

文章编号: 1000-7032(2015)01-0057-06

催化剂对类石墨烯纳米片结构和发光性能的影响

党 纯^{1*}, 贾芙蓉², 高本领¹, 王必本³

(1. 淮阴工学院 数理学院, 江苏 淮安 223003;

2. 焦作市技师学院 电气工程系, 河南 焦作 454003; 3. 重庆理工大学 化学化工学院, 重庆 400054)

摘要: 利用热丝化学气相沉积在沉积有碳点和金催化剂层的 Si 衬底上制备了类石墨烯纳米片。分别用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、显微 Raman 光谱仪、傅立叶变换红外光谱仪、X 光电子谱仪和 Ramalog 系统对它的结构、组成和发光性能进行了研究。结果表明碳点和金引起了类石墨烯纳米片厚度和缺陷的变化,进而导致了发光带的漂移和发光强度的改变。根据表征结果,分析了类石墨烯纳米片结构的变化引起发光性能改变的原因。

关键词: 类石墨烯纳米片; 化学气相沉积; 发光

中图分类号: O484.4⁺.1; O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20153601.0057

Effects of Catalyst on Structures and Photoluminescence Properties of Graphene-like Nanoflakes

DANG Chun^{1*}, JIA Fu-rong², GAO ben-ling¹, WANG Bi-ben³

(1. College of Mathematics and Physics, Huaiyin Institute of Technology, Huai'an 223003, China;

2. Department of Electrical Engineering, Jiaozuo Technician Institute, Jiaozuo 454003, China;

3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

* Corresponding Author, E-mail: 2581871173@qq.com

Abstract: Graphene-like nanoflakes were synthesized on silicon substrates deposited with carbon dots and gold film by hot filament chemical vapor deposition. The structure, composition and photoluminescence (PL) properties of graphene-like nanoflakes were studied using scanning electron microscope, transmission electron microscope, micro-Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and Ramalog system, respectively. The results indicate that the introduction of carbon dots and gold changes the thickness and defects of graphene-like nanoflakes. Furthermore, they lead to the shift of PL bands and the change of PL intensity. According to the characterization results, the reason of PL shift in graphene-like nanoflakes was analyzed.

Key words: graphene-like nanoflakes; chemical vapor deposition; photoluminescence

1 引 言

石墨烯在新一代光电子器件的研制中具有很大的应用价值,但在应用中一个最大的障碍是石

墨烯缺乏带隙^[1],因此需要研究新型的石墨烯基材料^[2]。石墨烯纳米片具有带隙^[3],并且其带隙宽度可以随纳米片的宽度调节^[4]。另外,石墨烯纳米片比石墨烯有较多的表面和边缘以致它在实

实际中更适合应用在生物传感器、微电容器等固体器件中^[5]。因此,石墨烯纳米片的制备和性能研究在近年来引起了人们的极大关注。

目前,利用弧光放电、等离子体增强化学气相沉积(PECVD)和热丝 CVD 等方法已成功地制备出石墨烯纳米片,并对它的生长机制、光学和电学性能进行了研究^[6-9]。近日,我们在进一步研究石墨烯纳米片的发光性能时,发现利用不同催化剂制备的类石墨烯纳米片,其发光带产生了漂移且发光强度也产生了改变。研究表明,二者发光性能的差异与催化剂同类石墨烯纳米片的不同作用导致带隙宽度的变化和产生的缺陷有关,本论文将报道该研究结果。

有关石墨烯和类石墨烯的发光性能研究已有报道^[9-11],但主要研究它们的发光机制,而有关缺陷对它们发光性能的影响却很少见报道。因此,我们的研究结果可以进一步丰富石墨烯基材料的光学知识,并用于石墨烯基材料光电子器件的研制。

2 实 验

2.1 类石墨烯片的制备

类石墨烯片的制备是在等离子体增强 HF-CVD(PEHFCVD)系统中进行的,该系统在文献[8]中进行了描述。简单地讲,在 CVD 反应腔中,有用 3 根钨丝构成的加热系统和直流恒流源构成的偏压系统。工作时,用交流电加热钨丝到 1 800 ~ 2 000 °C 左右使反应气体发生热分解,同时加热衬底。由于灯丝与衬底之间的距离约为 8 mm,衬底在短时间(几分钟)内被高温钨丝加热到生长温度(850 ~ 950 °C)。实验过程中,采用的反应气体为 H₂ 和 CH₄,压强为 2 × 10³ Pa。偏压系统用来产生等离子体,偏压系统的正极和负极分别与灯丝和衬底连接,其中负极通过 Mo 支架与衬底连接。

碳点的制备:将清洗好的 Si 衬底放入 CVD 反应腔后,开始抽真空。当本底压强低于 2 Pa 时,通入 H₂ 和 N₂(H₂ 和 N₂ 的流速分别为 80, 20 cm³/min),并调节连接反应腔与真空泵的阀门,使压强稳定到 ~ 2 × 10³ Pa。之后,打开热丝电源开始加热钨丝。当衬底温度达到 ~ 850 °C 时,打开偏压电源产生等离子体,同时偏压电流设定到 160 mA,用离子轰击 Si 衬底表面对其进行进一步清洁

处理。Si 衬底在 N₂-H₂ 等离子体中处理 5 min 后,引入 CH₄。将 CH₄、H₂ 和 N₂ 的流速分别调到 20, 60, 20 cm³/min,开始生长碳点,生长时间为 20 min,生长的碳点如文献[9]中图 1 所示。

金催化剂层的制备:利用 SBC-12 离子溅射系统在 Si 衬底上沉积一层金膜,沉积时间为 10 s,厚度约为 10 nm。

类石墨烯片的制备:类石墨烯片的制备过程类似于碳点的制备。将沉积有碳点和金催化剂层的 Si 衬底放入 CVD 反应腔后,开始抽真空。当反应腔中的压强低于 2 Pa 时,通入 70 cm³/min 的 H₂,并将压强调节到 2 × 10³ Pa。然后加热钨丝,在衬底被加热到 ~ 950 °C 时,关闭 H₂,引入 70 cm³/min 的 CH₄ 开始生长类石墨烯片,生长时间为 7 min。为了叙述方便,在沉积有碳点和金催化剂的 Si 衬底上制备的类石墨烯片分别称为样品 A 和 B。

2.2 类石墨烯片的表征

用 Hitachi-S4800 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)、JEOL 2010F 透射电子显微镜(TEM)对类石墨烯片的形貌和结构进行了研究。在分析形貌和结构过程中,FESEM 和 TEM 使用的高压分别为 15, 200 kV。类石墨烯片的组成分析是在 HR 800 显微 Raman 系统、8400S Shimadzu 傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)和 ESCALAB 250 X 光电电子谱仪(XPS)中进行的。Raman 分析时,激发光源是半导体激光器的 532 nm 线。在 XPS 分析过程中,采用的是 Al K α X 射线源。在 SPEX 1403 Ramalog 系统中,用波长为 325 nm 的 He-Cd 激光器作为激发源,对类石墨烯片的发光性能进行了研究。

3 结果与讨论

3.1 类石墨烯片的结构和组成

图 1(a)和(b)分别是样品 A 和 B 的 FESEM 照片,图中的插图分别是样品的高分辨 FESEM 照片。从图 1 中可以看出,形成的类石墨烯片是类似星状的片状结构。

图 2 是样品 A 和 B 的 Raman 谱,显示出石墨烯片的 D、G 和 2D 峰^[7-8]。各峰的峰位见表 1。根据图 2,我们获得了 D 峰与 G 峰的强度比以及 2D 峰与 G 峰的强度比,其结果如表 1 所示。对于单层石墨烯,2D 峰与 G 峰的强度比约为 2;而双

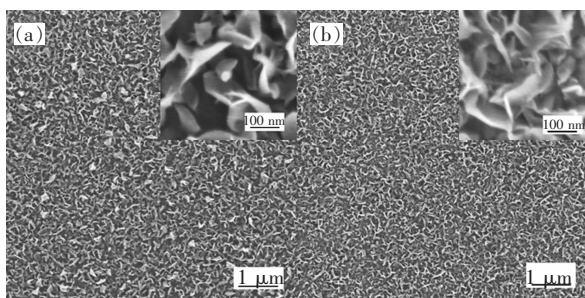


图1 样品 A(a) 和 B(b) 的 FESEM 照片,插图是样品的高分辨 FESEM 照片。

Fig.1 FESEM images of specimens A (a) and B (b), the insets are the high-resolution FESEM images of specimens.

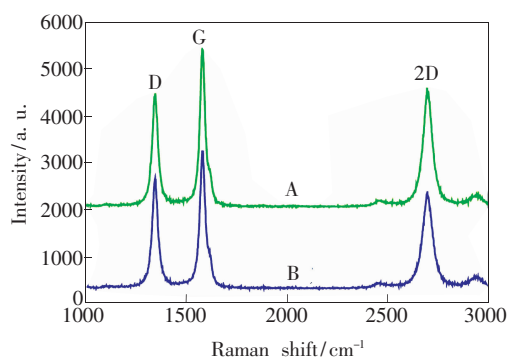


图2 样品 A 和 B 的 Raman 谱

Fig.2 Raman spectra of specimens A and B

表1 图2中的峰位、D峰与G峰的强度比 I_D/I_G 以及2D峰与G峰的强度比 I_{2D}/I_G

Table 1 Positions of peaks, intensity ratios of D to G peaks and 2D to G peaks in Fig. 2

样品	v_D/cm^{-1}	v_G/cm^{-1}	v_{2D}/cm^{-1}	I_D/I_G	I_{2D}/I_G
A	1 347	1 582	2 693	0.72	0.74
B	1 349	1 580	2 695	0.79	0.71

层石墨烯,该比值大于1^[12]。根据表1中的数据,可知样品A和B中的石墨烯片厚,但Raman谱与文献[12]的石墨烯类似,因此称为类石墨烯片。另外,从表1中的数据还可以看出,样品B的 I_D/I_G 大于样品A的 I_D/I_G ,因此样品B中的类石墨烯片的缺陷较多,并且比样品A中的类石墨烯片厚,这是由于D峰对应于石墨稀的缺陷^[13]以及 I_{2D}/I_G 随石墨烯厚度的增大而减小^[9]。

图3是样品A和B的TEM照片,插图是高分辨TEM照片。图中的高分辨TEM照片表明形成的类石墨烯片是晶体结构,但金颗粒附近有较多的非晶成分,这就是表1中样品B的 I_D/I_G 比样

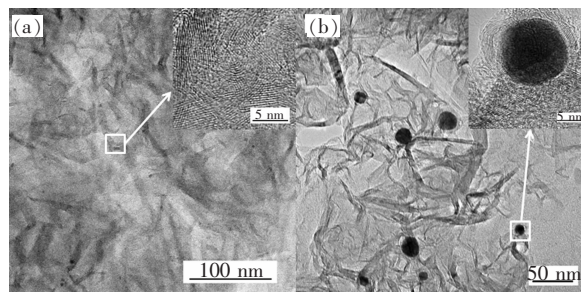


图3 样品 A(a) 和 B(b) 的 TEM 照片,插图是样品的高分辨 TEM 照片。

Fig.3 TEM images of specimens A (a) and B (b), the insets are the high-resolution TEM images of specimens.

品A大的可能原因之一。

图4是样品A和B的XPS宽谱,在~284.8, ~532.3 eV分别显示出C 1s和O 1s的XPS峰。

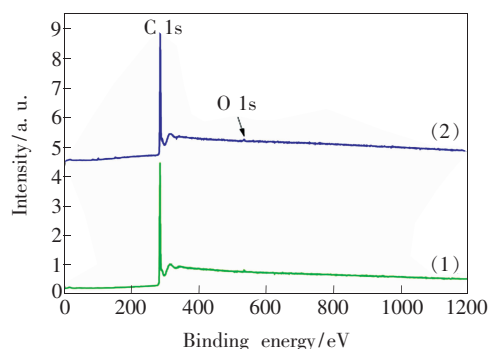


图4 样品 A 和 B 的 XPS 宽谱

Fig.4 XPS wide spectra of specimens A and B

为进一步分析C和O的键态,图5给出了C 1s和O 1s的XPS窄谱。由于每个窄谱是非对称的,意味着它由多峰组成,因此用有关XPS软件对每个窄谱进行了拟合,其结果如图5所示。如图5(a)和(c)所示,样品A的C 1s XPS谱由3个峰组成,分别位于~284.3, ~284.8, ~286 eV;而样品B的C 1s XPS谱由两个峰组成,分别位于~284.8, ~286 eV。这些峰中,位于~284.8 eV的峰归因于 $sp^2 C=C$ 键^[9],位于~284.3, ~286 eV的两个峰分别与C—H键和C—O—H基团有关^[14]。图5(b)和(d)的O 1s的XPS谱由一个峰拟合,分别位于~533, ~533.3 eV,它们归因于C—O—C基团^[15]。

图6是样品A和B的FTIR谱,各峰的峰位在表2中给出。图6中,位于562,605,625 cm^{-1} 的峰起源于不同种类C—H键的振动^[16],1384 cm^{-1} 的峰与C—O—C基团有关^[9],1368,1640 cm^{-1}

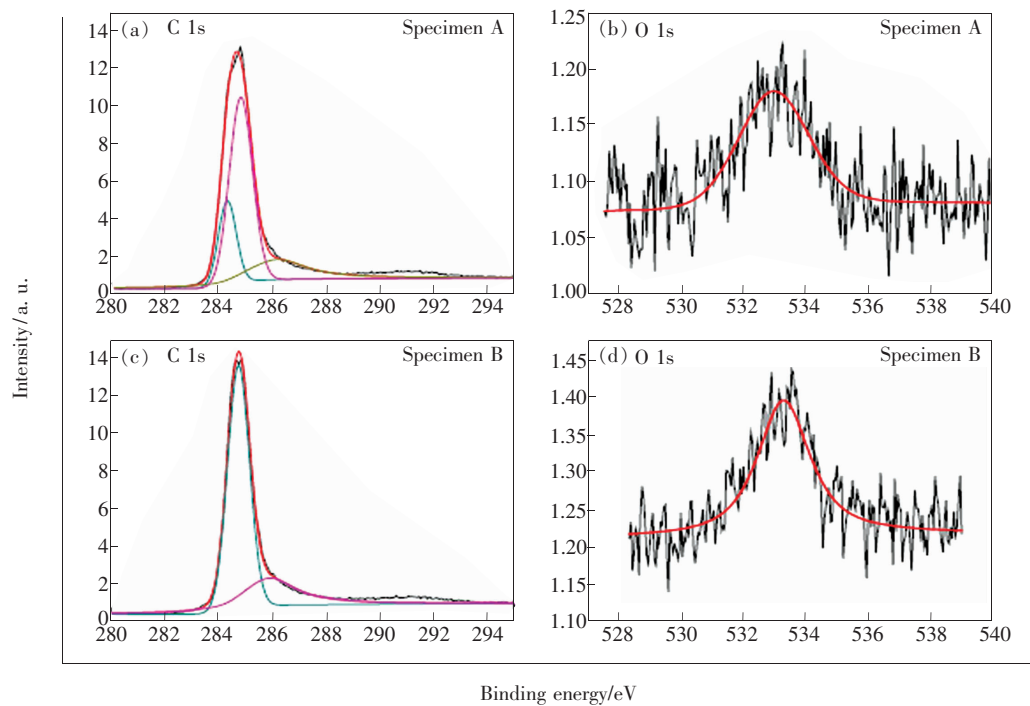


图 5 样品 A 和 B 的 C 1s 和 O 1s 的 XPS 窄谱

Fig. 5 C 1s and O 1s XPS narrow spectra of specimens A and B

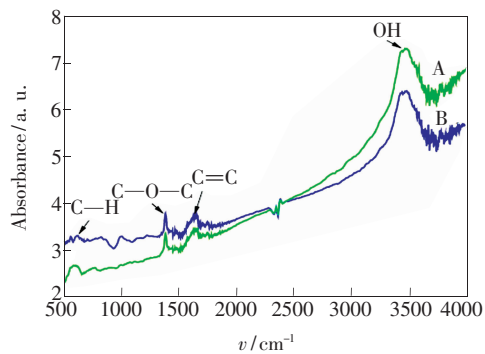


图 6 样品 A 和 B 的 FTIR 谱

Fig. 6 FTIR spectra of specimens A and B

的峰产生于不同芳香体系中 C=C 键的震动^[17], 3 410 ~ 3 469 cm^{-1} 的峰与—OH 基团有关^[9]。从图 6 可以看出, 样品 B 中含有较多的 C—H 基团, 这是由于谱 B 中与 C—H 基团有关的峰比谱 A 中相应的峰强。在图 6 中, 与 C—O—C 基团有关的峰的出现, 表明与 XPS 结果一致, 并说明 CVD 反应腔中的残余氧与类石墨烯片发生了作用。

以上结果表明利用碳点和金催化剂制备的类石墨烯纳米片在厚度和缺陷上有所不同, 这与它们的生长过程有关。在以前的工作中, 我们已研究了类石墨烯片依赖碳点和金催化剂的生长机制,

表 2 FTIR 谱中的峰位

Table 2 Positions of peaks in FTIR spectra

样品	$\nu_{\text{C-H}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{C-O-C}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{C=C}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{OH}} / \text{cm}^{-1}$
A	605	1 384	1 638	3 410 ~ 3 462
B	562, 625	1 384	1 640	3 410 ~ 3 469

详细的机制可以参看文献[8]和[18], 这里不再赘述。二者的主要差别是: CH_4 由热钨丝分解形成的碳氢基团在碳点上可以进一步分解为碳原子从而形成石墨烯片; 而对于金膜, 先在 Si 衬底上熔化形成纳米颗粒, 然后碳氢基团在金纳米颗粒上形成碳原子, 经溶解再析出形成石墨烯片。很明显, 前者比后者形成石墨烯片的速度快, 因此在碳点周围聚集的碳氢基团比在金纳米颗粒周围的少。另外, 碳氢基团在石墨烯的表面上能够快速扩散运动到石墨烯片的边缘, 促进石墨烯片长大^[19]。因此, 依赖碳点形成的石墨烯片沿其表面不断长大; 而依赖金纳米颗粒形成的石墨烯片, 由于金纳米颗粒周围较多碳氢基团的阻碍, 沿其表面的生长速率减小, 沉积到石墨烯片上的碳氢基团促进石墨烯片厚度增大。因此, 样品 B 中的类石墨烯片比样品 A 中的类石墨烯片厚。同时, 由

于金纳米颗粒周围有较多的碳氢基团,形成碳原子的速率减慢以致于较多的碳氢基团在石墨烯片中存在,这就是样品 B 中的类石墨烯片有较多缺陷的原因,并且被图 6 的结果所证实。

3.2 类石墨烯片的发光性能

图 7 是样品 A 和 B 的发光谱,表明类石墨烯片产生了弱的蓝光和强的绿光。从图 7 可以明显地看出,谱(2)中的发光带相对于谱(1)中的发光带发生了蓝移,但发光强度有所降低,这与催化剂引起类石墨烯片带宽和缺陷的改变有关。在文献[9]中,我们对类石墨烯片蓝光和绿光产生的机制已进行了研究,它们分别产生于类石墨烯片中的乙烯基和 σ^* 与 π 带之间的跃迁以及 π^* 与 π 带之间的跃迁。这里,我们主要研究上述类石墨烯片发光性能产生差异的原因。

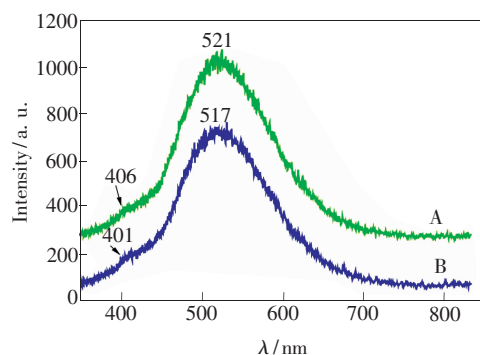


图 7 样品 A 和 B 的光致发光谱

Fig. 7 Photoluminescence spectra of specimens A and B

对于依赖金颗粒生长的类石墨烯片,图 3(b)的高分辨 TEM 照片显示出金颗粒与类石墨烯片的紧密接触。另外,类石墨烯片是依赖从溶解在纳米金颗粒中的碳原子的析出而形成^[8],即金颗粒与类石墨烯片发生了化学作用,并非是一般的

物理吸附。由于金与碳电负性的差异,电荷从金原子向碳原子发生转移,在金颗粒与类石墨烯片的界面形成 $C^{\delta-}-Au^{\delta+}$ 偶极层。Gong 等^[20]的研究表明界面偶极层可以使石墨烯产生带隙,因此金颗粒与类石墨烯片界面的 $C^{\delta-}-Au^{\delta+}$ 偶极层可以增大类石墨烯片的带隙宽度。而依赖碳点生长的类石墨烯片,由于不发生电荷转移,因此碳点对类石墨烯片带隙宽度的影响很小。类石墨烯片带隙的增大导致了 π^* 与 π 带之间的能隙增大^[21],结果依赖金颗粒生长的类石墨烯片的发光带发生了蓝移,即图 7 显示出的结果。

在 3.1 节,已分析了样品 B 比样品 A 含有较多的缺陷,并且样品 B 中的类石墨烯片比样品 A 的类石墨烯片厚,这意味着样品 B 中的类石墨烯片有较多的悬挂键。而悬挂键起到降低发光效率的作用^[22-23],因此图 7 显示样品 B 的发光强度比样品 A 低。

4 结 论

利用 HFCVD 在沉积有碳点和金催化剂层的 Si 衬底上制备了类石墨烯纳米片。用表征仪器 FESEM、TEM、显微 Raman 光谱仪、FTIR 等研究了类石墨烯纳米片的结构和组成。分析了碳点和金催化剂导致类石墨烯纳米片结构变化的原因。在 Ramalog 系统对类石墨烯纳米片的发光性能进行了研究,结果表明:同依赖碳点形成类石墨烯纳米片的发光性能相比,依赖金催化剂形成类石墨烯纳米片的发光带产生了蓝移,但发光强度有所降低,这产生于金引起类石墨烯纳米片带隙和缺陷的变化。这一研究结果可以丰富石墨烯基材料的光学知识,并用于石墨烯基材料光电子器件的研制。

参 考 文 献:

- [1] Zhou S Y, Gweon G H, Fedorov A V, *et al.* Substrate-induced bandgap opening in epitaxial graphene [J]. *Nat. Mater.*, 2007, 6(10):770-775.
- [2] Lv R, Terrones M. Towards new graphene materials: Doped graphene sheets and nanoribbons [J]. *Mater. Lett.*, 2012, 78:209-218.
- [3] Han M Y, Özyilmaz B, Zhang Y, *et al.* Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 98(20):206805-1-4.
- [4] Sahu B, Min H, Banerjee S K. Edge saturation effects on the magnetism and band gaps in multilayer graphene ribbons and flakes [J]. *Phys. Rev. B*, 2011, 84(7):075481-1-8.
- [5] Ostrikov K, Neyts E C, Meyyappan M. Plasma nanoscience: From nano-solids in plasmas to nano-plasmas in solids [J]. *Adv. Phys.*, 2013, 62(2):113-224.

- [6] Levchenko I, Volotskova O, Shashurin A, *et al.* The large-scale production of graphene flakes using magnetically-enhanced arc discharge between carbon electrodes [J]. *Carbon*, 2010, 48(15):4556-4577.
- [7] Seo D H, Kumar S, Ostrikov K. Control of morphology and electrical properties of self-organized graphenes in a plasma [J]. *Carbon*, 2011, 49(13):4331-4339.
- [8] Wang B B, Zheng K, Cheng Q J, *et al.* Formation and electron field emission of graphene films grown by hot filament chemical vapor deposition [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2014, 144(1-2):66-74.
- [9] Wang B B, Ostrikov K, Zheng K, *et al.* Multiband photoluminescence from carbon nanoflakes synthesized by hot filament CVD: Towards solid-state white light sources [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2(16):2851-2858.
- [10] Liu W T, Wu S W, Schuck P J, *et al.* Nonlinear broadband photoluminescence of graphene induced by femtosecond laser irradiation [J]. *Phys. Rev. B*, 2010, 82(8):081408(R)-1-4.
- [11] Stöhr R J, Kolesov R, Pflaum J, *et al.* Fluorescence of laser-created electron-hole plasma in graphene [J]. *Phys. Rev. B*, 2010, 82(12):121408(R)-1-4.
- [12] Li X, Cai W, An J, *et al.* Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils [J]. *Science*, 2009, 324(5932):1312-1314.
- [13] Wang H, Zhou Y, Wu D, *et al.* Synthesis of boron-doped graphene monolayers using the sole solid feedstock by chemical vapor deposition [J]. *Small*, 2013, 9(8):1316-1320.
- [14] Wagner C D, Riggs W M, Davis L E, *et al.* *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* [M]. Eden Prairie: Perkin-Elmer Physical Electronics Division, 1979:38.
- [15] Wang B B, Ostrikov K, Gong C S, *et al.* Structure- and composition-dependent electron field emission from nitrogenated carbon nanotips [J]. *J. Appl. Phys.*, 2012, 112(8):084304-1-7.
- [16] Hu A, Duley W W. 16 – 20 μm spectra of carbon nanoparticles [J]. *The Astrophysical Journal*, 2008, 672(1):L81-L83.
- [17] Fuente E, Menéndez J A, Díez M A, *et al.* Infrared spectroscopy of carbon materials: A quantum chemical study of model compounds [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107(26):6350-6359.
- [18] Wang B B, Zheng K, Cheng Q J, *et al.* Catalyst-free growth mechanism and structure of graphene-like nanosheets formed by hot-filament CVD [J]. *Chem. Vap. Deposition*, 2014, 20(10-12):345-351.
- [19] Zhao J, Shaygan M, Eckert J, *et al.* A growth mechanism for free-standing vertical graphene [J]. *Nano Lett.*, 2014, 14(6):3064-3071.
- [20] Gong C, Lee G, Shan B, *et al.* First-principles study of metal-graphene interfaces [J]. *J. Appl. Phys.*, 2010, 108(12):123711-1-8.
- [21] Wang B B, Cheng Q J, Wang L H. The effect of temperature on the mechanism of photoluminescence from plasma-nucleated, nitrogenated carbon nanotips [J]. *Carbon*, 2012, 50(10):3561-3571.
- [22] Peng Y C, Zhao W X, Fu G S. *Physics of Low-dimensional Semiconductor* [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2011:50 (in Chinese).
- [23] Wang L, Zang X H, Wang C, *et al.* Research progress in application of graphene for sample preparation [J]. *Chin. J. Anal. Chem.* (分析化学), 2014, 42(1):136-144 (in Chinese).



党纯(1966-),女,河南驻马店人,副教授,1987年于河南师范大学获得学士学位,主要从事材料的制备和计算物理方面的研究。

E-mail: 2581871173@qq.com