

doi:10.3788/gzxb20184704.0431003

不同波长的激光还原氧化石墨烯的规律

谢磊,雷小华,谭小刚,刘显明,邓益俊,陈伟民

(重庆大学 光电工程学院 光电技术及系统教育部重点实验室,重庆 400044)

摘 要:采用可见光波段的 488 nm、518 nm 和 637 nm 激光对氧化石墨烯薄膜样品进行光照还原实验,并实时测量还原氧化石墨烯的透过率和电阻率,通过其变化规律表征不同波长的激光对氧化石墨烯还原程度的影响.结果表明:氧化石墨烯的透过率和电阻率在不同波长激光照射下呈现不同的变化规律.采用 488 nm 激光照射时,在激光功率密度很小的条件下,氧化石墨烯即可发生还原反应,还原过程符合光化学还原规律;采用 518 nm 与 637 nm 激光照射时,只有当激光功率密度大于某一阈值时,氧化石墨烯才发生还原反应;激光波长越长,功率阈值越高;还原过程符合光热还原规律.该研究结果可为光还原石墨烯薄膜的图案化工艺改进提供参考和依据.

关键词:氧化石墨烯;可见光波段;光化学还原;光热还原;功率密度阈值

中图分类号: TN29;TB383

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2018)04-0431003-6

Reduction of Graphene Oxide by Laser with Different Wavelengths

XIE Lei, LEI Xiao-hua, TAN Xiao-gang, LIU Xian-ming, DENG Yi-jun, CHEN Wei-min

(Key Laboratory of Optoelectronic Technology & Systems Ministry of Education, College of Opto-electronic Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: The 488 nm, 518 nm and 637 nm lasers in visible wavelength band were used to carry out the light reduction experiment on the graphene oxide samples. Meanwhile the transmittance and resistance of reduced graphene oxide were measured in real time to investigate effect of laser with different wavelengths on reduction of graphene oxide. The results show that the transmittance and resistivity of reduced graphene oxide appear different variation under different wavelengths laser irradiation. When 488 nm laser is used, the sample can be reduced though under the condition of low power density, and the reduction process is in accordance with the photochemical reaction. When using 518 nm and 637 nm laser, only when the laser power density is greater than a certain threshold, can the graphene oxide be reduced; longer the laser wavelength, higher the power threshold; and the reduction process conforms to photothermal reaction. The results can pave a way for the improvement of the patterning process of graphene film.

Key words: Graphene oxide; Visible spectrum; Photochemical reduction; Photothermal reduction; Power density threshold

OCIS Codes: 310.6860; 160.4236; 140.3450; 350.5130; 350.5340

0 引言

石墨烯作为一种新型纳米材料^[1],在电^[2]、光^[3-5]、机^[6-7]、磁、热^[2]等方面均表现出独特的优势,受到研究者的青睐,成为近年来的研究热点.在半导体器件制备^[8]、光电转化、储能电池^[9]以及电化学传感器等^[10]诸多方面具有广泛应用.由于石墨烯是单层碳原子六元环结构,性质十分稳定^[11],通过机械剥离、金属表面化学气相沉积(Cheical Vapor Deposition, CVD)和 SiC 衬底外延生长等方法直接制备的石墨烯薄膜往往具有

基金项目:国家自然科学基金(No.61405019)和重庆市基础与前沿研究计划项目(No.cstc2014jcyjA50023)资助

第一作者:谢磊(1993—),男,硕士研究生,主要研究方向为半导体光电功能材料 Email: xielei@cqu.edu.cn

导师(通讯作者):雷小华(1980—),女,副教授,博士,主要研究方向为光电检测技术 Email: xhlei@cqu.edu.cn

收稿日期:2017-10-16; **录用日期:**2018-01-02

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

化学惰性,很难实现能带可调、性质可控.然而将石墨先氧化成氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO),再通过还原的方法制备得到石墨烯,则可打破其化学惰性^[12-13].还原氧化石墨烯制备石墨烯的方法主要有热还原^[14]、化学还原^[15]和光还原等^[16-18].其中,激光还原具有安全稳定、易于调控和可直接实现图案化等优点,是石墨烯器件制作的重要方法,具有广泛的应用前景.如果能对激光还原氧化石墨烯的过程进行深入分析,对不同波长激光还原氧化石墨烯规律进行研究,可为改进石墨烯图案化工艺提供参考和依据.

目前,国内外研究者主要采用单一波长的高功率/能量密度激光光源对氧化石墨烯薄膜进行还原,ZHOU Y等^[19]利用波长为663 nm、最大输出功率为80 mW的连续激光,将其聚焦为直径约3 μm 的光束,并采用激光直写技术(Direct Laser Writing, DLW)实现多层GO薄膜的还原;SOW C H等^[20]采用532 nm的连续激光扫描涂敷在SiO₂/Si衬底上的GO薄膜,实现了分辨率为1 μm 导电条带的还原及图案化;LI Y C等^[18]利用750 nm和830 nm飞秒激光器还原GO薄膜,通过控制激光脉冲个数、能量密度及波长,实现了大面积的图案化处理;ZHANG Y L等^[21]采用波长为790 nm、瞬时功率可达1 011~1 012 W/cm²的脉冲激光,通过激光直写技术,实现了极其精细的加工还原尺度.综合国内外现状分析可知,由于所采用激光的功率/能量密度高,氧化石墨烯瞬时被还原为石墨烯,很难对整个还原过程的规律进行研究;另一方面,现有研究大多采用单一波长激光进行还原,缺少多种波长还原规律的对比.为此,本文采用红绿蓝三种不同波长的连续激光对GO薄膜进行连续辐照实验,并实时测量还原石墨烯的透过率和电阻率,通过其变化表征不同波长激光对氧化石墨烯还原程度的影响.

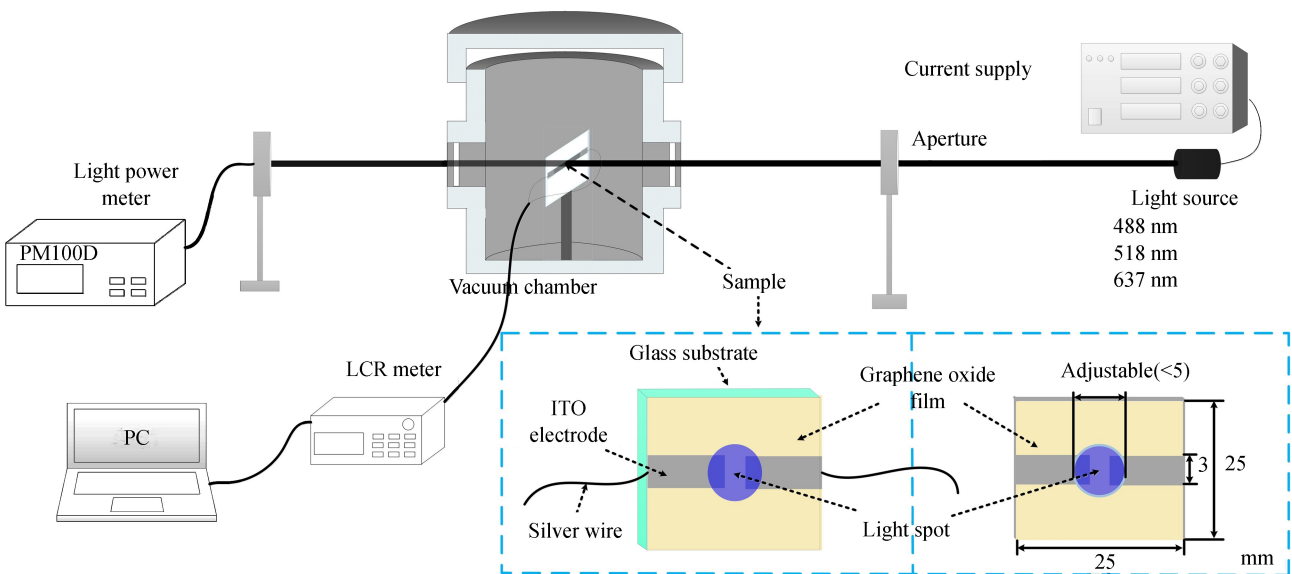
1 实验

1.1 实验样品制备

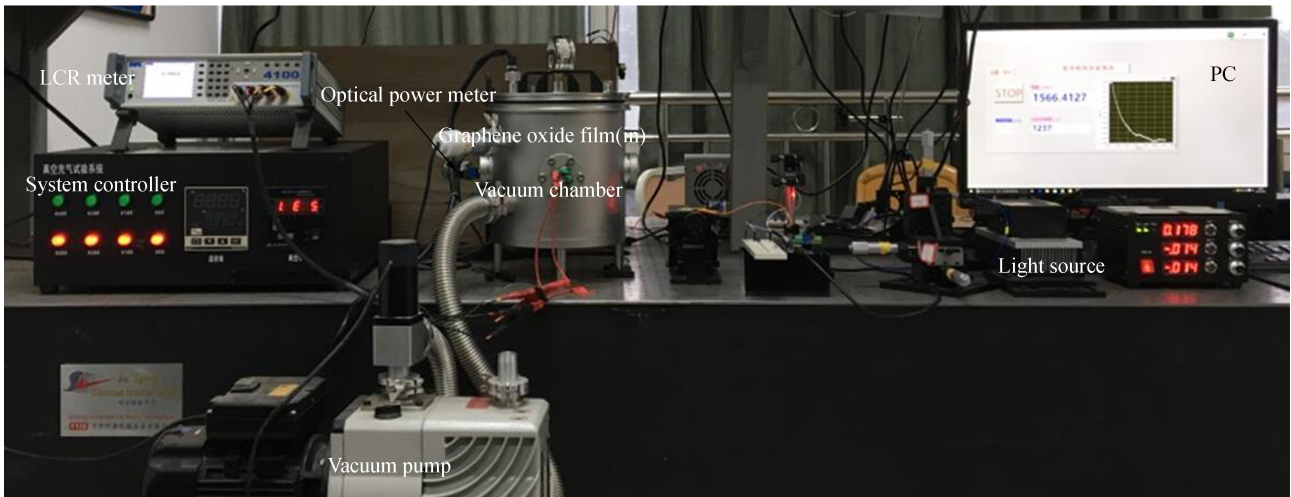
实验样品为50 nm厚的GO薄膜,制备样品时,先利用Hummers法^[12,22]制备得到GO溶液,然后对玻璃基底进行ITO电极化处理,并对比酸、碱、有机物和传统的RCA法等多种亲水化处理方法,最终选用浓硫酸和双氧水在70℃下浸泡30 min对25 mm×25 mm×1 mm的玻璃基片做亲水性处理,再将GO溶液旋涂到带ITO电极的基底上,通过控制旋涂的转速制备得到50 nm厚的多层GO薄膜样品,最后在电极两端涂上导电银浆,通过银丝引出电极.

1.2 实验系统

图1为不同波长还原GO的实验系统示意图及实物图,由光源及控制、气室、测试系统等部分组成.488 nm连续激光由Coherent公司生产的488 nm激光器输出,其最大输出功率为1 W,调节扩束透镜使照射在GO薄膜上的光斑控制在直径5 mm的圆形区域内,使其功率密度调节范围在1~110 mW/mm²之间;518 nm和637 nm连续激光由理欧光学LE-LS-RGB-5000TBG型激光器输出,其可调功率密度范围为1~400 mW/mm²,通过控制电流源对激光功率密度进行调节.GO薄膜样品由夹具夹持并安装在真空气室内,



(a) Schematic diagram



(b) Physical map

图1 不同波长还原 GO 的实验系统

Fig.1 Experimental system for laser reduction of GO with different wavelengths

ITO 电极通过银浆与银线连接,通过与银线相连接的阻抗分析仪实时测得不同光功率密度下的电阻,然后经公式换算得到电阻率;同时利用光功率计(THORLABS-PM100D 型)实时测量激光透过样品前后的功率变化。

1.3 性能表征

利用上述实验样品和系统进行激光辐照还原实验,由于不同样品厚度透光性不同,造成实验结果不同,同时环境气氛中的气体分子会造成样品的二次氧化,也对实验结果有影响,因此选择在真空条件下对相同厚度的 GO 样品进行不同波长还原 GO 规律的探究实验.由于在不同波长的激光辐照条件下,GO 薄膜表面的含氧基团会被还原,造成 GO 表面的碳氧比发生改变,使得 GO 的带隙变化,从而导致电学性能发生变化,因此可以通过测量电阻率的变化表征激光对样品的还原程度.同时,实验采用的连续激光均在可见光波段内,而可见光波段透过率是表征石墨烯性能的重要参数之一,本文主要通过测量激光还原 GO 前后的电阻率和透过率变化来表征不同波长激光对 GO 样品的还原效果。

2 实验结果及分析

2.1 488 nm 激光还原 GO 的实验结果

实验中,将 GO 样品置于真空气室中,采用 488 nm 的连续激光进行辐照,通过控制激光光斑大小和输出激光功率,得到不同的激光功率密度,并分别测量还原过程中同一时间(130 min)的样品透过率和电阻率随激光功率密度变化的关系曲线,如图 2。

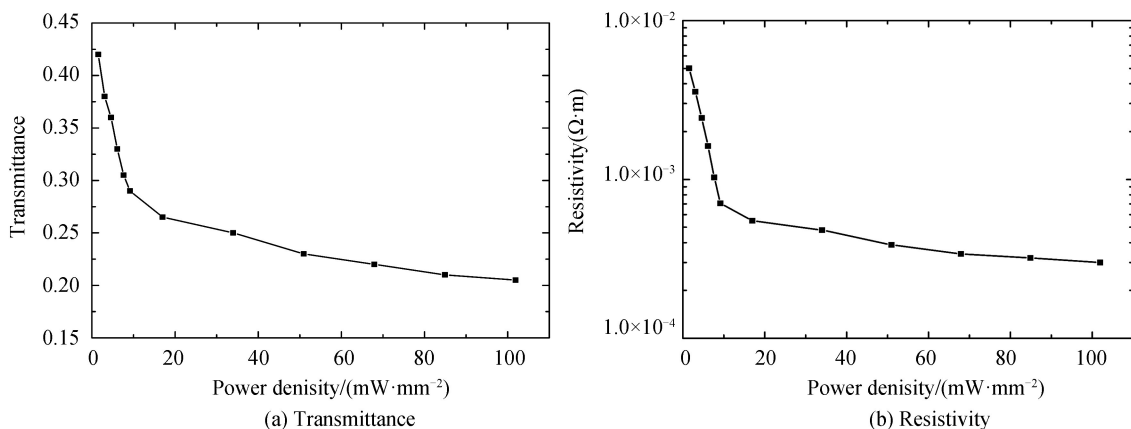


图2 同一时间,488 nm 激光还原 GO 的透过率和电阻率曲线

Fig.2 Transmittance and resistivity curve for reduction of GO with 488 nm laser at the same time

图2对比分析了488 nm激光照射GO样品时,样品透过率和电阻率随激光功率密度的变化曲线.可以看出,激光功率密度越大,样品透过率的变化越大,激光对GO样品的还原效果越好;同时,透过率随激光功率密度的变化曲线和电阻率的变化曲线呈现相同的变化趋势:在低功率密度条件下,透过率和电阻率发生显著变化,而当达到相对高的激光功率密度时,透过率和电阻率的变化趋于平缓.而电阻率和透过率越低都表明功率密度越高,激光对GO薄膜样品的还原程度越高,说明用样品透过率来表征不同波长对GO还原效果是可行的.

为进一步探究488 nm激光还原GO的规律,利用激光连续辐照GO薄膜样品,得到不同激光功率密度下透过率随时间的变化关系.图3的实验结果表明,当采用488 nm激光还原GO时,在反应初始阶段,即使激光功率密度低至 1.53 mW/mm^2 只要当激光照射在GO薄膜样品上,样品透过率便会发生显著下降,即GO石墨烯表面性能发生了显著变化,说明488 nm激光对GO具有显著的还原效果.而在整个还原过程中,样品透过率随着还原时间逐渐下降,并最终都会在不同的还原时间点达到一个相对稳定状态值,而该值与激光功率密度相关,激光功率密度越大,达到相对稳定状态越快,且达到该状态时样品透过率越低,还原程度越高.

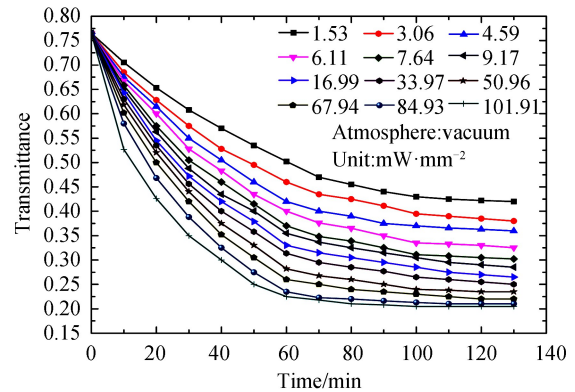


图3 不同功率密度488 nm激光还原GO的透过率曲线
Fig.3 Transmittance curve for 488 nm laser reduction of GO with different power density

2.2 518 nm 和 637 nm 激光还原 GO 的实验结果

分别采用波长为518 nm和637 nm的连续激光重复2.1节实验,得到相对稳定状态下,样品透过率随激光功率密度的变化关系.由图4可知,当采用518 nm和637 nm激光照射时,初始功率密度为 50 mW/mm^2 ,并不增加至 280 mW/mm^2 ,样品透过率不随激光功率密度改变,表明没有还原反应发生;而当功率密度达到某值后,样品透过率开始呈现缓慢下降趋势;继续增大功率密度至某值后,透过率在急剧下降后也趋于平稳状态.该还原过程中存在两个功率密度阈值,518 nm激光发生还原反应的起始阈值在 $285\sim 290 \text{ mW/mm}^2$ 之间,发生剧烈还原反应的阈值在 $350\sim 355 \text{ mW/mm}^2$ 之间;637 nm激光发生还原反应的起始阈值在 $305\sim 310 \text{ mW/mm}^2$ 之间;发生剧烈还原反应的阈值在 $375\sim 380 \text{ mW/mm}^2$ 之间.只有达到功率密度阈值才发生还原反应,且该功率密度阈值随波长变大而变大.

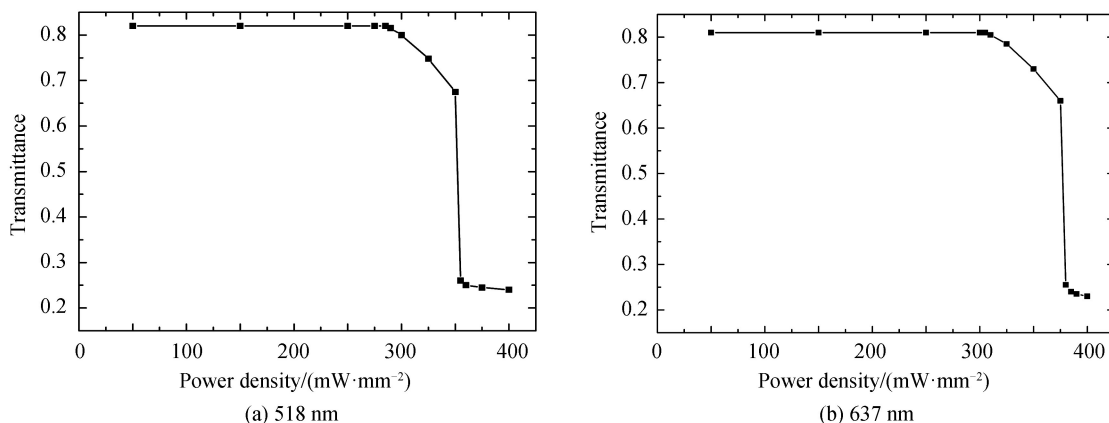


图4 518 nm 和 637 nm 激光还原 GO 的透过率曲线
Fig.4 Transmittance curve for reduction of GO with 518nm and 637nm laser

3 分析与讨论

根据文献[23]研究表明,光还原分为光化学还原和光热还原,其临界禁带宽度为 $3.2 \text{ eV}(\lambda = 390 \text{ nm})$,只有光子能量大于 $3.2 \text{ eV}(\lambda < 390 \text{ nm})$ 才能发生光化学还原.当激光照射在GO薄膜上,会使得GO薄膜表

面价带电子吸收光子从而产生反应.如图5,若光子能量大于禁带宽度($h\nu > E_g$),则会激发电子跃迁至导带,产生一对自由移动的电子空穴对,自由电子与GO中的含氧官能团作用,使GO发生光化学反应;若光子能量小于禁带宽度($h\nu < E_g$),电子不会跃迁,但随着功率密度增大,吸收的光子增多,辐照区域将产生高温,使得与GO相连的含氧官能团的化学键断裂,发生光热还原反应.

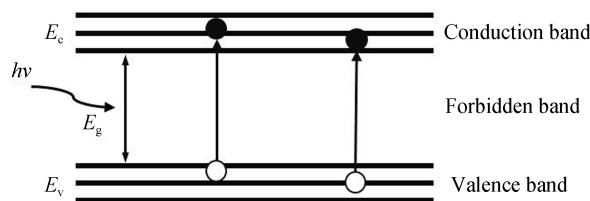


图5 GO的带隙示意图

Fig.5 Schematic of GO's bandgap

由图3可知,当采用488 nm激光还原GO时,只要有激光照射,即便是低功率密度(1.53 mW/mm^2),样品透过率也会发生显著变化,说明有还原反应发生,还原过程符合光化学还原规律.而488 nm激光对应的光子能量为2.54 eV,比文献报道^[23]打破含氧官能团所需键能($E_g = 3.2 \text{ eV}$)低.而根据文献^[24-26]显示,GO的C:O与其禁带宽度存在依赖关系,含氧量越高,禁带宽度越大.吉林大学郭莉的研究^[25]结果指出:当GO薄膜表面含氧量从0变化到100%,禁带宽度由零带隙逐渐增大到2.74 eV($\lambda < 453 \text{ nm}$),即453 nm波长激光可使含氧量为100%的GO发生化学反应.而在采用Hummers方法制备GO样品时,由于制备过程中化学试剂配比不同,本文所制备的GO含氧量低于100%,还原所需能量应小于2.74 eV,甚至比2.54 eV更低,所以本文采用488 nm波长照射也可发生以光化学还原为主导的还原反应.同时也表明通过调节GO表面的含氧量可以实现对禁带宽度的调节,从而改变激光还原反应的方式.

由图4可知,518 nm和637 nm激光还原GO,经历了不还原到缓慢还原,再到急剧还原的变化过程,整个还原过程符合光热还原规律.原因是518 nm和637 nm激光对应的光子能量分别为2.4 eV和1.95 eV,不满足光化学还原反应的禁带阈值条件,只能通过光子累积发热来进行还原反应.基于518 nm和637 nm激光还原GO石墨烯为光热还原,在还原GO过程中,激光功率密度的变化对应照射区域的温度变化.图6为518 nm和637 nm激光还原GO过程原理图,当激光功率密度仅能够引起光热还原时(起始阈值条件),激光引起的温度比较低,GO薄膜表面主要发生作用在相邻C-O-C键上的环加成反应;而继续提高激光功率密度,则使得GO薄膜表面的温度升高,当达到急剧还原阈值条件时就会发生剧烈的热裂解反应,其中的含氧官能团(如羟基和环氧基团等)裂解成 CO 、 CO_2 、 H_2O 等得以去除,从而得到还原的氧化石墨烯,这两个反应正好对应两个功率密度阈值的存在.同时,由于波长越大,光子能量越低,要想在相同的时间内使得GO表面照射区域达到相同的温度,那么势必要吸收更多的光子,就需要更高的功率密度,这也就解释了功率密度阈值随波长变长而升高的现象.

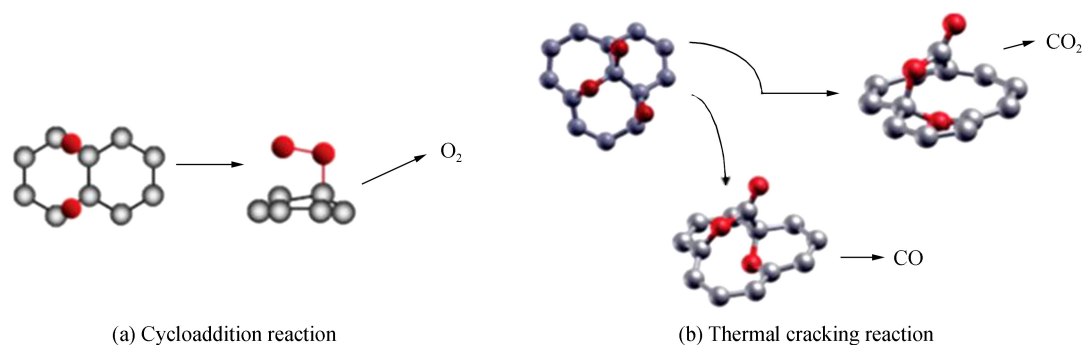


图6 518 nm和637 nm激光还原GO原理图

Fig.6 Schematic diagram of 518 nm and 637 nm laser reduction of GO

4 结论

本文通过在ITO电极化玻璃基底上旋涂的方法制备了50 nm厚GO薄膜,并采用不同波长激光对其进行还原实验,通过变换激光波长和功率密度,实现了对不同波长激光还原GO规律的探究.研究表明:不同波长激光还原氧化石墨烯的机理不同,488 nm激光还原GO过程符合光化学还原规律,且激光功率密度越大,还原程度越高;518 nm和637 nm激光还原GO过程符合光热还原规律;还原存在激光功率阈值,达到

该阈值后才发生还原反应,且该阈值随激光波长增大而升高.研究不同波长激光还原氧化石墨烯的规律,可为改进石墨烯薄膜图形化工艺参数提供参考与依据.

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] ZHU Yan-wu, MURALI S, CAI Wei-wei, *et al.* Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications [J]. *Advanced Materials*, 2010, **22**(46): 3906-3924.
- [3] NAIR R R, BLAKE P, GRIGORENKO A N, *et al.* Fine structure constant defines visual transparency of graphene[J]. *Science*, 2008, **320**(5881): 1308-1308.
- [4] EDA G, FANCHINI G, CHHOWALLA M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material[J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, **3**(5): 270-274.
- [5] LOH K P, BAO Q, EDA G, *et al.* Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications[J]. *Nature Chemistry*, 2010, **2**(12): 1015-1024.
- [6] JUNG I, DIKIN D A, PINER R D, *et al.* Tunable electrical conductivity of individual graphene oxide sheets reduced at "low" temperatures[J]. *Nano Letters*, 2008, **8**(12): 4283-4287.
- [7] SUK JW, PINER R D, RUOFF R S, *et al.* Mechanical properties of monolayer graphene oxide[J]. *ACS Nano*, 2010, **4** (11): 6557-6564.
- [8] EL-KADY M F, VERONICA S, SERGEY D, *et al.* Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors[J]. *Science*, 2012, **335**(6074): 1326-1330.
- [9] TAN Zi-qi, CHEN Guan-xiong, ZHU Yan-wu. Carbon-based supercapacitors produced by the activation of graphene[J]. *Science*, 2011, **332**(6037): 1537-1541.
- [10] ZHAO Dong-mei, LI Zhen-wei, LIU Ling-di, *et al.* Progress of preparation and application of graphene/carbon nanotube composite materials[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2014, **72**(2): 185-200.
赵冬梅, 李振伟, 刘领弟, 等. 石墨烯/碳纳米管复合材料的制备及应用进展[J]. *化学学报*, 2014, **72**(2): 185-200.
- [11] XU Chang-yi. Graphene applied to GaN based materials[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2016, **7**(37): 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, **7**(37): 778-785.
- [12] HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, **80**(6): 1339-1339.
- [13] ZHANG Yong-lai, GUO Li, XIA Hong, *et al.* Photoreduction of graphene oxides: methods, properties, and applications[J]. *Advanced Optical Materials*, 2014, **2**(1): 10-28.
- [14] LIN S, BUEHLER M J. Thermal transport in monolayer graphene oxide: Atomistic insights into phonon engineering through surface chemistry[J]. *Carbon*, 2014, **77**(77): 351-359.
- [15] STANKOVICH S, DIKIN D A, PINER R D, *et al.* Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide[J]. *Carbon*, 2007, **45**(7): 1558-1565.
- [16] COTE L J, CRUZSILVA R, HUANG Jia-xing. Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**(31): 11027-11032.
- [17] GILJE S, DUBIN S, BADA KHSHAN A, *et al.* Photothermal deoxygenation of graphene oxide for patterning and distributed ignition applications[J]. *Advanced Materials*, 2010, **22**(3): 419-423.
- [18] LI Y C, YE H T F, HUANG H C, *et al.* Graphene oxide-based micropatterns via high-throughput multiphoton-induced reduction and ablation[J]. *Optics Express*, 2014, **22**(16): 19726-19734.
- [19] ZHOU Y, BAO Q, VARGHESE B, *et al.* Microstructuring of graphene oxide nanosheets using direct laser writing[J]. *Advanced Materials*, 2010, **22**(1): 67-71.
- [20] TAO Y, VARGHESE B, JAISWAL M, *et al.* Localized insulator-conductor transformation of graphene oxide thin films via focused laser beam irradiation[J]. *Applied Physics A*, 2012, **106**(3): 523-531.
- [21] ZHANG Yong-lai, GUO Li, WEI Shu, *et al.* Direct imprinting of microcircuits on graphene oxides film by femtosecond laser reduction[J]. *Nano Today*, 2010, **5**(1): 15-20.
- [22] CHEN Ji, YAO Bo-wen, LI Chun, *et al.* An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide [J]. *Carbon*, 2013, **64**(11): 225-229.
- [23] SMIRNOV V A, ALFIMOV M V. Photochemical reduction of graphite oxide[J]. *Nanotechnologies in Russia*, 2013, **8** (1-2): 1-22.
- [24] GUO Li, JIANG Hao-bo, SHAO Rui-qiang, *et al.* Two-beam-laser interference mediated reduction, patterning and nanostructuring of graphene oxide for the production of a flexible humidity sensing device[J]. *Carbon*, 2012, **50**(4): 1667-1673.
- [25] GUO Li, SHAO Rui-qiang, ZHANG Yong-lai, *et al.* Bandgap tailoring and synchronous microdevices patterning of graphene oxides[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**(5): 3594-3599.
- [26] ZHOU S, BONGIORNO A. Origin of the chemical and kinetic stability of graphene oxide[J]. *Scientific Reports*, 2013, **3**(8): 2484.