

石墨烯的湿化学法合成及其可饱和吸收特性

王 进¹ 李 宁¹ 刘春晓¹ 周 岩¹ 韦 玮^{1,2} 彭 波¹

(¹中国科学院西安光学精密机械研究所瞬态光学与光子技术国家重点实验室, 陕西 西安 710119)

²南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院, 江苏 南京 210003

摘要 采用湿化学法,以石墨粉为原料,脱氧胆酸钠为表面活性剂,水为溶剂,利用超声波分散技术制备石墨烯水溶液;利用台式匀胶机制得石墨烯薄膜,并通过紫外吸收光谱对石墨烯溶液和薄膜进行了表征。采用锁模光纤激光器对石墨烯的可饱和吸收特性进行了研究。结果表明,石墨烯溶液和薄膜均具有非线性可饱和吸收特性,且其可饱和吸收特性无波长选择特性。石墨烯成本远远低于作为锁模器件的半导体可饱和吸收镜 (SESAM),具有类可饱和吸收体无法比拟的优势。

关键词 材料;石墨烯;湿化学法;可饱和吸收;薄膜

中图分类号 O621.2 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201131.s100106

Synthesis and Saturable Absorption of Graphene with Wet-Chemistry Techniques

Wang Jin¹ Li Ning¹ Liu Chunxiao¹ Zhou Yan¹ Wei Wei^{1,2} Peng Bo¹

¹State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an, Shaanxi 710119, China
²Institute of Advanced Materials, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing, Jiangsu 210003, China

Abstract A graphene-water solution and graphene-polyvinyl alcohol composite are fabricated from graphite by wet-chemistry techniques. The research shows that both of graphene solutions and the composite have saturable absorption ability. The atomic layer graphene possesses wavelength-independent ultrafast saturable absorption, which can be realized mode-locking in a large-wide-range wavelength. The cost of the atomic layer graphene is far lower than that of semiconductor saturable absorber mirror (SESAM) as a mode-locker.

Key words materials; graphene; wet-chemistry techniques; saturable absorption; thin films

OCIS codes 140.7090; 160.3380; 310.6860

1 引 言

2004 年 Geim 等^[1]发现了单层二维结构石墨烯,引起了巨大的轰动。因为它推翻了“热力学涨落不允许二维晶体在有限温度下自由存在”的理论。按照该理论,自然界中不会存在二维平面的结构。随后的研究^[2]证实,石墨烯并非二维平面结构而是在平面上存在纳米尺度上的微小扭曲。石墨烯是一

层密集的、包裹在蜂巢晶体点阵上的碳原子二维结构,具有完美的结构、优良的电子传输能力,并且电子穿过石墨烯时没有阻力,所产生的热量也非常少。如果能够用石墨烯制造出光电子产品,则产品的运行速度可以得到显著地提高,从而推动光电子技术的飞跃发展。

因此,石墨烯独特的性质引起了科研工作者的

收稿日期: 2010-07-05; **收到修改稿日期**: 2010-10-21

基金项目: 国家自然科学基金(10876009,60977023)资助课题。

作者简介: 王 进(1980—),男,博士研究生,主要从事有机光学材料的制备与性能等方面的研究。

E-mail: wangjin@opt.ac.cn

导师简介: 彭 波(1962—),男,博士,研究员,主要从事光电子材料和器件等方面的研究。E-mail: bpeng@opt.ac.cn (通信联系人)

极大兴趣,主要集中在石墨烯的制备方法及其潜在的应用方面。石墨烯的制备方法可分为物理方法和化学方法。物理方法包括微机械力剥离法^[1]、印章切取转移印制法^[3]。但这些物理方法费时费力,难以制得单层石墨烯。化学方法包括化学合成法^[4~6]、外延生长法^[7~9]、化学气相沉积(CVD)法^[10]、氧化-分散-还原法^[11]等。但这些方法比较复杂,需要独特的化学技术和设备才能完成,不能大尺寸地制备石墨烯,最重要的是这些方法制得的石墨烯往往存在缺陷,并不是严格意义上的石墨烯。近几年发展起来的湿化学法可以容易地制备出大量的单层和多层石墨烯。湿化学法^[12~15]采用价格低廉的石墨粉作为原料,通过选用不同的表面活性剂,例如:N-甲基吡咯烷酮(NMP)、十二烷基苯磺酸钠(SDBC)、邻二氯苯(ODCB)和脱氧胆酸钠(SDC),即可在水溶液中制得单层或者多层的(以两层和三层为主)石墨烯。在湿化学法制备出石墨烯以前,一般采用复杂的CVD法,在硅衬底上制作纳米级厚度的石墨烯薄膜。本实验通过湿化学法,选用合适的聚合物作为客体,可以轻松地制备出从纳米到毫米厚度级别的石墨烯薄膜。

根据石墨烯的电子特性和泡利理论^[16],石墨烯具有与波长无关的超快可饱和吸收特性。2009年张晗等^[17,18]首次利用石墨烯-聚合物的混合物,制作出大能量孤子掺铒光纤激光器。2010年孙志培等^[15]也报道了利用石墨烯薄膜进行锁模的相关实验。本文根据湿化学法,以石墨粉作为原料,SDC为表面活性剂,水为溶剂,成功地制备了石墨烯水溶液,并对其水溶液的可饱和吸收特性进行了研究,结果显示,石墨烯水溶液具有非线性可饱和吸收特性,石墨烯有望在光纤激光器中作为新一代锁模器件得到应用。

2 实验部分

2.1 石墨烯的湿化学法制备

实验采用SDC作为表面活性剂,用超声分散技术制备出石墨烯水溶液。首先,在100 ml烧杯中加入120 mg石墨粉,90 mg脱氧胆酸钠和10 ml蒸馏水;然后将混合物溶液超声分散2 h,在5000 r/min的转速下室温离心分离1 h;取出上层清液,制得石墨烯水溶液,样品如图1所示。将下层的黑色沉淀取出,用蒸馏水小心洗涤沉淀2到3次以除去SDC,烘干,得出剩余的石墨粉为119 mg,这样计算出石

墨烯水溶液中,石墨烯的质量浓度为0.1 mg/ml。



图1 石墨烯水溶液

Fig.1 Graphene dispersion

2.2 石墨烯薄膜的制备

取上述方法制备的石墨烯水溶液4 ml,加入到362 mg聚乙烯醇和2 g蒸馏水中混合,在120 ℃下搅拌2 min;待完全混溶后冷却至室温,混合液呈淡灰白色粘稠液体。通过台式匀胶机,选用不同的转速和时间,便可制得从纳米级到毫米级厚度的石墨烯薄膜。最后将制得的石墨烯薄膜放入50 ℃的烘箱,干燥2 h。

实验中台式匀胶机的转速设置为1 kr/m,30 s后停止,薄膜的厚度为60 μm。

2.3 石墨烯水溶液和薄膜的可饱和吸收特性研究

实验利用传统被动锁模光纤激光器^[19~21],如图2所示。通过光纤跳线接头和法兰盘连接,在跳线接头之间涂上制备的石墨烯。其他结构部分均为传统被动锁模光纤环形激光器,所用隔离器为偏振无关隔离器,这样就避免了因非线性偏振旋转引起的锁模。

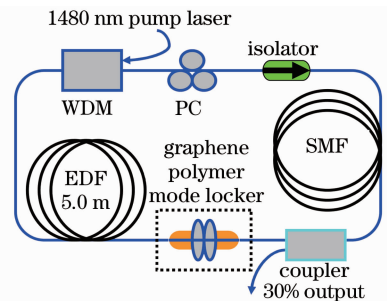


图2 锁模光纤激光器示意图

Fig.2 Graphene mode-locked fiber laser

实验所用掺铒光纤(EDF)长度为5 m,单模光纤(SMF)长度为12 m,使腔内色散处于传统负色散区。所用抽运源为1480 nm激光二极管抽运源,利用30:70的分束器进行分束输出,其结果分别用示波器和光谱仪进行观测。理论上在传统近零负色散区光纤环形激光器处于孤子运转状态。

3 结果与讨论

石墨烯水溶液的紫外-可见光吸收曲线如图 3 所示,其中 253 nm 处的吸收峰是石墨烯结构的特征吸收峰,从而证明水溶液中石墨烯的存在。282 nm 处的吸收峰是表面活性剂 SDC 的特征吸收峰。

石墨烯-PVA 薄膜的紫外-可见光吸收曲线如图 4 所示,253 nm 处的吸收峰同样说明了石墨烯的存在,295 nm 处为 PVA 的吸收峰。

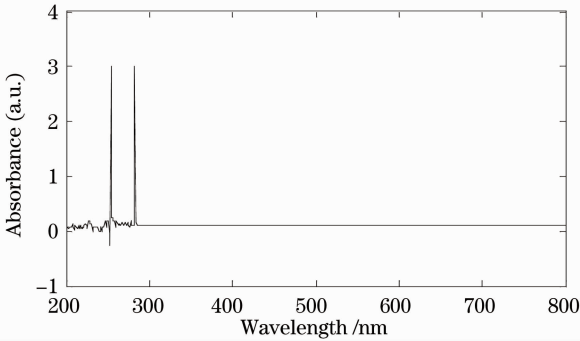


图 3 石墨烯水溶液紫外-可见光吸收曲线

Fig. 3 Absorption spectrum of graphene dispersion

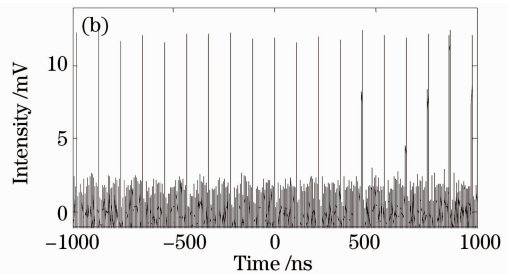
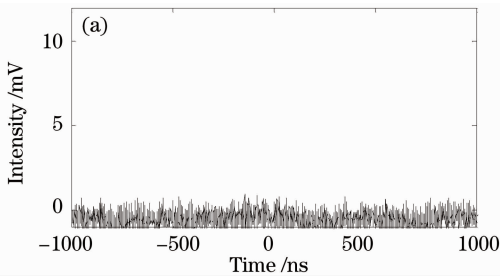


图 5 脉冲序列对比示意图

Fig. 5 Pulse train contrast

传统的被动锁模光纤激光器利用偏振控制器进行锁模,由于非线性偏振旋转(NPR)自身的缺陷无法形成高能量脉冲,而半导体可饱和吸收镜(SESAM)难于大批量商品化制造因而普及使用还有一定距离^[22~24]。用湿化学方法制备的石墨烯成本低,效率高,可饱和吸收没有波长选择性,因而是新一代锁模器件的首选。

4 结 论

利用湿化学法成功的制备出石墨烯溶液和厚度从纳米到毫米级的薄膜,并研究了石墨烯溶液和薄膜的可饱和吸收特性,结果说明湿化学法是制备石墨烯溶液及薄膜的良好方法。石墨烯具有非线性可饱和吸收特性,其可饱和吸收特性无波长选择性,

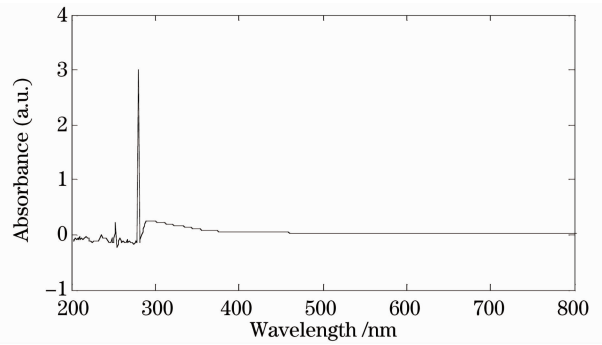


图 4 石墨烯-PVA 薄膜紫外-可见光吸收曲线

Fig. 4 Absorption spectrum of graphene-PVA film

石墨烯水溶液的可饱和吸收现象如图 5 所示。可以看到,未加入石墨烯水溶液之前,示波器如图 5(a) 无脉冲系列,加入石墨烯溶液后,出现图 5(b) 的脉冲系列。在光纤激光器中,均可观测到石墨烯水溶液和薄膜的可饱和吸收现象。研究同时发现:在石墨烯浓度较大的水溶液中,通过较低的激光能量可以观测到石墨烯的可饱和吸收现象;在浓度较小的水溶液中,增加激光能量,也可以观测到同样的现象。实验结果说明了石墨烯溶液具有可饱和吸收特性。

能够在很宽的波长区域内实现激光锁模,且成本远远低于作为锁模器件的 SESAM,具有类可饱和吸收体无法比拟的优势。

参 考 文 献

- Novoselov K. S., Geim A. K., Firsov A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, **306**(5696): 666~669
- Meyer J. C., Geim A. K., Novoselov K. S. *et al.*. The structure of suspended graphene sheets [J]. *Nature*, 2007, **46**(7131): 60~63
- Liang X. G., Fu Z. L., Chou S. Y. *et al.*. Sub-20-nm alignment in nanoimprint lithography using moiré fringe [J]. *Nano. Lett.*, 2007, **7**(12): 3840~3844
- Clar E., Ironside C. T., Zander M. *et al.*. The electronic interaction between benzenoid rings in condensed aromatic hydrocarbons. 1:12-2:3-4:5-6:7-8:9-10:11-hexabenzocoronene, 1:2-3:4-5:6-10:11-tetrabenzanthanthrene, and 4:5-6:7-11:12-13:14-tetrabenzoperopyrene [J]. *J. Chem. Soc.*, 1959.

- 5 Simpson C. D., Brand J. D., Müllen K. *et al.*. Synthesis of a giant 222 carbon graphite sheet[J]. *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**(6): 1424~1429
- 6 Choucair M., Thordarson P., Stride J. A. *et al.*. Gram-scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication[J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2009, **4**(1): 30~33
- 7 Rutter G. M., Crain J. N., Strosio J. A. *et al.*. Scattering and interference in epitaxial graphene[J]. *Science*, 2007, **317**(5835): 219~222
- 8 Berger C., Song Z. M., de Heer W. A. *et al.*. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene[J]. *Science*, 2006, **312**(5777): 1191~1196
- 9 Ohta T., Bostwick A., Rotenberg E. *et al.*. Controlling the electronic structure of bilayer graphene[J]. *Science*, 2006, **313**(5789): 951~954
- 10 Nagashima A., Nuka K., Otani S. *et al.*. Electronic states of monolayer graphite formed on TiC(111) surface[J]. *Surf. Sci.*, 1993, **291**(1-2): 93~98
- 11 Hummer W. S., Offeman R. E.. Preparation of graphitic oxide [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**(6): 1339
- 12 Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M. *et al.*. High yield production of graphene by liquid phase exfoliation of graphite[J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2008, **3**(9): 563~568
- 13 Lotya M., Hernandez Y., King P. J. *et al.*. Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**(10): 3611~3620
- 14 Christopher E. Hamilton, Jay R. Lomeda, Zhongzong Sun *et al.*. High-yield organic dispersions of unfunctionalized graphene [J]. *Nano Lett.*, 2009, **9**(10): 3460~3462
- 15 Sun Z., Hasan T., Ferrari A. C. *et al.*. Graphene mode-locked ultrafast laser[J]. *Nano Lett.*, 2010, **4**(2): 803~810
- 16 Geim A. K., Novoselov K. S.. The rise of graphene[J]. *Nat. Mater.*, 2007, **6**(3): 183~191
- 17 Bao Q., Zhang H., Loh K. *et al.*. Graphene-Polymer nanofiber membrane for ultrafast photonics [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**(5): 782~791
- 18 Zhang H., Bao Q., Loh K. *et al.*. Large energy soliton erbium-doped fiber laser with a graphene-polymer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**(14): 141103
- 19 Gu Qingyuan, Hou Jing, Cheng Xiangai *et al.*. All-Fiber passive mode-locked laser realized by semiconductor saturable absorber mirror[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(5): 655~659
谷庆元, 侯静, 程湘爱等. 利用半导体可饱和吸收镜实现的全光纤被动锁模激光器[J]. *中国激光*, 2008, **35**(5): 655~659
- 20 Lei Bing, Feng Ying, Wei Lian *et al.*. Characteristics of fiber loop applied to phase locking array of fiber lasers[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(9): 2479~2485
雷兵, 冯莹, 魏立安等. 用于光纤激光器阵列锁相的光纤环特性研究[J]. *光学学报*, 2009, **29**(9): 2479~2485
- 21 Chen Meng, Zhang Bingyuan, Li Gang *et al.*. Study on SESAM passively-mode-locked Nd:YAG laser[J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(6): 646~648
陈檬, 张丙元, 李港等. 半导体可饱和吸收镜被动锁模 Nd:YAG 激光器的研究[J]. *中国激光*, 2004, **31**(6): 646~648
- 22 Li X., Liu X., Zhao W. *et al.*. Long cavity passively mode-locked fiber ring laser with high-energy rectangular-shape pulses in anomalous dispersion regime[J]. *Opt. Lett.*, 2010, **35**(19): 3249~3251
- 23 Cai Zhiqiang, Wen Wuqi, Yao Jianquan *et al.*. Continuous-wave passively mode-locked diode end-pumped Nd:YVO₄ laser with a semiconductor saturable absorber mirror[J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(6): 734~738
蔡志强, 温午麒, 姚建铨等. 半导体可饱和吸收镜连续被动锁模端面抽运 Nd:YVO₄ 激光器[J]. *中国激光*, 2005, **32**(6): 734~738
- 24 Zhang Zhiqin, Ding Lei, Xing Junbo *et al.*. Experimental research of tunable s-band erbium-doped fiber laser [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(7): 1885~1887
张志芹, 丁镭, 邢俊波等. S波段可调谐掺铒光纤激光器的实验研究[J]. *光学学报*, 2009, **29**(7): 1885~1887