

# 电场诱导氧化石墨烯的极化动力学特性研究\*

高岩 陈瑞云 吴瑞祥 张国锋 肖连团† 贾锁堂

(山西大学激光光谱研究所, 量子光学与光量子器件国家重点实验室, 太原 030006)

(2013年7月31日收到; 2013年9月5日收到修改稿)

本文通过外加电场改变氧化石墨烯团簇分子的共振能量, 利用激光激发氧化石墨烯产生的共振荧光特性测量氧化石墨烯在电场作用下的极化动力学特性. 发现存在外加电场使得荧光共振峰的半高全宽趋于饱和的时间特性, 而不同的氧化石墨烯团簇分子的荧光共振峰的暂态特性同时反映了电场对氧化石墨烯产生定向极化和变形极化的动力学特性.

**关键词:** 氧化石墨烯, 团簇分子, 电场, 极化动力学

**PACS:** 36.40.Cg, 33.20.-t, 33.50.Dq, 33.80.-b

**DOI:** 10.7498/aps.62.233601

## 1 引言

石墨烯<sup>[1-3]</sup>具有特殊的纳米结构和奇特的物理性质, 已经展示出了极其重要的科学意义和应用价值. 氧化石墨烯<sup>[4-7]</sup>是石墨烯的一种氧化衍生物, 由于含氧官能团的加入对碳原子之间的相互作用和电子输运性能产生了重大影响, 同时含氧基团位置以及含氧比例的不同, 导致氧化石墨烯与石墨烯相比具有更为复杂的光学性质. 氧化石墨烯光学性质的多样性已被广泛应用于非线性光学材料<sup>[8]</sup>以及锁模激光器的吸收材料<sup>[9]</sup>等. 2009年, Mkhoyan等人用环形暗场照明以及扫描隧道显微技术对氧化石墨烯中的氧原子和碳原子的相对位置进行精确定位, 并用能量损失光谱对氧化石墨烯中的氧原子和碳原子含量进行测量<sup>[10]</sup>, 发现由含氧基团形成的 $sp^3$ 电子轨道和由碳原子形成的 $sp^2$ 电子轨道并存于氧化石墨烯当中. 由碳原子形成的 $sp^2$ 电子轨道被由含氧基团形成的 $sp^3$ 电子轨道分割成大小不等的碳原子团簇大分子. 人们通过对氧化石墨烯团簇大分子电子动力学进行研究<sup>[11]</sup>, 发现不同结构的团簇分子电子轨道中电子对激光激发的响应也不相同. 最近理论研究表

明<sup>[12]</sup>, 具有80个原子的氧化石墨烯团簇分子能够被精确计算出团簇分子中各原子的能量大小及电子态密度分布.

利用电场操控氧化石墨烯团簇分子极化取向, 从而改变氧化石墨烯的吸收与荧光特性, 对于研究利用氧化石墨烯制备光量子器件具有重要作用. 然而, 至今人们还没有研究氧化石墨烯在电场作用下的动力学性质. 这里我们利用外加电场改变氧化石墨烯团簇分子的共振能量, 通过共焦扫描荧光显微系统测量激光激发氧化石墨烯团簇分子的荧光, 研究其在电场作用下的极化动力学特性.

## 2 实验原理

如图1(a)所示, 实验系统<sup>[13]</sup>中使用共焦扫描荧光显微镜(Nikon TE2000-U)作为主体框架. 一台输出波长为635 nm, 能够实现连续光和皮秒脉冲光可调的二极管激光器(PicoQuant, PDL808)作为实验系统的激发光源. 工作于皮秒脉冲状态时的激光脉冲宽度为70 ps (FWHM), 内触发工作频率为80 MHz. 首先将激光通过一个偏振分光棱镜以获得线偏振光, 然后再经过一个 $\lambda/4$ 波片将线偏光转变为圆偏光, 用于激发位于三维纳米平台上的

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2012CB921603, 2010CB923103)、国家高技术研究发展计划(批准号: 2011AA010801)、国家自然科学基金(批准号: 11374196, 11174187, 10934004, 11204166)、国家国际科技合作专项(批准号: 2001DFA12490)、国家基金创新团队(批准号: 60821004)、山西省科技基础条件平台建设项目(批准号: 2011091016)和教育部博士点基金(批准号: 20121401120016)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: xlt@sxu.edu.cn

样品. 激光首先通过一个激发滤波片滤去激发区域以外波长的光, 然后通过一个二向色镜反射进入数值孔径为 1.3 的油浸显微镜物镜 (100 $\times$ , Nikon), 物镜将激光聚焦到置于纳米位移台的样品上对氧化石墨烯样品进行激发. 实验中使用的二向色镜是 Semrock 公司的 CY5-4040A, 对于 635 nm 的激发光被很好的反射, 而对于波长大于 670 nm 的荧光透射率大于 98%. 氧化石墨烯被激发后发射的

荧光光子被同样的物镜收集后通过二向色镜、发射滤波器和陷波滤波器滤去除样品荧光之外的杂散光, 通过一个焦距为 20 cm 的管状透镜聚焦到一个 100  $\mu\text{m}$  的高能针孔上进行空间滤波, 将来自物方焦平面非共焦位置的信号和杂散光滤掉, 使得只有处于共焦区域的氧化石墨烯样品发出的荧光通过针孔之后进入单光子探测器 (SPCM, PerkinElmer SPCM-AQR-15) 进行探测.

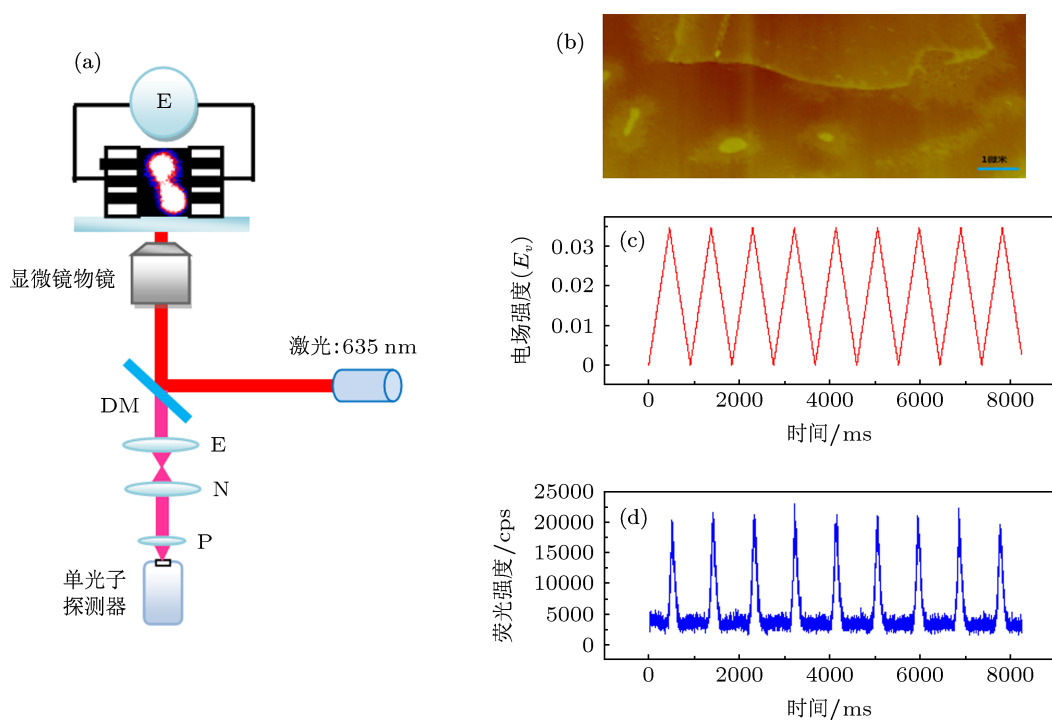


图 1 (a) 电场诱导氧化石墨烯极化动力学的实验装置示意图 (DM: 二向色镜; E: 激发滤波片; N: 陷波滤波器; P: 100  $\mu\text{m}$  的高能针孔); (b) 原子力显微镜对单层氧化石墨烯样品的三维扫描图; (c) 施加于氧化石墨烯样品的三角波电场调制信号; (d) 为三角波电场作用下氧化石墨烯样品受激产生的荧光共振峰

氧化石墨烯样品由经典的 Hummer 法制成的, 纯度和单层率都达到 99%, 经过充分稀释, 氧化石墨烯水溶液的浓度为 0.004 mg/ml, 通过悬涂法 (3000 r/min) 将其涂覆在玻璃基片上, 使得试验中所用到的样品为单层氧化石墨烯. 图 1(b) 显示的是利用原子力显微镜对单层氧化石墨烯样品的三维扫描图, 显示出在玻璃基片上的氧化石墨烯样品, 并且符合单片 (层) 状结构的特征.

在涂覆样品的玻璃基片上加装铝制电极, 电极间隔为 2 mm. 分子样品放置于一个三维纳米位移平台 (Tritor 200/20 SG) 上进行三维扫描, 利用 Labview 程序来控制三维纳米位移平台的移动并分析处理氧化石墨烯团簇分子的荧光信号.

### 3 实验结果与分析

极性分子在电场中的极化包括分子的定向极化和变形极化两种情况. 把分子置于外加电场  $\mathbf{E}$  中, 其中电荷分布会发生变化, 产生诱导偶极  $\boldsymbol{\mu}_{\text{ind}} = -\boldsymbol{\partial} \cdot \mathbf{E}$ . 其中,  $\boldsymbol{\partial}$  为诱导极化率, 用于分子变形的定量标度.  $\boldsymbol{\partial}$  越大的分子,  $\boldsymbol{\mu}_{\text{ind}}$  越大, 分子的变形性也就越大. 极性分子按照电场的方向排列称作分子的定向极化. 在电场作用下分子的偶极为固有偶极和诱导偶极之和.

这时分子在电场中的能量变化

$$\Delta E_n = -(\boldsymbol{\mu}_0 + \boldsymbol{\mu}_{\text{ind}}) \cdot \mathbf{E}. \quad (1)$$

分子在外场作用下, 能量随着分子的定向极化

和变形极化而发生变化. 当达到稳定工作状态时,

$$\Delta E_n = -\mu_0 \cdot E + \partial E^2, \quad (2)$$

其中  $\mu_0$  为固有偶极.

图 1(c) 显示的是外加的三角波电场调制信号, 图 1(d) 为相应三角波电场作用下氧化石墨烯样品受激出现的荧光变化特性. 表明氧化石墨烯分子在电场作用下的能量变化使得氧化石墨烯分子从非共振作用到共振吸收的变化特性.

图 2 为对氧化石墨烯团簇分子外加电场能量下荧光共振峰半高全宽随时间增大并趋于饱和的特性, 这是外加电场对氧化石墨烯团簇分子产生定向极化和变形极化的结果, 如 (1) 式所示, 由于分子固有偶极矩与外加电场的的作用以及诱导偶极矩是随时间缓慢变化的, 所以荧光共振峰半高全宽随时

间缓慢增大最终趋于饱和, 饱和时间为 22.7 s. 荧光共振峰线宽的涨落性质是因为处于室温工作状态的氧化石墨烯团簇分子的电子能级存在多普勒加宽效应产生的.

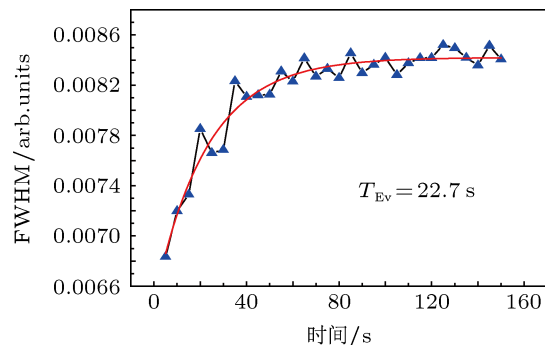


图 2 氧化石墨烯团簇分子荧光共振峰半高全宽 (FWHM) 的饱和特性, 外加电场强度为 1 kV/mm

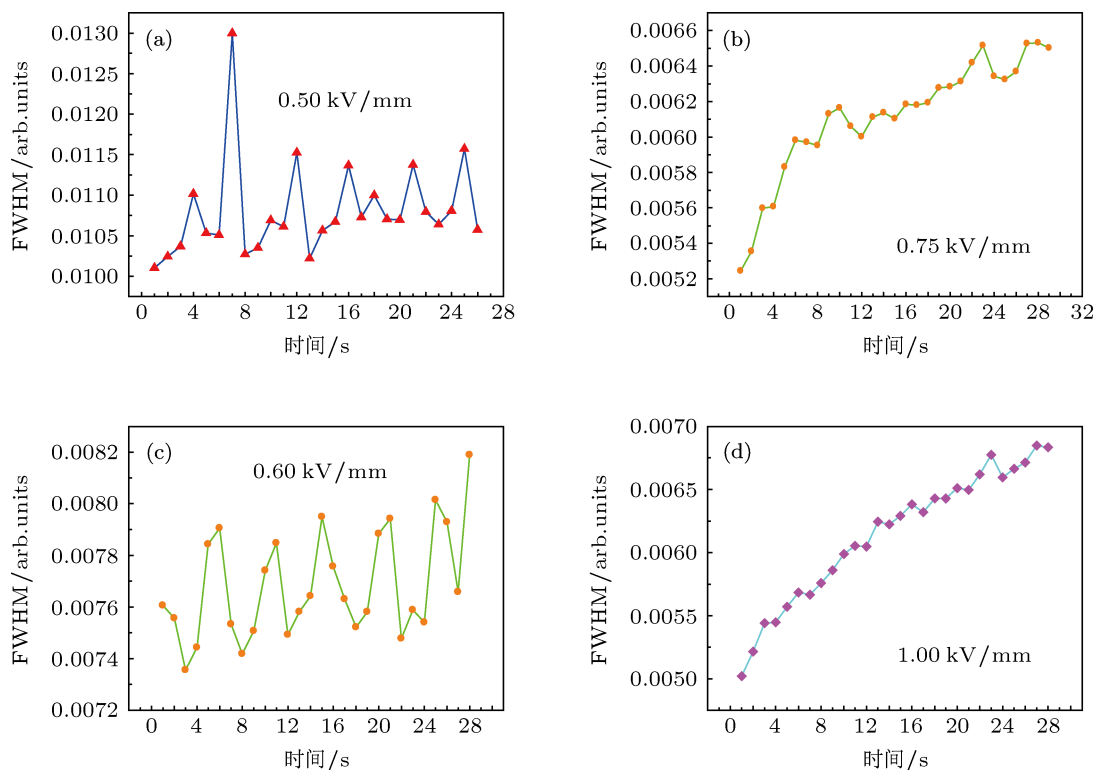


图 3 氧化石墨烯团簇分子在不同电场幅度作用下共振峰半高全宽的不同响应 (a)—(d) 分别外加三角波峰值电场为 0.5 kV/mm, 0.6 kV/mm, 0.75 kV/mm, 和 1 kV/mm 作用的结果

如图 3 所示氧化石墨烯团簇分子在不同外加电场下荧光共振峰半高全宽的变化, 当外加电场能量较小时, 分子荧光共振峰半高全宽没有明显变化, 只是在某一值范围上下振动, 如图 3(a), (b) 所示, 这同样是因为氧化石墨烯团簇分子的电子能级的多普勒加宽效应产生的结果. 而随着外加电场的增大, 荧光共振峰半高全宽有增大并趋于饱和的趋势, 如图 3(c), (d) 所示. 这是由于分子的定向极化和变形

极化随着外加电场  $E$  的增大而增大,  $E$  越大,  $\mu_{ind}$  越大, 分子的变形性也就越大, 同时极性分子的定向极化过程会加快.

由于氧化石墨烯样品不同团簇分子中的碳原子和氧原子的比例以及氧化官能团所处的位置不同, 都使得氧化石墨烯样品团簇分子的固有偶极不同, 以及对光场和电场的响应不尽相同. 通过扫描样品选择激发不同位置的氧化石墨烯团簇分子, 我

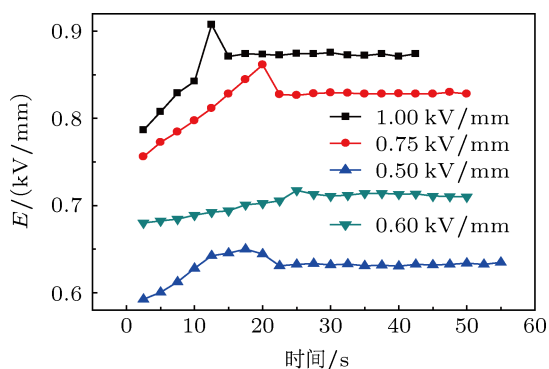


图4 不同氧化石墨烯团簇分子在电场作用下荧光共振峰变化特性

们测量了团簇分子荧光共振峰及其随时间的变化特性,如图4所示.测量结果表明不同的团簇分子荧光共振峰对应的电场强度不同,即在电场中团簇分子的能量变化不一样.同时荧光共振峰的暂态特

性反映了外加电场对氧化石墨烯团簇分子产生的定向极化和变形极化的动力学过程.

## 4 结论

我们利用外加电场改变氧化石墨烯团簇分子的共振能量,利用激光激发氧化石墨烯共振荧光的变化特性测量氧化石墨烯在电场作用下的极化动力学特性.发现外加电场对氧化石墨烯团簇分子产生的定向极化和变形极化的特性使得荧光共振峰趋于饱和.研究外加电场作用下氧化石墨烯团簇分子的极化动力学特性,能够用于对氧化石墨烯共振吸收与荧光强度的操控,从而调节制备光量子器件的氧化石墨烯团簇分子的光电性质.

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Geim A K 2009 *Science* **324** 1530
- [3] Yang Z, Gao R G, Hu N T, Chai J, Cheng Y W, Zhang L Y, Wei H, Kong E S W, Zhang Y F 2012 *Nano-Micro Lett.* **4** 1
- [4] Eda G, Chhowalla M 2010 *Adv. Mater.* **22** 2392
- [5] He C L, Zhuge F, Zhou X F 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 232101
- [6] Kim, T W, Gao Y, Acton O, Yip H L, Ma H, Chen H Z, Jen A K Y 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 023310
- [7] Mattevi C, Eda G, Agnoli S, Miller S, Mkhoyan K A, Celik O, Mastrogiovanni D, Granozzi G, Garfunkel E, Chhowalla M 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 2577
- [8] Lu J J, Feng M, Zhan H B 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 014204 (in Chinese) [陆晶晶, 冯苗, 詹红兵 2013 物理学报 **62** 014204]
- [9] Yang J M, Yang Q, Liu J, Wang Y G, Yuen H T 2013 *Chin. Phys. B* **22** 094210
- [10] Mkhoyan K A, Alexander W, Contryman, John S, Derek A Stewart, Eda G, Mattevi C, Miller S, Chhowalla M 2009 *Nano Lett.* **9** 1058
- [11] Liu Z B, Zhao X, Zhang X L, Wu Y P, Chen Y S, Tian J G 2011 *J. Phys. Chem. Lett.* **2** 1972
- [12] Liu L Z, Wang L, Gao J F, Zhao J J, Gao X F 2012 *Carbon* **50** 1690
- [13] Zhang G F, Zhang F, Cheng F Y, Sun J H, Xiao L T, Jia S T 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2364 (in Chinese) [张国峰, 张芳, 程峰钰, 孙建虎, 肖连团, 贾锁堂 2009 物理学报 **58** 2364]

# Electric field induced polarization dynamics of graphene oxide<sup>\*</sup>

Gao Yan   Chen Rui-Yun   Wu Rui-Xiang   Zhang Guo-Feng  
Xiao Lian-Tuan<sup>†</sup>   Jia Suo-Tang

(State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optics Devices Institute of Laser Spectrum Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

(Received 31 July 2013; revised manuscript received 5 September 2013)

## Abstract

We have changed the resonance energy of the graphene oxide molecular clusters by using the external electric field. From the graphene oxide resonance fluorescence we could study the polarization dynamics of graphene oxide under the electric field. It is found that the electric field makes the FWHM of fluorescence resonance peak tend to be saturated, and the temporal change of fluorescence resonance of the graphene oxide molecular clusters reflects the directional polarization and the deformation polarization generated in the graphene oxide due to the electric field.

**Keywords:** graphene oxide, cluster molecules, electronic field, polarization dynamics

**PACS:** 36.40.Cg, 33.20.-t, 33.50.Dq, 33.80.-b

**DOI:** 10.7498/aps.62.233601

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2012CB921603, 2010CB923103), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2011AA010801), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11374196, 11174187, 10934004, 11204166), the International Science & Technology Cooperation Program of China (Grant No. 2001DFA12490), NSFC Project for Excellent Research Team (Grant No. 61121064), the Natural Science Foundation of Shanxi Province, China (Grant No. 2011091016), and the Doctoral Foundation of the Education Ministry of China (Grant No. 20121401120016).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: xlt@sxu.edu.cn