粒子的能量在几电子伏特到几十电子伏特之间,它们的能量远低于高能放射性射线,因此等离子体具有破坏某些化学键形成新键而不影响基体的性能等特点。上述特点使得等离子体在石墨烯表面改性方面广泛应用, Lin 等 [15] 利用氦等离子体对微机械剥离的石墨烯进行掺杂,不仅可以精确控制掺杂的密度,同时也可以在空气和高温条件下保持掺杂效果。Nourbakhsh 等 [16] 利用等离子体处理单层石墨烯,打开了石墨烯的能带结构,使得石墨烯由半金属性转变为半导体。Choi 等 [17] 探究了不同等离子体对于石墨烯与金属电极接触的影响,研究发现氧等离子体相比于氮气和氩气,等离子体改善石墨烯的亲水性性能更佳,处理后的石墨烯可以明显增加与金属电极的接触性。

本文利用 CVD 方法制备了高质量的单层石墨烯,利用等离子体改善单层石墨烯亲水性,运用拉曼光谱仪、接触角测试仪、X 射线光电子能谱仪 (XPS)、原子力显微镜 (AFM) 分析处理前后的石墨烯性能的变化,同时研究等离子体处理的石墨烯传感器与未经过处理的石墨烯传感器对于 pH 值变化的电学响应。该研究结果能够为改善石墨烯亲水性以提高提供理论依据。

2 制 备

如图 1(a) 所示,利用 CVD 管式炉,在氢气气氛中,利用甲烷作为碳源在多晶铜箔表面沉积一层石墨烯。多晶铜箔厚度为 $25 \mu\text{m}$,纯度为 99.8% (Alfa Aesar 公司)。在生长石墨烯之前,将铜箔在 20 sccm (标准状况毫升每分钟) 的氢气环境中升温至 $1050 \text{ }^\circ\text{C}$,升温结束后在此温度条件下保温 30 min 后进行退火操作。退火的过程有利于形成高质量的单层石墨烯薄膜 [18]。退火之后,通入 4 sccm 甲烷同时也将氢气流量减少至 8 sccm ,在该条件下进行生长,生长时间为 20 min 。生长结束后停止甲烷供应并快速降温。铜箔上沉积一层石墨烯后,借助 PMMA 保护石墨烯进行湿法转移,将石墨烯转移至 SiO_2 基底。先将生长石墨烯的铜箔表面旋涂一层 PMMA 保护层,放到 0.1 mol/L 过硫酸铵溶液刻蚀 12 h ,将铜箔刻蚀干净。由于铜箔的两面都会生长石墨烯,为了得到更干净的石墨烯,在旋涂 PMMA 保护层后,用空气等离子体将铜箔另一面的石墨烯刻蚀几分钟,经过等离子体刻蚀背面的石墨烯在溶液中会清洗掉。刻蚀铜箔后使用去离子水清洗 PMMA 保护的石墨烯数次后转移到 SiO_2 上烘干,再利用丙酮将 PMMA 保护层去除,最终在 SiO_2 基底上

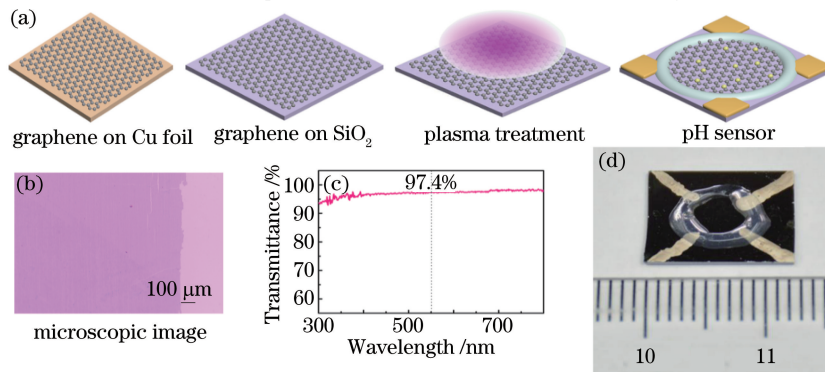


图 1 (a) pH 传感器制备过程; (b) SiO_2 基板上的石墨烯的显微照片; (c) 石墨烯可见光透过率光谱图; (d) 器件的实物照片

Fig. 1 (a) Schematic of the fabrication process of graphene-based pH sensor; (b) microscopic image of graphene on SiO_2 substrate; (c) transmittance of graphene; (d) photograph of graphene-based pH sensor on SiO_2 substrate

得到单层高质量的石墨烯薄膜。为了提高石墨烯表面的洁净度,去除 PMMA 或刻蚀液等的残留,将转移到 SiO_2 上的石墨烯在 20 sccm H_2 和 80 sccm Ar 气氛中 450°C 退火 1 h。石墨烯转移到基板之后,利用空气等离子体对石墨烯进行亲水性处理,使用银胶制作四个作为霍尔测试中四探针的电极,利用 3140 硅胶在电极四周做成一个 3 mm 厚的沟槽盛载 pH 缓冲液,防止待测 pH 缓冲液与电极的接触。图 1(b)为石墨烯转移到 SiO_2 基板上的显微镜图,从图中可以清晰看到石墨烯均匀性好,表面干净无杂质,图 1(c)为石墨烯在石英基板上测得的透过率,在可见光区域,透过率达到 90%以上,表明石墨烯为单层石墨烯,图 1(d)为器件的实物图。

3 结果与讨论

3.1 等离子体处理前后石墨烯性能变化

为了探究等离子体处理对石墨烯表面湿润性的影响,测量了经过不同等离子体处理时间后石墨烯的接触角,从而得出接触角随处理时间变化图[图 2(a)]。随着处理时间的增加,接触角明显变小,原始转移到 SiO_2 基板的石墨烯表现出典型的弱疏水性特征,接触角为 89.37° ,该接触角数值和之前报道的接触角数值接近^[19],处理 20 s 后接触角减小到 39.46° ,处理过后石墨烯表现亲水性,等离子体处理使得石墨烯 sp^2 结构打断,石墨烯表面吸附了含氧官能基团,这些含氧官能基团使得石墨烯表现出亲水性。图 2(b)利用拉曼光谱分析石墨烯层数、缺陷、掺杂、官能团的掺杂等特征^[20]。位于 1580 cm^{-1} 附近的 G 峰和位于 2700 cm^{-1} 的 2D 峰是石墨烯的特征峰,G 峰是由布里渊区中心处二度简并的双声子退化所激发,碳 sp^2 键对于这种激发作出的反应^[21],2D 峰是由双光子在第一布里渊区边界处的两个不等价的 K 点附近双共振所激发^[22]。在直接转移到 SiO_2 上的石墨烯的拉曼光谱图中可以明显看出这两个峰,将 2D 峰拟合为单峰,此时两峰强度比值 I_{2D}/I_G 为 2,2D 峰的半峰全宽为 32.7 cm^{-1} ,该实验结果符合单层石墨烯的典型特征^[16]。经过等离子体处理 10 s 后,在 1350 cm^{-1} 附近的出现了 D 峰,D 峰是由石墨烯中的缺陷及无序性所诱导, I_{2D}/I_G 比值减小到 1.23。经过等离子体处理 20 s 后,D 缺陷峰的强度超过了 G 峰,2D 峰的强度明显变弱且宽化,此时 I_{2D}/I_G 的比值为 0.47、半峰全宽增大至 49.8 cm^{-1} 、G 峰有明显的劈裂现象,在 1614 cm^{-1} 出现了 D'峰,一般用 $I_{D'}/I_G$ 的比值来表征石墨烯的缺陷,比值越大,缺陷越多^[22],从拉曼光谱分析中得出随着等离子体处理时间的增长,可以明显看出石墨烯的缺陷逐渐增多。因此,研究经过等离子体处理的石墨烯的 pH 响应时,没

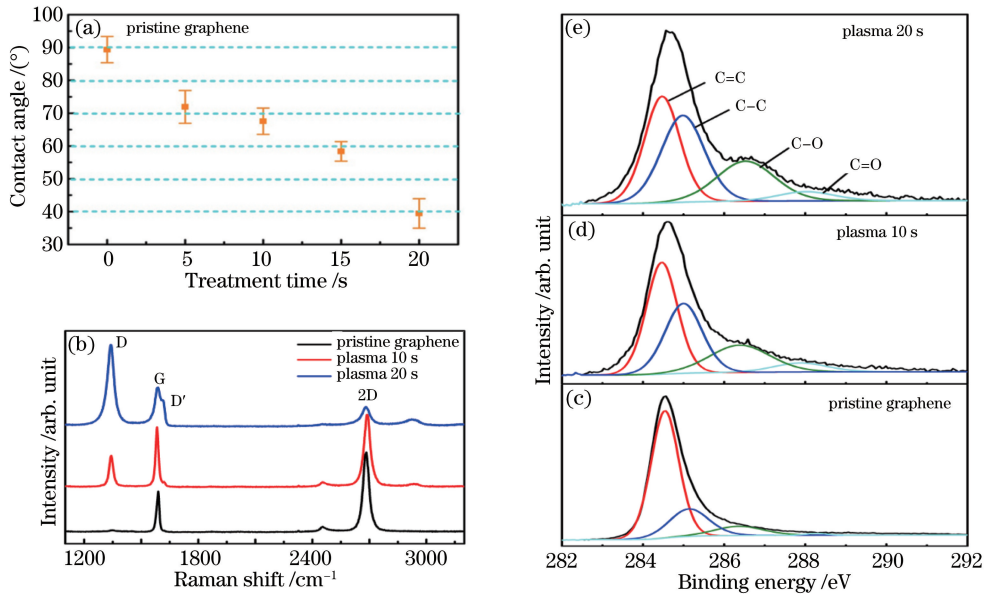


图 2 (a)接触角随等离子体处理时间的变化;(b)不同等离子处理时间拉曼光谱图;(c)直接转移的石墨烯 XPS C1s 分峰图;(d)等离子体处理 10 s 后 XPS C1s 分峰图;(e)等离子体处理 20 s 后 XPS C1s 分峰图

Fig. 2 (a) Contact angle versus plasma treatment time; (b) Raman spectra of pristine graphene and after different plasma treatment time; XPS C1s peak-differentiation for (c) pristine graphene; (d) 10 s plasma treated graphene and (e) 20 s plasma treated graphene

有再继续增加等离子体处理时间。通过拉曼光谱分析得出,经过等离子体处理的石墨烯表面出现了缺陷,为了得到更准确的缺陷类型和化学键的变化,对处理前后的石墨烯进行了 X 射线光谱表征分析。图 2(c)~(e)分别为未处理的、等离子体处理 10 s 和处理 20 s 后石墨烯 XPS 光谱图 C1s 峰拟合结果,可以很明显的看出,随着等离子体处理时间的增长,C1s 峰宽化。通过拟合处理前的 C1s 峰可得,位于 284.5 eV 的 C=C 键的含量很高^[23],为 69.34%,位于 285 eV 的 C—C 键含量较少,只有 21.23%,可能是在转移过程造成了石墨烯结构不可避免的破坏,经过等离子体处理之后,C—C 键的含量明显减少,C=C 键的含量显著增加,部分断裂的 C—C 吸附 O 形成 C—O 和 C=O 键,导致 C—O 和 C=O 的含量增加,这和拉曼光谱的检测结果一致,C=C 键含量的增加使 G 峰和 2D 峰的强度减弱,D 峰增强。随着等离子体处理时间的增长,C=C 键含量继续减小,C—C,C—O,C=O 键的含量增加,拉曼光谱的 D 峰的强度超过了 G 峰的强度,部分原因也可能是由于含氧官能基团的影响。

原子力显微镜利用针尖与样品之间的相互作用力获得原子级高分辨成像来对样品进行形貌探测,已成为纳米研究领域的重要工具。图 3 为 SiO₂ 基板上石墨烯微观形貌 AFM 图,图 3(a)为等离子体处理前的石墨烯形貌图,从图中清晰可见石墨烯的褶皱和少量的残留物(图中的白点)。这些褶皱的产生可能是因为铜箔本身的制作工艺导致条纹状的结构产生,生长的石墨烯复制了这些结构,也有可能是因为石墨烯的热膨胀系数与铜箔不同,在降温过程中热胀冷缩导致褶皱的产生,少量的白点可能是因为在转移过程中 PMMA 的残留,这些因素在实验中都不可能避免,所以尽量完善生长与转移工艺,使石墨烯表面达到最洁净程度。尽管有褶皱和少量残留,但是石墨烯的平均面粗糙度均方根(RMS)值仍然较小,只有 1.07 nm,说明转移的石墨烯质量较高。图 3(b)为经过等离子体 45 W 处理 10 s 后形貌图,褶皱仍然存在说明等离子体并不能去除在生长与转移过程导致的褶皱,石墨烯的平均面粗糙程度较处理前增加了 0.15 nm,等离子体处理过程中向石墨烯中掺入了含氧官能基团,增加了石墨烯表面的吸附特性,导致粗糙度有一定的增加。图 3(c)为等离子体处理的时间 20 s 后石墨烯表面的形貌,平均面粗糙度增加到 1.62 nm。

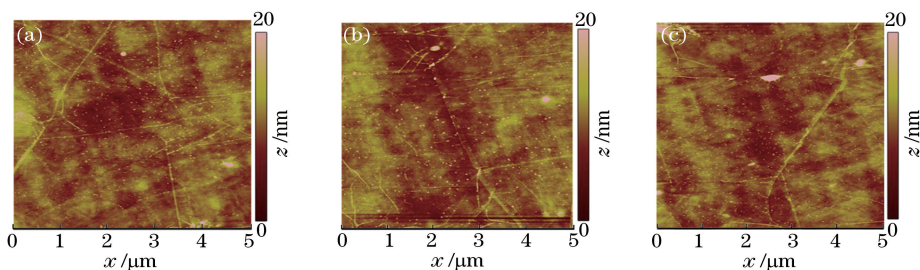


图 3 石墨烯表面 AFM 照片。(a)未处理的石墨烯;(b)等离子体处理 10 s 的石墨烯;(c)等离子体处理 20 s 的石墨烯
Fig. 3 AFM images of (a) pristine graphene, (b) 10 s plasma treated graphene and (c) 20 s plasma treated graphene

3.2 等离子体处理后石墨烯对于缓冲液 pH 值变化的电学响应

霍尔测试仪基于范德堡原理采用四探针法测量薄膜的载流子浓度、迁移率、方阻和霍尔系数等重要参数,这些参数有助于更好地了解石墨烯的电学性能。pH 值是衡量溶液中氢离子浓度的参数,是水溶液最重要的理化参数之一,凡是涉及水溶液的自然现象、化学变化及生产过程都与 pH 值有关,因此,pH 值在医学、化学、农业等领域有广泛的应用。研究了石墨烯的方阻、载流子浓度、迁移率随 pH 值的变化规律,图 4(a)~(c)分别是未经等离子体处理的石墨烯和经过等离子体处理不同时间的石墨烯制备的传感器方阻、载流子浓度、迁移率随 pH 值的变化,由于等离子体对石墨烯结构的影响,使得石墨烯的电学性能有一定的下降,但是处理之后的石墨烯对于 pH 值的变化更敏感。如图 5 所示,选取载流子浓度作为传感器性能的指标参数,未经过等离子体处理的传感器在 pH 值从 2 变化到 11 过程中,载流子浓度变化 299.4%,经过等离子体处理 20 s 后,载流子浓度变化 871.3%,以载流子浓度变化量作为考察指标,石墨烯传感器灵敏度较未处理之前提升了 291%。图 5 的插图给出了薄膜方阻随 pH 值的变化,若以薄膜方阻变化量作为考察指标,经过等离子体处理的石墨烯传感器灵敏度也提升了 130%。性能的提升得益于石墨烯亲水性的改善,原始的石墨烯是疏水的,等离子体处理使石墨烯吸附了一些含氧官能基团,含氧官能基团使石墨烯与待测溶液的界面阻抗减小^[24],增加石墨烯与被测离子的相互作用从而提高传感器的灵敏度。

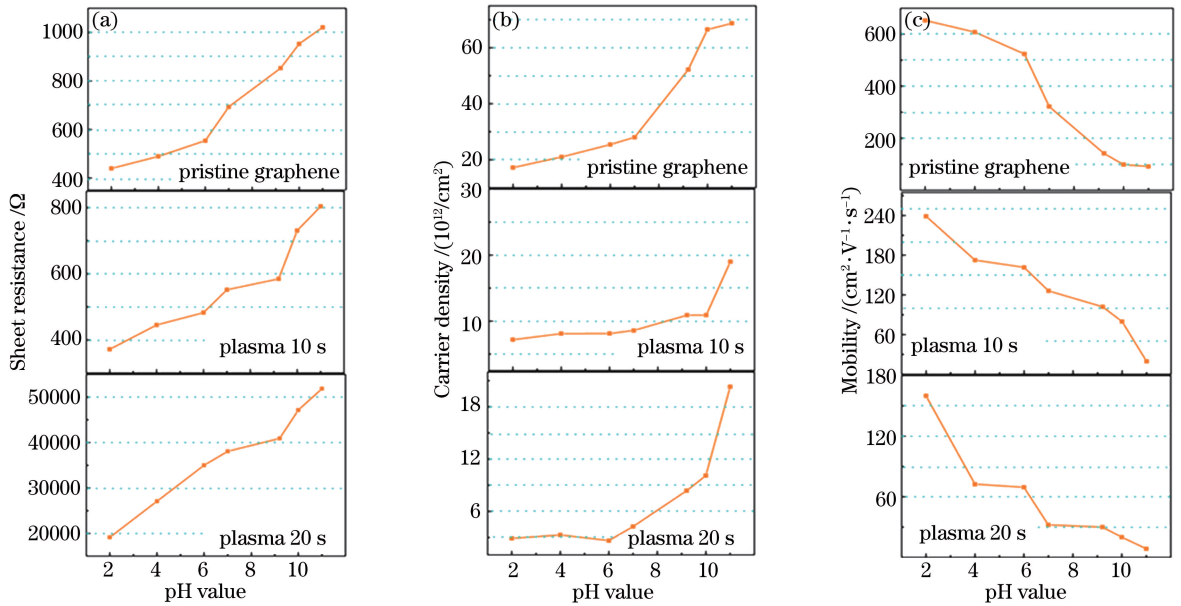


图 4 (a)薄膜方阻随 pH 值变化图;(b)载流子浓度随 pH 值变化图;(c)迁移率随 pH 值变化图

Fig. 4 (a) Sheet resistance of pH sensor versus the pH value; (b) carrier density versus the pH value; (c) mobility versus the pH value

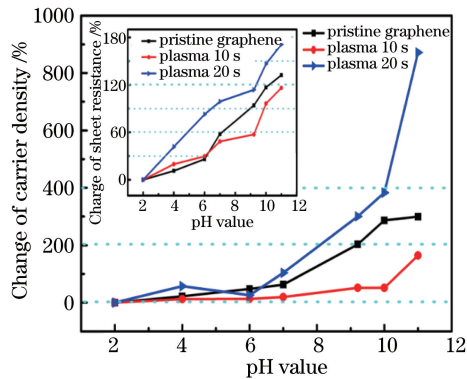


图 5 不同等离子体处理时间的石墨烯载流子浓度随 pH 值变化图(插图:薄膜方阻随 pH 值变化图)

Fig. 5 Carrier density change versus pH value for graphene before and after plasma treatment (inset: change of sheet resistance versus pH value)

4 结 论

通过空气环境下的等离子体处理,向石墨烯薄膜掺入含氧官能基团,从而使得石墨烯表面的亲水性增加。即使等离子体处理降低了石墨烯的电学性能,但含氧官能基团的引入减小了石墨烯与被测溶液接触面的接触阻抗,研究结果表明,以载流子浓度变化量作为考察指标,适当的等离子体处理石墨烯 pH 传感器的灵敏度提高了约 300%。研究指出了石墨烯的电学性能优异与否,并非作为传感性能的唯一指标,在液相环境中工作的石墨烯传感器,其界面阻抗大小对于器件性能具有主导下的影响。研究结果为石墨烯表面修饰与传感器的应用提供一定的理论指导。

参 考 文 献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [2] Chen H, Müller M B, Gilmore K J, *et al.* Mechanically strong, electrically conductive, and biocompatible graphene paper[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(18): 3557-3561.

- [3] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, *et al.* Fine structure constant defines visual transparency of graphene [J]. *Science*, 2008, 320(5881): 1308.
- [4] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, *et al.* Superior thermal conductivity of single-layer graphene [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(3): 902-907.
- [5] Wang X, Zhi L, Müllen K. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(1): 323-327.
- [6] Li X, Zhu Y, Cai W, *et al.* Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes [J]. *Nano Letters*, 2009, 9(12): 4359-4363.
- [7] Stoller M D, Park S, Zhu Y, *et al.* Graphene-based ultracapacitors [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(10): 3498-3502.
- [8] Dong X, Shi Y, Huang W, *et al.* Electrical detection of DNA hybridization with single-base specificity using transistors based on CVD-grown graphene sheets [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(14): 1649-1653.
- [9] Shao Y, Wang J, Wu H, *et al.* Graphene based electrochemical sensors and biosensors: a review [J]. *Electroanalysis*, 2010, 22(10): 1027-1036.
- [10] Chen T Y, Loan P T, Hsu C L, *et al.* Label-free detection of DNA hybridization using transistors based on CVD grown graphene [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2013, 41: 103-109.
- [11] Chen X, Zhang L, Chen S. Large area CVD growth of graphene [J]. *Synthetic Metals*, 2015, 210: 95-108.
- [12] Li X S, Cai W W, An J B, *et al.* Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils [J]. *Science*, 2009, 324(5932): 1312-1314.
- [13] Deokar G, Avila J, Razado-Colambo I, *et al.* Towards high quality CVD graphene growth and transfer [J]. *Carbon*, 2015, 89: 82-92.
- [14] Pizzocchero F, Jessen B S, Whelan P R, *et al.* Non-destructive electrochemical graphene transfer from reusable thin-film catalysts [J]. *Carbon*, 2015, 85: 397-405.
- [15] Lin Y C, Lin C Y, Chiu P W. Controllable graphene N-doping with ammonia plasma [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(13): 133110.
- [16] Nourbakhsh A, Cantoro M, Vosch T, *et al.* Bandgap opening in oxygen plasma-treated graphene [J]. *Nanotechnology*, 2010, 21(43): 435203.
- [17] Choi M S, Lee S H, Yoo W J. Plasma treatments to improve metal contacts in graphene field effect transistor [J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 110(7): 073305.
- [18] Ibrahim A, Akhtar S, Atieh M, *et al.* Effects of annealing on copper substrate surface morphology and graphene growth by chemical vapor deposition [J]. *Carbon*, 2015, 94: 369-377.
- [19] Li Z, Wang Y, Kozbial A, *et al.* Effect of airborne contaminants on the wettability of supported graphene and graphite [J]. *Nature Materials*, 2013, 12(10): 925-931.
- [20] Eckmann A, Felten A, Mishchenko A, *et al.* Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(8): 3925-3930.
- [21] Imenta M A, Dresselhaus G, Dresselhaus M S, *et al.* Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, 9(11): 1276-1291.
- [22] Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V, *et al.* Raman spectrum of graphene and graphene layers [J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97(18): 187401.
- [23] Poh H L, Šaněk F, Ambrosi A, *et al.* Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties [J]. *Nanoscale*, 2012, 4(11): 3515-3522.
- [24] Chen C H, Lin C T, Hsu W L, *et al.* A flexible hydrophilic-modified graphene microprobe for neural and cardiac recording [J]. *Nanomedicine*, 2013, 9(5): 600-604.