

doi:10.3788/gzxb20174612.1216002

还原石墨烯光学波段复折射率及消光性能研究

马德跃¹, 李晓霞^{1,2}, 郭宇翔^{1,2}, 曾宇润¹

(1 脉冲功率激光技术国家重点实验室, 合肥 230037)

(2 安徽省红外与等离子体重点实验室, 合肥 230037)

摘 要:在对氧化和还原石墨烯近紫外到近红外波段反射率谱测量的基础上,利用 Kramers-Kronig 关系计算其复折射率,并反推反射率与光谱分析确定误差水平;运用 T 矩阵法计算其在该波段的吸收和消光效率因子,分析其消光和吸收性能.结果表明,反推反射率值与实测值误差在 10^{-6} 量级,且其吸收谱线特征与复折射率虚部吻合;还原石墨烯的可见光-近红外消光和吸收较强,但紫外消光和吸收较弱;氧化石墨烯在紫外-可见光波段的消光和吸收较强,但在近红外波段迅速减弱.因此,该计算方法在两种材料上适用,且氧化和还原石墨烯均可用作宽波段的光吸收或消光材料,但还原石墨烯近紫外波段以及氧化石墨烯近红外波段的性能有待改善.

关键词:石墨烯;复折射率;消光效率因子;反射率;K-K 关系

中图分类号:O613.71

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2017)12-1216002-5

Complex Refractive Index and Extinction Performance of Reduced Graphene Oxide in Optical Bands

MA De-yue¹, LI Xiao-xia^{1,2}, GUO Yu-xiang^{1,2}, ZENG Yu-run¹

(1 State Key Laboratory of Pulsed Power Laser Technology, Hefei 230037, China)

(2 Key Laboratory of Infrared and Low Temperature Plasma of Anhui Province, Hefei 230037, China)

Abstract: The spectral reflectance of reduced graphene oxide and graphene oxide from near UV to near infrared was tested, and its complex refractive index was calculated by Kramers-Kronig relation. Then the relative errors were analyzed by inversely deducing reflectance and spectral analysis. Finally, absorption and extinction efficiency were calculated by T-matrix method in order to analyzing its extinction and absorption properties. The results show that the error between inversely deduced reflectance and the measured one are at 10^{-6} , and its spectral absorption characteristics are coincided with the image part of complex refractive index. The absorption and extinction ability of reduced graphene oxide is strong in visible and NIR, but weak in UV. The absorption and extinction ability of graphene oxide is strong in UV and visible, but weaker rapidly in NIR. Therefore, reduced graphene oxide and graphene oxide both can be used as wide-band photoelectric absorption or extinction material, but the performance of reduced graphene oxide in near UV and graphene oxide in NIR need to be improved.

Key words: Graphene; The complex refractive; Extinction efficiency; The refractive index; K-K relation

OCIS Codes: 160.4236; 120.4530; 170.6480

0 引言

石墨烯是由 sp^2 杂化碳原子类苯环单元无限扩展形成的二维晶体材料,单层石墨烯在可见光到近红外

基金项目:国家自然科学基金青年项目(No.61405248)资助

第一作者:马德跃(1990—),男,博士研究生,主要研究方向为光电功能材料.Email:madeyuexs@163.com

导师:李晓霞(1969—),女,教授,博士,主要研究方向为光电功能材料.Email:lxxhong@163.com

收稿日期:2017-07-21;录用日期:2017-08-29

<http://www.photon.ac.cn>

波段的吸收率仅为 2.3%，常温下其电子迁移率超过 $1.5 \times 10^4 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ，而电阻率仅约 $10^{-6} \Omega\cdot\text{cm}$ ，其高达 $2.6 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面积使其对周围的气体环境具有较好的气体敏感性^[1]，因此，其在光电器件、传感器件、透明导电材料、复合材料、催化材料和电磁屏蔽及吸波材料等领域具有广阔的应用前景^[2-5]。石墨烯作为光电器件、传感器、透明电极材料及消光材料应用时，其在紫外、可见光和近红外波段的复折射率决定其性能。石墨烯的主要制备方法为化学气相沉积法和氧化还原法等，氧化还原法所制备的产物为还原石墨烯 (Reduced Graphene Oxide, RGO)，其过程产物为氧化石墨烯 (Graphene Oxide, GO)^[6-7]。目前，对 RGO 和 GO 在该波段复折射率和消光性能的研究主要是利用理想状态下的理论计算，如利用 Kubo 公式、第一性原理等，与实际值误差较大^[8-9]；椭圆仪通过测量材料与电磁波作用的相关参数可以计算其复折射率^[9]，但该仪器相对与光谱反射率测试仪器而言，价格和维护要求较高，测量速度相对较慢。

Kramers-Kronig (K-K) 关系主要用于研究复折射率实部与虚部的积分关系，其优点是可以利用有限波段的光谱反射率计算材料的复折射率^[10]。本文利用实测的材料光谱反射率，结合 K-K 关系计算 RGO 和 GO 的复折射率，并研究其在紫外、可见光和近红外波段的消光和吸收性能，为改善其应用性能打下基础。

1 基本原理

材料表面反射率的菲涅耳公式为

$$r = \frac{n - ik - 1}{n - ik + 1} = |r| \exp(i\theta) \quad (1)$$

其中， n 、 k 分别为材料复折射率的实部和虚部， θ 代表频率的相移， r 为材料表面振幅反射率。

利用 Kramers-Kronig 关系得^[11]

$$\theta(\omega) = \frac{\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln R(\omega') - \ln R(\omega)}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (2)$$

其中， $R(\omega)$ 为角频率 ω 处的能量反射率且 $R(\omega) = |r(\omega)|^2$ ， $\theta(\omega)$ 代表角频率 ω 的相移。

对式(1)两端求对数得

$$\ln r(\omega) = \ln \frac{n - ik - 1}{n - ik + 1} = \ln |r(\omega)| + i\theta(\omega) \quad (3)$$

由于式(2)需要得到全波段反射率谱，通常对测试波段外的反射率采用指数或常数外推。

结合式(2)和式(3)可得到复折射率实部和虚部分别为

$$n(\omega) = \frac{1 - R(\omega)}{1 + R(\omega) - 2\sqrt{R(\omega)} \cos[\theta(\omega)]} \quad (4)$$

$$k(\omega) = \frac{2\sqrt{R(\omega)} \sin[\theta(\omega)]}{1 + R(\omega) - 2\sqrt{R(\omega)} \cos[\theta(\omega)]} \quad (5)$$

运用式(4)和(5)可以根据光谱反射率对微粗糙材料的复折射率进行计算。

2 实验方法

2.1 样品制备

首先，采用改进 Hummer 法制备 GO，GO 经水合肼水热还原，去离子水和乙醇清洗、离心，最后 70 °C 真空干燥得到 RGO。分别称取 2 g RGO 和 GO，采用 24B 型粉末压片机压片，压强设定为 15 MPa，所制备样品直径 19 mm，厚度 3 mm，分别压制五个样品，模具材质为经过抛光的不锈钢，所制备的样品符合微粗糙表面的标准。由于样品是随机取向压片，因此可以认为其为各向均匀的。样品较厚，可以认为下表面无透射和反射。

2.2 测试方法

使用日本 Hitach 公司 U-4100 型分光光度计测试样品在紫外、可见光和近红外波段的反射率谱，采用硫酸钡标准反射板，积分球直径为 60 mm，测试波段为 240~2 600 nm，分别对五个样品进行测试，取五次测试结果的平均值；透射电镜 (Transmission Electron Microscope, TEM) 分析采用日本 JEOL 公司 JEM-1200EX 透射电镜。

3 结果与分析

3.1 实验结果

RGO 微观形貌 TEM 测试结果如图 1 所示,紫外、可见光和近红外反射率谱测试结果如图 2 所示.

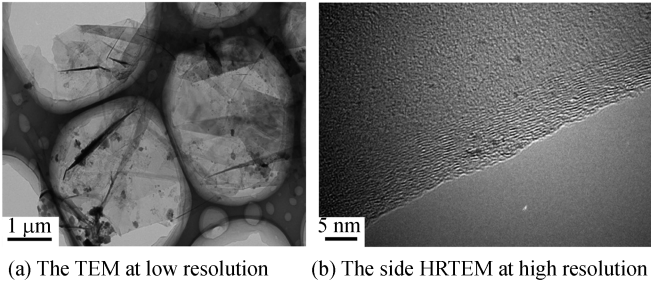


图 1 还原石墨烯的 TEM 图
Fig.1 The TEM of RGO

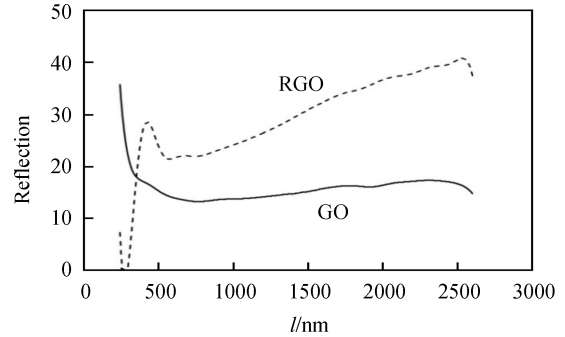


图 2 RGO 和 GO 在近紫外、可见光和近红外波段的反射率谱

Fig.2 The refractive index of RGO and GO in near UV, visible and NIR

图 1 中(a)为低分辨率下 RGO 的 TEM 图,从图中可以看出 RGO 呈现薄片状,片层尺寸极小,片层边缘及内部存在褶皱,从热力学角度,褶皱的存在主要是为了降低石墨烯材料的表面能来维持其自身的稳定性^[12]; (b)为高分辨率下 RGO 的侧面高清透射电镜图,从图中可以观察到所制备的 RGO 层数为 7 层左右.

3.2 计算与分析

由图 2 中的反射率谱和 K-K 关系,要计算 RGO 和 GO 的复折射率,需得到其在全频段上的反射率谱,研究表明采用常数外推法可以得到测试波段以外的反射率谱^[11],其中,0~240 nm 波段内的反射率为 $R(240 \text{ nm})$,2 600 nm 以上波段内的反射率为 $R(2 600 \text{ nm})$,计算结果如图 3 所示.

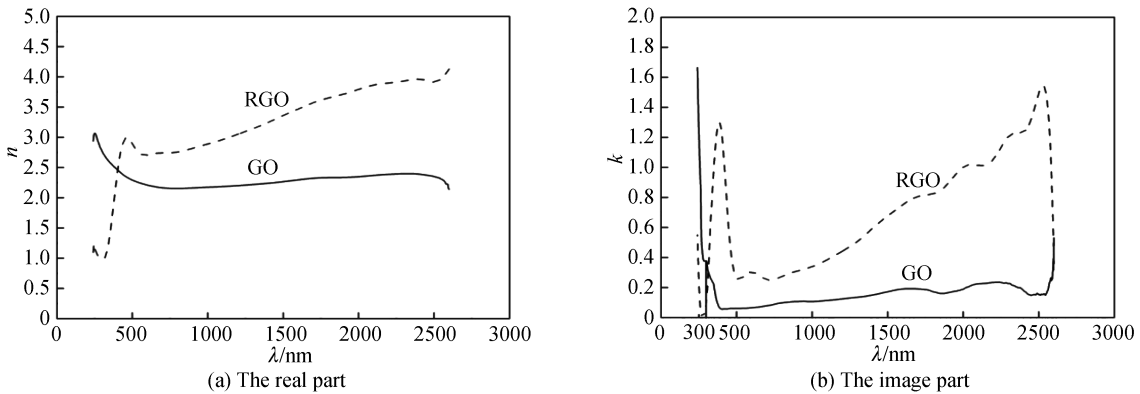


图 3 RGO 和 GO 的复折射率

Fig.3 The complex refractive index of RGO and GO

由图 3(a)、(b)可知,RGO 在近紫外波段的复折射率实部在 1 左右,虚部在 0.56 到 0.01 范围内;在可见光波段,其复折射率实部迅速增大到 3.1,而后迅速减小到 2.7,虚部从 0.29 迅速增大到 1.3 而后减小到 0.2;在近红外波段,其复折射率实部从 2.7 增大到 4.2,虚部从 0.2 增大到 1.58,但在 2 500~2 600 nm 范围内急剧下降到 0.36.在近紫外波段,GO 的复折射率实部和虚部急剧减小,实部从 3.16 减小到 2.3,虚部从 1.7 减小到 0.02,但其虚部在 300 nm 附近有一个较小的峰值;在可见光和近红外波段,其复折射率实部和虚部缓慢增大,实部基本稳定在 2.3,但其虚部在 2 300~2 500 nm 范围内从 0.24 减小到 0.15,而后在 2 500~2 600 nm 范围内从 0.15 增大到 0.43.复折射率虚部大小代表材料的吸收性能强弱,整体上看,RGO 在紫外波段的吸收弱于 GO,而在可见光和近红外波段强于 GO.

利用所计算的复折射率、式(1)和 $R(\omega) = |r(\omega)|^2$ 的关系式反推样品表面反射率,并计算其余实测反

射率的相对误差,从而验证所计算复折射率的准确性.计算结果如图4.

从图4中可知,利用复折射率计算的表面反射率与实测值误差在 10^{-6} 量级,因此所计算的RGO和GO复折射率准确率很高.从光谱分析角度出发,材料的近紫外、可见光吸收来自价电子能级跃迁,研究对象大多是具有共轭双键结构的分子,而近红外吸收来自于分子的振转能级跃迁. $O=C-C=C$ 共轭结构是产生紫外吸收的关键基团, $-C=C-$ 在240 nm附近形成吸收峰, $-C=O$ 会在300 nm附近形成较弱的吸收峰. $-CH$ 、 $-OH$ 是产生近红外吸收的主要基团, $-OH$ 在2600 nm附近有特征吸收^[13-15].GO含有大量的 $-COOH$ 、 $-C=O$ 、 $-OH$ 等官能团,RGO是GO经还原后的产物^[14].RGO和GO均含有大量 $-C=C-$,因此复折射率虚部在240 nm处形成峰值,但由于共轭结构被破坏,RGO在240 nm处的吸收弱于GO;GO在300 nm附近有较小的峰值,而还原后RGO上的 $-C=O$ 、 $-OH$ 基团大量减小,因此在300 nm处的吸收弱于GO,但在2600 nm处的吸收强于GO;RGO悬浊液呈黑色,而GO悬浊液则呈棕色,因此RGO在可见光波段的吸收强于GO.根据原子团簇吸收理论,当碳原子形成微米或纳米级别的团簇时 π 电子受边界约束,电子能谱表现出分裂能级特性,能级跃迁产生电磁波吸收且吸收强度较大,原子团簇尺寸和吸收峰值波长 λ_a 的关系可用式(6)表示^[16]:

$$\lambda_a = L \cdot \sqrt[3]{N} \cdot 1.674 \cdot 10^3 \quad (6)$$

式中, L 为团簇的尺寸, N 为团簇中 π 电子的个数, N 的计算方法在文献[15]中已给出.RGO与GO均可看作厚度在几个纳米的碳原子团簇,该尺寸条件下其吸收峰值在近红外波段内.官能团的吸收主要体现在紫外和红外波段,与GO相比,RGO表面官能团较少, π 电子的个数多,产生能级跃迁的概率更高,因此,RGO在可见光到近红外波段的吸收强于GO.由此可见,利用K-K关系计算的复折射率较好的体现了RGO和GO对近紫外、可见光和近红外光的吸收,具有较高的参考价值.

设定RGO和GO鳞片为直径 $2 \mu m$,高5 nm的圆片,运用所计算的复折射率数据和T矩阵法计算RGO和GO在240~2600 nm波段内的消光和吸收效率因子,以研究RGO和GO的衰减和吸收性能,计算结果如图5.

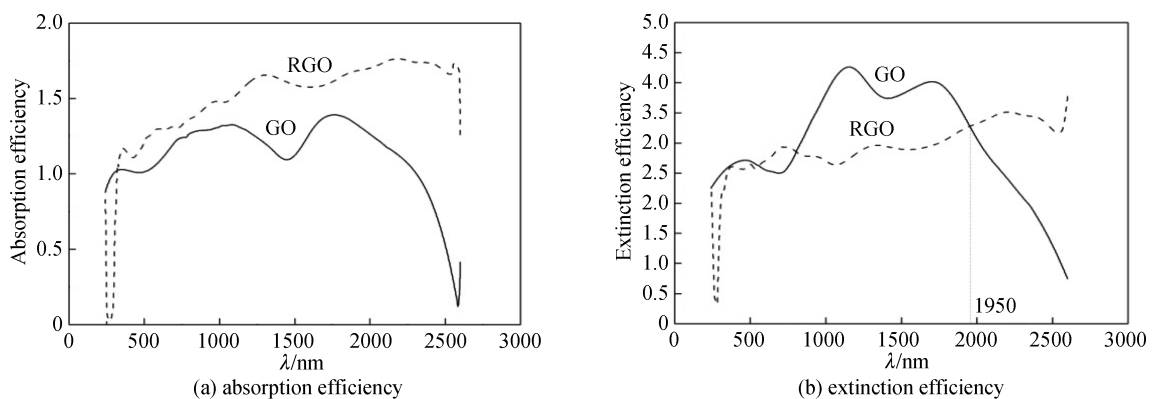


图5 RGO和GO在近紫外、可见光和近红外波段的吸收效率因子和消光效率因子
Fig.5 The absorption and extinction efficiency of RGO and GO in UV to NIR

由图5(a)、(b)可知,RGO在可见光—近红外波段的吸收性能强于GO,RGO的吸收效率因子在1.1到1.7内,消光效率因子范围为2.26到3.6;GO的吸收效率因子在0.85到1.41范围内,但在1950 nm到2600 nm内急剧减小到0.04,消光效率因子在0.21到4.45内;而RGO的消光性能在380~1950 nm波段内几乎都弱于GO,说明GO在该波段内的散射性能较强;在近紫外波段,RGO的消光和吸收较弱,明显弱于GO.因此,RGO和GO均可用作宽波段的光电吸收或消光材料,但RGO在近紫外波段的吸收和消光性能较弱,而GO在近红外波段长波方向的性能有待提高.

4 结论

通过对 RGO 和 GO 近紫外、可见光和近红外波段反射率谱的测量,利用 K-K 关系计算其复折射率,通过反推表面反射率与实测值、两种材料中官能团和原子团簇的吸收谱线与复折射率虚部的对比分析,确定 RGO 和 GO 在 240、300、2 600 nm 处的吸收谱线特征与复折射率虚部吻合,且反推反射率的误差很小,证明该计算方法在两种材料上适用;运用 T 矩阵方法计算其在该波段的吸收和消光效率因子,在可见光-近红外波段,RGO 的吸收效率因子在 1.1 到 1.7 内,消光效率因子范围为 2.26 到 3.6,GO 的吸收效率因子在 0.85 到 1.41 范围内,但在 1 950 nm 到 2 600 nm 内急剧减小到 0.04 m^{-1} ,消光效率因子在 0.21 到 4.45 内,而在近紫外波段,RGO 的消光和吸收较弱,明显弱于 GO,因此,RGO 和 GO 均可用作宽波段的光电吸收或消光材料,但 RGO 在近紫外波段的吸收和消光性能较弱,而 GO 在近红外波段长波方向的性能有待提高.所得数据和所用方法可为 RGO 和 GO 在近紫外、可见光和近红外波段的相关应用提供参考.

参考文献

- [1] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The rise of graphene[J]. *Nature Materials*, 2007, **6**(3): 183-191.
- [2] YANG Wen-bin, ZHANG Li, LIU Jing-wei, *et al.* Progress in research on preparation and application of graphene composites[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2015, **43**(3): 91-97.
杨文彬,张丽,刘菁伟,等. 石墨烯复合材料的制备及应用研究进展[J]. 材料工程,2015,**43**(3):91-97.
- [3] HAN Shuang-shuang, LIU L-yue, SHAN Yong-kui, *et al.* Research of graphene/antireflection nanostructure composite transparent conducting films[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32**(2): 197-202.
韩霜霜,刘莉月,单永奎,等. 石墨烯/纳米减反结构复合透明导电薄膜的研究[J]. 无机材料学报,2017,**32**(2):197-202.
- [4] SAGADEVAN S, PAL K, KOTEE SWARI P, *et al.* Synthesis and characterization of TiO_2 /graphene oxide nanocomposite[J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2017, **28**(11): 7892-7898.
- [5] XU Chang-yi. Graphene applied to GzN based materials[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2016, **37**(7): 778-785
徐昌一. 石墨烯应用于 GaN 基材料的研究进展[J]. 发光学报,2016,**37**(7):778-785
- [6] LI Hao, FU Zhi-bing, WANG Hong-bin, *et al.* Preparations of bi-layer and multi-layer graphene on copper substrates by atmospheric pressure chemical vapor deposition and their mechanisms[J]. *Acta Physica Sinica*, 2017, **66**(5): 301-306.
李浩,付志兵,王红斌,等. 铜基底上双层至多层石墨烯常压化学气相沉积法制备与机理探讨[J]. 物理学报,2017,**66**(5): 301-306.
- [7] ZHAO Ya-nan. The preparation of graphene/metal oxide composites and its application in supercapacitors[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2016.
赵亚楠. 石墨烯/金属氧化物复合电极材料的制备及其在超级电容器中的应用[D]. 成都:中国电子科技大学,2016.
- [8] SCHÖCHE S, HONG N, KHORASANINEJAD M, *et al.* Optical properties of graphene oxide and reduced graphene oxide determined by spectroscopic ellipsometry[J]. *Applied Surface Science*, 2017, **421**(B): 778-782.
- [9] YANG Cui-hong, XU Wen, LI Qing-fang. Magneto-optical conductivity induce by electron-impurity and electron-phonon interaction in graphene[J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, **32**(1): 260-264.
杨翠红,徐文,李庆芳. 电子-杂质和电子-声子相互作用对石墨烯磁光导的影响[J]. 光学学报,2012,**32**(1):260-264.
- [9] ZHOU Quan. Ellipsometric measurement of some commonly used optical materials (films) [D]. Changsha: National University of Defense Science and Technology, 2007.
周全. 某些常用光学材料(薄膜)的椭圆偏振测量[D]. 长沙:国防科学技术大学,2007.
- [10] CHEN Jin-jin. The applications of kramers-kronig relations in the optics[D]. Tianjin: Nankai University, 2011.
陈金鑫. Kramers-Kronig 关系在光学中的应用[D]. 天津:南开大学,2011.
- [11] QIN Ye-hong, TANG Chao, ZHANG Chun-xiao, *et al.* Molecular dynamics study of ripples in graphene monolayer on silicon surface[J]. *Acta Physica Sinica*, 2015, **64**(1): 263-269.
覃业宏,唐超,张春小,等. 硅晶体表面石墨烯褶皱形貌的分子动力学模拟研究[J]. 物理学报,2015,**64**(1):263-269.
- [12] SHAN Yun, ZHANG Hong-lin, ZHANG Feng. Photoluminescence of graphene oxide and hydrothermally reduced graphene oxide[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2015, **32**(7): 837-842.
单云,张红琳,张凤. 氧化石墨烯水热还原前后的发光光谱[J]. 应用化学,2015,**32**(7):837-842.
- [13] LU Wan-zhen. Modern near infrared spectroscopy analytical technology[M]. 2nd ed. Beijing: China Petrochemical Press, 2007.
陆婉珍. 现代近红外光谱分析技术[M]. 2 版. 北京:中国石化出版社,2007.
- [14] BINDU S T K, NAIR A B, ABRAHAM B T, *et al.* Microwave exfoliated reduced graphene oxide epoxy nanocomposites for high performance applications[J]. *Polymer*, 2014, **55**(16): 3614-3627
- [15] DANG Chun, JIA Fu-rong, GAO Ben-ling, *et al.* Effects of catalyst on structures and photoluminescence properties of grapheme-like nanoflakes[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, **36**(1): 57-62.
党纯,贾芙蓉,高本领,等. 催化剂对类石墨烯纳米片结构和发光性能的影响[J]. 发光学报,2015,**36**(1):57-62.
- [16] GOU Qing-quan. Electronic energy levels and absorption spectra of metal clusters and carbon clusters[J]. *Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics*, 1994, **11**(4):337-347.
苟清泉. 金属原子团簇与碳原子团簇的电子能谱与吸收光谱[J]. 原子与分子物理学报,1994,**11**(4):337-347.