

基于拉曼光谱的光子晶体光纤孔内生长石墨烯层数控制方法的研究

王晓愚¹, 崔永兆¹, 毕卫红^{1,2*}, 付广伟¹, 柯思成¹, 王文馨¹

1. 燕山大学信息科学与工程学院, 河北 秦皇岛 066004

2. 燕山大学河北省特种光纤与光纤传感重点实验室, 河北 秦皇岛 066004

摘要 石墨烯和光子晶体光纤(PCF)都具有良好的光学特性,但是通过湿法转移只能将石墨烯薄膜转移/涂覆在光纤表面或端面,内部的空气孔因为直径太小无法转移。因此,利用化学气相沉积法(CVD)将碳源分解为碳原子,使其在光纤空气孔中形成形核点,在PCF内孔生长石墨烯薄膜。重点研究了通过控制生长条件,使石墨烯直接在光子晶体光纤空气孔中生长出完整的石墨烯薄膜并且层数可控的技术。通过扫描电镜表征生长后的石墨烯,可以清楚的看到石墨烯薄膜的存在并且与光子晶体光纤空气孔紧密结合在一起,形成石墨烯光纤材料;通过拉曼光谱表征生长后的石墨烯,可以看到石墨烯3个特征峰均存在。改变生长条件比如:温度、生长时间、甲烷气体浓度等发现光子晶体光纤空气孔中的石墨烯D峰与G峰的比值明显减小,有效降低了石墨烯的缺陷。结果表明生长时间对石墨烯缺陷降低最为有效,D峰与G峰的比值可以降到0.5左右。生长时间为5h时石墨烯生长层数为双层,通过延长生长时间可以继续降低石墨烯的缺陷程度和增加石墨烯的层数;温度可以快速分解甲烷进而增加碳原子的形核点,加快石墨烯薄膜的形成,但是过高的温度会对石墨烯产生较大的缺陷,在1050℃之后D峰与G峰的比值不再快速降低。研究表明石墨烯层数则因为碳原子形核点的增多而不断变厚;甲烷浓度的增加,导致气体流速加快,而空气孔直径太小受到流速影响较大,导致空气孔内石墨烯的层数波动式增大。此研究为后续设计基于石墨烯光纤的器件、探究石墨烯光纤在光学的应用提供了基础。

关键词 石墨烯;光子晶体光纤;拉曼光谱;化学气相沉积法

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)12-3659-06

引言

2004年通过机械剥离法将石墨烯从石墨分离出,证明石墨烯可以存在后,迅速激发了人们对其研究的热情;通过十几年的不断探索,对其了解也越来越多。目前科研人员已经发现石墨烯在力学、物理学、电学、光学等方面均有良好的性质^[1]。比如,石墨烯在室温下的电子迁移率为 $15\ 000\text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$,在一定条件下电子迁移率可达 $250\ 000\text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[1];石墨烯还被发现拥有独特的线性零带隙能带结构,石墨烯的费米能级可以通过电压、化学掺杂等调控^[2],在光学方面有很好的特性,例如:宽带光学吸收特性、可饱和吸收特性以及非线性光学响应特性^[3]。石墨烯的制备方法有很多,如:氧化还原法、机械剥离法、化学气相沉积

法(chemical vapor deposition, CVD)等^[4]。其中化学气相沉积法利用碳氢气体作为碳源,使碳氢气体在高温下发生分解,生成碳原子和氢气,碳原子在衬底上沉积下来,不断扩散得到石墨烯,氢气则随气流排出。通常使用的衬底都是金属,如镍、铜等,选择不同的金属衬底,并控制生长参数,可以得到不同层数的石墨烯^[5]。通过CVD制备的石墨烯薄膜质量较好,被证明有潜力实现大规模生产,有良好的工业设备基础^[6]。

光子晶体光纤(photonic crystal fiber, PCF)又被称为微结构光纤,通过高纯度二氧化硅预制棒拉制而成,和普通光纤相比具有良好的光学特性,例如灵活的色散特性^[7]、高双折射效应^[8]等。在石墨烯与光纤结合的研究过程中发现单层石墨烯对光的吸收率仅为2.3%^[9],双层石墨烯的双光子吸收在可见光下要强于单层石墨烯^[10],因此随着石墨烯层数

收稿日期:2020-07-20, 修订日期:2020-10-12

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFC1403800),国家自然科学基金重点项目(61735011),国家自然科学基金项目(61575170),河北省重点研发计划项目(18273302D)资助

作者简介:王晓愚,1991年生,燕山大学信息科学与工程学院博士研究生 e-mail: Rogerwang0210@163.com

* 通讯联系人 e-mail: whbi@ysu.edu.cn

的变化,石墨烯的光学特性会明显改变。科研人员也很早就开始尝试在非金属上直接生长石墨烯^[11],比如在石英玻璃、硼硅玻璃等耐高温玻璃^[12]上生长、利用铜远程催化在耐高温玻璃上^[13]的生长、在低压环境生长^[14]等。本课题组提出利用化学气相沉积法将石墨烯直接生长在光子晶体光纤空气孔中形成石墨烯光纤^[15],通过拉曼光谱研究石墨烯光纤受时间、温度等生长条件的影响,探索了石墨烯光纤的层数变化规律。

1 石墨烯层数表征机理

拉曼光谱是利用散射的一种表征技术,可以快速无损伤的检测出被测物体的结构特点。通过使用拉曼光谱在石墨烯表征中十分常见,表征之后的石墨烯通常会有 2 个重要的峰,分别是 D 峰, G 峰, 2D 峰。其中 D 峰出现在 $1\ 350\ \text{cm}^{-1}$ 附近代表石墨烯样品的缺陷程度和无序程度,通过 D 峰的强度可以检测石墨烯薄膜的质量; G 峰一般出现在 $1\ 580\ \text{cm}^{-1}$ 附近是由碳原子 sp^2 杂化而产生; 2D 峰一般出现在 $2\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 附近,由双声子共振跃迁所产生, 2D 峰也被视为石墨烯是否存在的依据。但仅通过这三个峰的强度无法具体的判断出石墨烯的生长情况如:缺陷程度、层数等,为了更好的了解石墨烯的生长状况,经常将 D 峰与 G 峰的峰值强度值之比去判定石墨烯的缺陷程度,比值越小其缺陷程度越低,生长出的石墨烯质量越好,将 2D 峰与 G 峰的峰值强度值之比判断石墨烯的层数多少,比值越大层数越少,当 2D 峰与

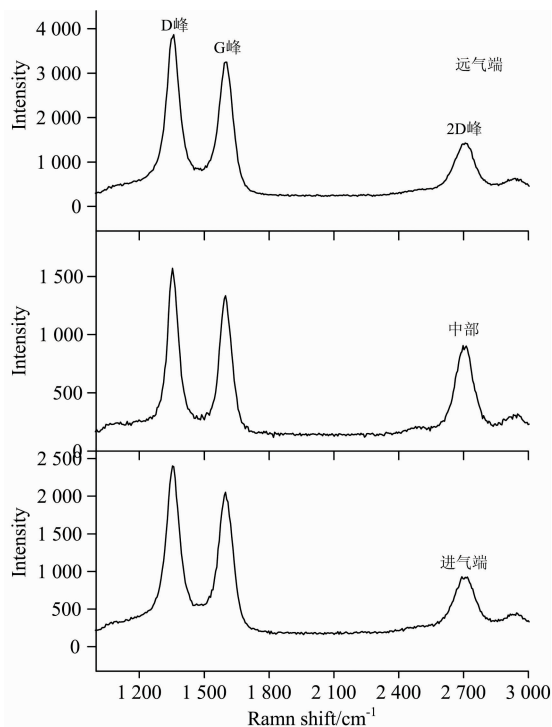


图 1 石墨烯在不同区域的拉曼光谱图
Fig. 1 Raman spectra of the graphene in different regions of PCF

G 峰比值在 1 以上时生长出的石墨烯为单层,约等于 1 是生长的石墨烯为双层,小于 1 时生长出的石墨烯为少层石墨烯,如果生长出的石墨烯层数大于 10 层一般就称为石墨,不再叫作石墨烯。随着石墨烯层数的增加 2D 峰也会在频移和半高宽上发生变化,如果生长出的石墨烯为单层 2D 峰则较为尖锐,生长的为双层或者少层时, 2D 峰会由多个峰叠加组成和单层的 2D 峰区别较为明显。

石墨烯生长时,气流经过光纤的入口称为近气端,气流流出光纤时的端面称为远气端。用拉曼光谱表征石墨烯光纤时,取三个点分别为近气端,中部,远气端去查看石墨烯是否均在光纤内部生成。在图 1 中可以看出光纤的三个部分均有 D, G 和 2D 三个峰存在,说明石墨烯在光纤内部生长存在,从图中可以看出 2D 峰峰值与 G 峰峰值之比小于 1,所以在本次光纤中生长的石墨烯,为少层石墨烯。结合电镜图和拉曼图可以确定在光纤中生长的石墨烯为连续的石墨烯薄膜。

2 实验部分

本实验使用 SM-7 光子晶体光纤,纤芯直径 $7.0\ \mu\text{m}$,光纤外径 $125\ \mu\text{m}$ 。在进行石墨烯生长实验前,先用超声清洗用来承载光纤的耐高温载玻片,再使用高纯氮气将载玻片吹干;选取实验所需光子晶体光纤,截取所需要的光纤长度,去掉涂覆层,用酒精擦拭干净后放置在载玻片上。

石墨烯生长示意图如图 2 所示。实验设备选用管式炉,气体为高纯甲烷、氢气和氩气三种气体。在将光纤放进前需要将实验所用的甲烷,氢气,氩气均调为清洗状态,然后调整三种气体的参数,设定为实验所需数据,设定结束关闭甲烷、氢气只留下氩气。然后将放有光纤的耐高温载玻片放置在管式炉内生长位置,关闭炉口,检验管式炉的密封性,充正负压数次之后确保管式炉内气密性良好,最后设定生长参数如:时间、温度、压强、升温速率等。生长时间结束后迅速关闭甲烷、氢气,在氩气中不断降温,待降到室温后,取出已经生长完成的石墨烯光纤。

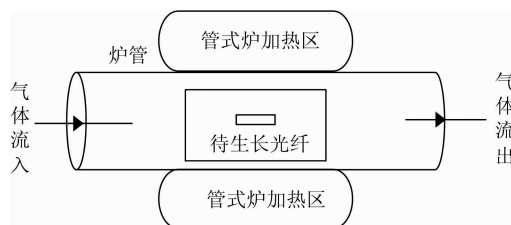


图 2 石墨烯生长示意图
Fig. 2 Experimental diagram of graphene growth

利用扫描电镜和拉曼光谱仪对石墨烯光纤进行表征。如图 3(a)石墨烯光纤电镜图所示,可以看到生长后的石墨烯在光纤表面也会出现,在图 3(b)中可以清楚看到甲烷分解后形成的石墨烯薄膜正在紧密的贴在光子晶体光纤空气孔中。

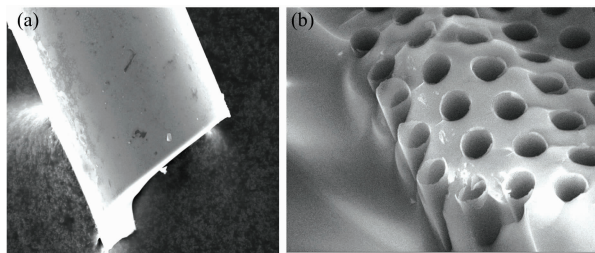


图 3 石墨烯光纤电镜图在 (a) 光纤表面, (b) 空气孔内

Fig. 3 Electron micrograph of (a) fiber surface,

(b) air hole of photonic crystal fiber

3 结果与讨论

使用化学气相沉积法生长的石墨烯层数和质量, 会受到所设定实验条件的影响, 如生长时间、生长温度、气体浓度等。本文围绕这三个条件的改变, 研究对光子晶体光纤孔内石墨烯生长的影响。

3.1 生长时间对光纤孔内石墨烯层数影响

在生长石墨烯过程中, 甲烷进入到反应炉中受到高温作用时会使甲烷的碳氢键分解, 产生碳原子, 然后碳原子会顺着通入的氩气、氢气不断运动到光子晶体空气孔中形成核点, 随着沉积时间的变长, 落在空气孔内的碳原子会在核点处不断扩散, 最终空气孔内多个核点会逐渐的连在一起形成石墨烯薄膜, 石墨烯薄膜也因此逐渐变大, 变厚, 从单层到双层, 少层。

为了详细反映生长时间对石墨烯层数的影响, 在实验中制作不同生长时间的石墨烯光纤并测得其拉曼光谱如图 4 (a) 所示, 生长时间为 2 h 时石墨烯才可以在光纤中有核点的出现形成石墨烯薄膜, 当时间小于 2 h 时, 碳原子的核点没有连接在一起形成石墨烯薄膜, 拉曼光谱甚至无法从光纤中测得石墨烯的存在, 其光谱基本为一条直线。随着时间的增加空气孔内的核点也在增多, 可以看出 2D 峰逐渐比 G 峰低, 层数开始由单层逐渐的变为少层。

通过对拉曼光谱分析得到生长时间与层数关系, 从图 4 (b) 可以看出, 光纤空气孔内石墨烯层数受生长时间变化的情况。当生长时间为 2 h 时, 空气孔内的核点较少, 2D 峰与 G 峰的比值为 1.25, 当 2D 峰与 G 峰比值大于 1 时, 石墨烯层数为单层; 随着时间不断增大, 2D 峰与 G 峰的比值在不断减小, 生长时间为 5 h 时, 空气孔内的核点已经较多而且随着生长时间的延长, 碳原子也在不断沉积, 可以生长出完整的石墨烯薄膜, 此时的石墨烯基本为双层, 随着核点的不断增多和扩散, 缺陷程度也在不断降低, 由刚开始的 2.5 已经降到了 1 附近; 当生长时间为 8 h 时, 2D 峰与 G 峰比值为 0.71, 生长的石墨烯薄膜为少层, D 峰与 G 峰的比值已经降到了将近 0.5。结果表明生长时间在保证石墨烯的可控生长的同时也可以有效改善石墨烯在光子晶体光纤孔内的生长质量。

3.2 生长温度对光纤孔内石墨烯层数影响

甲烷分解为碳原子和氢气需要高温的作用, 在一定时间内温度越高, 所分解产生的碳原子越多, 由气流运动到光纤

内部产生的形核点也会越多, 碳原子扩散速度也会加快, 可以快速形成石墨烯薄膜。

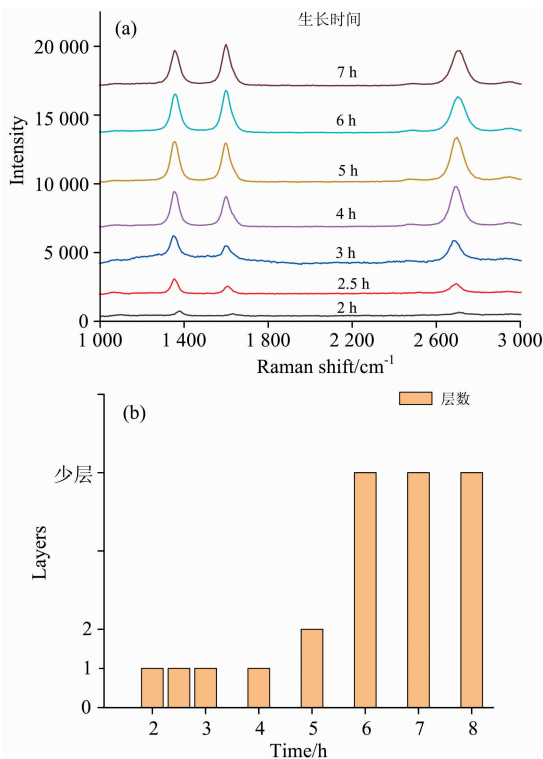


图 4 (a) 不同生长时间的拉曼光谱; (b) 空气孔内石墨烯层数受时间影响

Fig. 4 (a) Raman spectra at different growth time; (b) Effect of growth time on graphene layers in air holes of the PCF

为了反映出生长温度对石墨烯层数的影响, 设置生长温度 1 030~1 060 °C 制备的石墨烯光纤测得其拉曼光谱如图 5 (a) 和 (b) 所示, 温度升高时, D 峰与 G 峰的比值在降低, 石墨烯层数也在增加, 图 5(c) 中 D 峰与 G 峰的比值不再降低, 升至 1 060 °C 之后 D 峰与 G 峰的比值迅速增大, 如图 5(d) 所示石墨烯薄膜的缺陷增加明显。

通过对拉曼光谱分析得到生长温度与石墨烯层数变化关系, 如图 6 所示, 甲烷在常压 1 000 °C 时才可以分解成碳原子和氢气, 当温度处于 1 020 °C 时甲烷分解出的碳原子较少, 所形成的核点较少, 2D 峰与 G 峰的比值为 1.23 此时生长出的石墨烯为单层; 生长温度为 1 030 °C 时, 甲烷分解量增加使空气孔内核点变多, 2D 峰与 G 峰的比值近似为 1, 生长的石墨烯就有双层产生。随着温度的继续升高甲烷的分解量快速增加, 碳原子的核点继续变多, 2D 峰与 G 峰的比值迅速下降到 1 以下, 在 1 060 °C 时 2D 峰较弱, 可以确定石墨烯层数此时为少层, 但是过高的温度不会因为层数的增多而使缺陷变低, 升温至 1 080 °C 时 2D 峰与 G 峰的比值接近于 0, 生长出的不再是石墨烯而是石墨。研究表明, 温度可以促进甲烷的快速分解, 加大碳原子沉积量从而增加石墨烯层数。

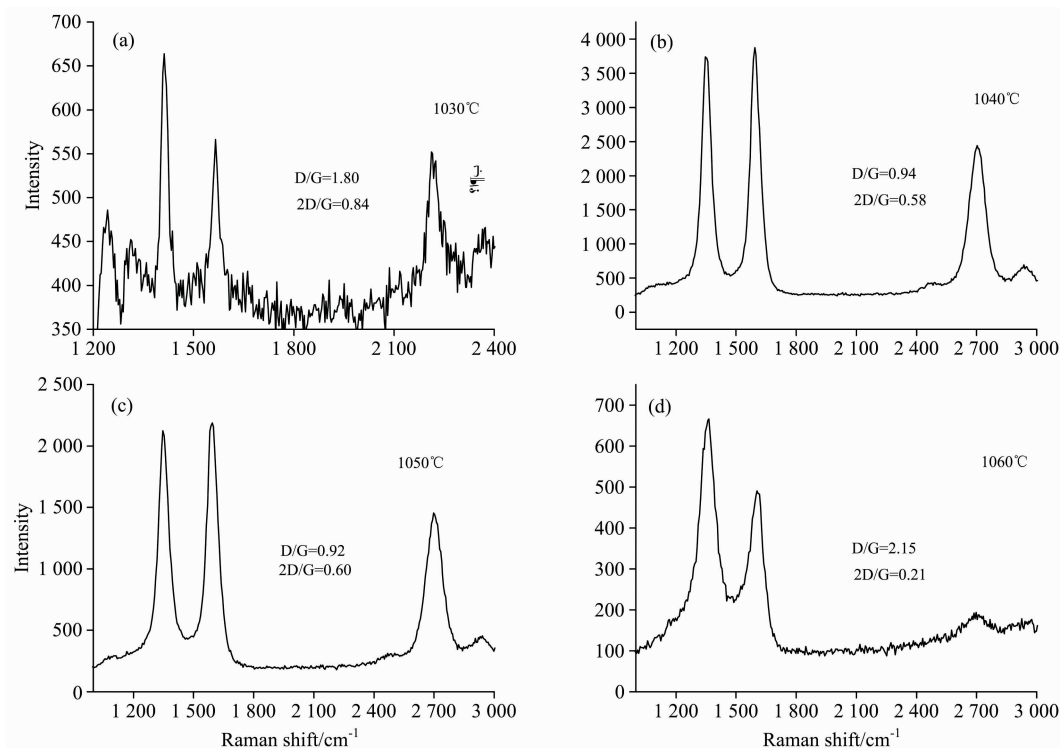


图 5 石墨烯光纤在 1 030, 1 040, 1 050 和 1 060 °C 的拉曼光谱

Fig. 5 Raman spectra of graphene fiber at 1 030, 1 040, 1 050 and 1 060 °C

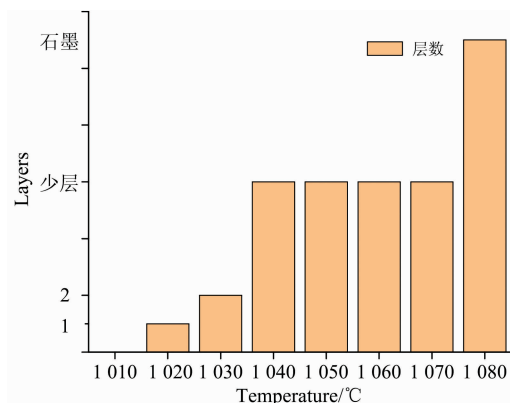


图 6 空气孔内石墨烯层数受温度影响

Fig. 6 Effect of temperature on graphene layers in air holes of the PCF

3.3 甲烷流量对光纤孔内石墨烯层数影响

气体流量对石墨烯有着最直接的影响, 氩气为惰性气体, 充当保护气为载流气体; 氢气可以腐蚀无定型碳, 提高石墨烯质量; 甲烷为石墨烯产生的碳源, 通过增加甲烷的气体流量, 使可分解的碳原子变多, 进而使碳的形核点增多, 直接影响到石墨烯的生长层数。

为了反映出甲烷气体流量对石墨烯层数的影响, 通过制备不同甲烷浓度的石墨烯光纤测得其拉曼光谱如图 7(a) — (d) 所示, 当调整甲烷流量浓度时, 甲烷的流速也发生了变

化, 在这种直径小的空气孔中受影响较大, 部分碳原子在空气孔中分解后, 没有落在空气孔中变成形核点随着混合气体流出光纤。所以 D 峰与 G 峰比值, 2D 峰与 G 峰比值都没有随着浓度的增加在直线下, 而是采取了一种波动的方式缓慢下降。图 7(a) 和 (b) 可以看出甲烷浓度增加, 2D/G 和 D/G 数值的上升, 但随着甲烷浓度的继续增大, 如图 7(c) 所示呈现出下降的趋势, 图 7(d) 又恢复了上升。从图中可以看出 D/G 和 2D/G 两条曲线呈波动下降但是下降的趋势没有变。

通过对拉曼光谱分析得到甲烷浓度与层数关系, 如图 8 所示, 石墨烯薄膜的层数一直在波动变化, 用低浓度甲烷生长时所产生的碳原子形核点较少所形成的石墨烯薄膜为单层。随着浓度的增大, 层数变化较小, 这与实验中浓度调整较小和受流速影响有关, 但碳原子的形核点依旧是增加的趋势。甲烷浓度为 14.8 sccm 时所形成的石墨烯薄膜为单层, 2D 峰与 G 峰的比值为 1.3。增加甲烷浓度到 16.0 sccm, 2D 峰与 G 峰的比值为 1 形成的石墨烯薄膜为双层, 甲烷浓度为 16.4 sccm 时 2D 峰与 G 峰的比值又波动到 1 以上, 生长的石墨烯为单层, D 峰与 G 峰的比值与 16.0 sccm 相比也有所上升。当甲烷浓度增大到 20.0 sccm, 2D 峰与 G 峰的比值降到了 1 以下, 此时生长的石墨烯薄膜为少层, 之后随着甲烷浓度的增加 2D 峰与 G 峰的比值均在 1 以下, 石墨烯层数均为少层波动且不再明显。由此可知甲烷浓度对石墨烯缺陷的降低和生长时间相比影响较小, 也没有像生长温度在高温时层数虽然变多但是缺陷增加。

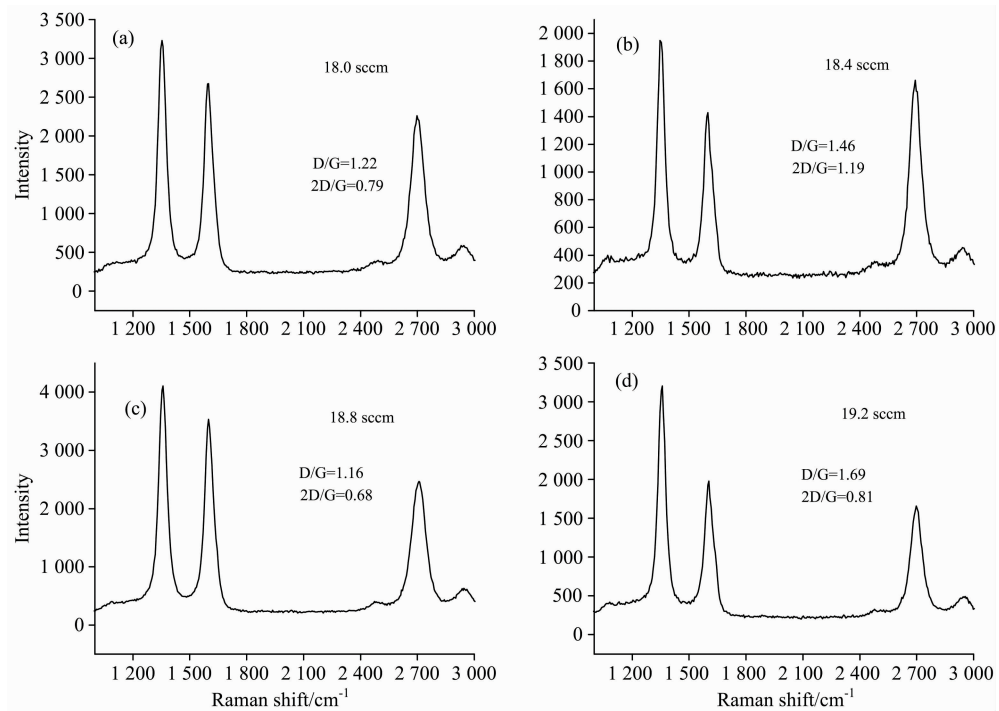


图 7 石墨烯光纤在 18.0 sccm (a), 18.4 sccm (b), 18.8 sccm (c), 19.2 sccm (d) 不同甲烷浓度的拉曼光谱

Fig. 7 Raman spectra of graphene fiber at 18.0 sccm (a), 18.4 sccm (b), 18.8 sccm (c), 19.2 sccm (d)

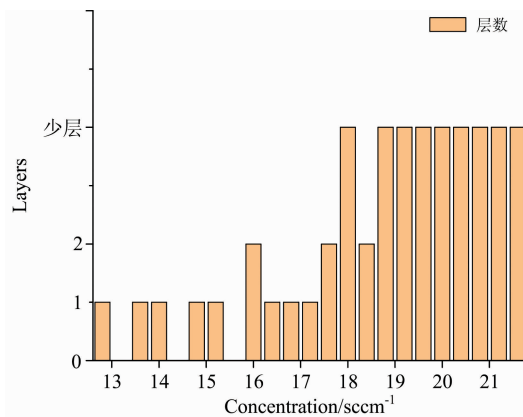


图 8 空气孔内石墨烯层数受甲烷浓度影响

Fig. 8 Effect of methane on graphene in fiber hole

4 结 论

使用 CVD 法在光子晶体光纤中生长石墨烯薄膜, 通过在常压状态下改变其甲烷浓度、生长时间、生长温度等参数去研究石墨烯在光纤的生长状况, 通过拉曼光谱仪具体分析石墨烯的缺陷问题和层数。实验表明: 随着生长时间的延长, 孔内石墨烯的层数也在不断增加, 同时可以有效降低石墨烯 D 峰与 G 峰比值, 表明石墨烯的缺陷程度在下降。通过设置不同生长温度发现石墨烯层数快速增加, 但是过高的温度使 D 峰与 G 峰比值增大。通过改变甲烷气体浓度, 发现孔内石墨烯层数波动增大。从拉曼光谱中可以看出, 石墨烯在以二氧化硅为材料的光子晶体光纤内的生长质量较金属催化生长的缺陷较多, 但是这种方法生长出的石墨烯薄膜可以紧密贴在空气孔的内壁上, 避免了石墨烯的破损, 可以使光子晶体光纤和石墨烯主要的光学特性不被破坏, 有利于下一步探索石墨烯光纤的光学特性和在光学器件的应用。

References

- [1] LI Shao-juan, GAN Sheng, MU Hao-ran, et al(李绍娟, 甘 胜, 沐浩然, 等). *New Carbon Materials(新型碳材料)*, 2014, 29(5): 329.
- [2] BI Wei-hong, WANG Yuan-yuan, FU Guang-wei, et al(毕卫红, 王圆圆, 付广伟, 等). *Acta Physica Sinica(物理学报)*, 2016, 65(4): 047801.
- [3] Chen K, Cheng X, Zhou X, et al. *Nature Photonics*, 2019, 13(11): 754.
- [4] HU Cheng-long, GAO Bo, ZHOU Ying-wei(胡成龙, 高 波, 周英伟). *Journal of Functional Materials(功能材料)*, 2018, (9): 9001.
- [5] SHI Xiao-dong, WANG Wei, YIN Qiang, et al(石晓东, 王 伟, 尹 强, 等). *Material Review(材料导报)*, 2017, 21(2): 136.
- [6] YANG Jin-long(杨金龙). *Acta Physica-Chimica Sinica(物理化学学报)*, 2019, 25(10): 1043.

- [7] ZHU Hong-xi, YE Tao, ZHANG Ke-fei(朱虹茜, 叶涛, 张克非). *Laser Technology(激光技术)*, 2019, 43(4): 511.
- [8] ZHANG Tian-tian, SHI Wei-hua(张甜甜, 施伟华). *Chinese Journal of Lasers(中国激光)*, 2020, 47(3): 0301012.
- [9] Nair R R, Blake P, Grigorenko A, et al. *Science*, 2008, 320(5881): 1308.
- [10] Yang H, Feng X, Wang Q, et al. *Nano Letters*, 2011, 11(7): 2662.
- [11] LIU Qing-bin, WEI Cui, HE Ze-zhao, et al(刘庆彬, 蔚翠, 何泽召, 等). *CIESC Journal(化工学报)*, 2017, 68(S1): 276.
- [12] CHEN Xu-dong, CHEN Zhao-long, et al(陈旭东, 陈召龙, 等). *Acta Phys. —Chim. Sin. (物理化学学报)*, 2016, 22(1): 14.
- [13] LI De-zeng, HAN Shuang-shuang(李德增, 韩霜霜). *Chinese Patent(中国专利)*: CN201610125201. 6. 2016.
- [14] CHEN Jian-hui, WU Xiao-song(陈建辉, 吴孝松). *Chinese Patent(中国专利)*: CN201210120476. 2. 2012.
- [15] WANG Xiao-yu, BI Wei-hong, FU Guang-wei, et al(王晓愚, 毕卫红, 付广伟, 等). *Journal of Yanshan University(燕山大学学报)*, 2020, 44(3): 306.

Research on Control Method of Graphene Layers Grown in Air Holes of Photonic Crystal Fiber Based on Raman Spectroscopy

WANG Xiao-yu¹, CUI Yong-zhao¹, BI Wei-hong^{1,2*}, FU Guang-wei¹, KE Si-cheng¹, WANG Wen-xin¹

1. College of Information Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China

2. Key Laboratory for Special Fiber and Fiber Sensor of Hebei Province, Qinhuangdao 066004, China

Abstract Graphene and photonic crystal fiber have good optical properties, but it is difficult to transfer/coat graphene on the inner holes with small diameter by the wet-transfer method which can be only transferring graphene on the surface or end of the PCF. Therefore, the chemical vapor deposition was used to decompose the carbon source into carbon atoms, allowing it to form nucleation points in the air holes of the optical fiber, and then by controlling the growth conditions, the graphene with different layers can be directly grown on the inner holes of the photonic crystal fiber. By scanning electron microscopy, it can be clearly noticed that the presence of graphene film which was tightly in combination with air holes of the photonic crystal fiber. In addition, all three characteristic peaks of graphene were shown by Raman spectroscopy. By changing the growth conditions such as temperature, growth time, methane gas concentration, it was found that the ratio of D peak to G peak of the graphene in the air holes of the photonic crystal fiber significantly reduced to around 0.5, which can effectively reduce the rate of the defects. The results of the Raman spectra showed that the growth time was the most effective for reducing defects in graphene. When the growth time was 5 h, bilayer graphene was achieved grown. By extending the growth time, the defects in graphene can be continuously reduced. The nucleation points of carbon atoms were influenced by temperature, which speeded up the formation of graphene film, but greater defects were caused with excessive temperature in graphene, resulting in decreasing of the ratio of D peak to G peak after 1 050 °C. With increasing of the methane concentration, on the other hand, affected by the diameter of the air hole, the number of graphene layers were increased in fluctuation. This research provides a basis for the subsequent design of devices based on graphene fiber and the applications in optics.

Keywords Graphene; Photonic crystal fiber; Raman spectroscopy; Chemical vapor deposition

(Received Jul. 20, 2020; accepted Oct. 12, 2020)

* Corresponding author