

## 基于化学气相沉积方法的石墨烯-光子晶体光纤的制备研究

王晓愚 毕卫红 崔永兆 付广伟 付兴虎 金娃 王颖

## Synthesis of photonic crystal fiber based on graphene directly grown on air-hole by chemical vapor deposition

Wang Xiao-Yu Bi Wei-Hong Cui Yong-Zhao Fu Guang-Wei Fu Xing-Hu Jin Wa Wang Ying

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 194202 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200750

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200750>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

#### 化学气相沉积石墨烯薄膜的洁净转移

Clean transfer of chemical vapor deposition graphene film

物理学报. 2019, 68(9): 096801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190279>

#### 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

Preperetions of bi-layer and multi-layer graphene on copper substrates by atmospheric pressure chemical vapor deposition and their mechanisms

物理学报. 2017, 66(5): 058101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.058101>

#### 双层石墨烯的化学气相沉积法制备及其光电器件

Synthesis of bilayer graphene via chemical vapor deposition and its optoelectronic devices

物理学报. 2017, 66(21): 218101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.218101>

#### 介电层表面直接生长石墨烯的研究进展

Research progress of direct synthesis of graphene on dielectric layer

物理学报. 2017, 66(21): 216804 <https://doi.org/10.7498/aps.66.216804>

#### 类化学气相沉积法制备缺陷可控的三维石墨烯泡沫及其复合电极电化学性能

Preparation of three-dimensional graphene foam with controllable defects by closed-environment chemical vapor deposition method and composite electrode electrochemical performance

物理学报. 2020, 69(14): 148101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200454>

#### 石墨烯封装单层二硫化钼的热稳定性研究

Thermal stability of MoS<sub>2</sub> encapsulated by graphene

物理学报. 2018, 67(22): 226501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181255>

# 基于化学气相沉积方法的石墨烯-光子晶体光纤的制备研究\*

王晓愚 毕卫红<sup>†</sup> 崔永兆 付广伟 付兴虎 金娃 王颖

(燕山大学信息科学与工程学院, 河北省特种光纤与光纤传感重点实验室, 秦皇岛 066004)

(2020 年 5 月 18 日收到; 2020 年 6 月 17 日收到修改稿)

本文利用常压化学气相沉积方法, 在光子晶体光纤内孔壁上直接生长石墨烯薄膜, 实现了石墨烯-光纤复合材料的直接制备. 研究发现光纤中石墨烯层数和缺陷主要受生长温度、生长时间以及甲烷流量等参数影响. 拉曼光谱和扫描电子显微镜等表征结果表明: 石墨烯在光子晶体光纤孔内的生长均匀性良好, 适当的高温、较长的生长时间以及合适的甲烷流量有利于生长高质量的石墨烯. 石墨烯-光子晶体光纤复合材料的制备, 对基于光纤平台的石墨烯光电器件的研究、开发和应用有着重要的推动作用, 也为石墨烯全光纤集成应用提供了新的思路.

**关键词:** 石墨烯, 石墨烯-光子晶体光纤, 化学气相沉积, 拉曼光谱

**PACS:** 42.81.-i, 68.65.Pq, 81.05.ue, 81.15.Gh

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200750

## 1 引言

2004 年, 英国曼彻斯特大学的 Novoselov 等<sup>[1]</sup>利用透明胶带通过微机械剥离法成功地在室温下制备出仅有单原子厚度的石墨烯材料. 此后, 以石墨烯理论为基础的二维功能材料<sup>[2-4]</sup>研究引起了科学家们对石墨烯应用领域更大的关注, 加速推动了石墨烯产业的发展. 近十年来, 石墨烯在光通信和光传感领域的应用研究也越来越广泛. 得益于带隙可调以及宽带光响应的特点, 石墨烯在光探测器<sup>[5]</sup>、光纤激光器<sup>[6]</sup>以及全光调制<sup>[7]</sup>等方面都被证实有潜在的应用前景. 然而, 石墨烯超薄的二维结构决定了石墨烯很难被单独使用, 需要依托衬底才能发挥其优异的性能. 目前, 石墨烯主要的制备方法包括: 机械剥离法<sup>[8]</sup>、氧化还原法<sup>[9]</sup>、碳化硅外延生长<sup>[10]</sup>、化学气相沉积<sup>[11-13]</sup>等方式. 为了将石

烯材料引入光纤系统中, 一种方式是通过化学气相沉积法将生长的石墨烯薄膜转移到光纤表面, 制备石墨烯-光纤复合结构<sup>[14,15]</sup>. 但是石墨烯不可避免的转移过程大大限制了其性能的发挥, 转移过程中引入的杂质会影响石墨烯的电学特性, 而褶皱和破损更是限制了石墨烯的大尺寸、大规模的应用. 同时, 为了达到光纤与石墨烯材料有效的光-物质相互作用, 光纤均需要经过特殊的结构处理, 如利用侧抛技术形成的 D 型光纤<sup>[14]</sup>为石墨烯的涂覆提供支撑平台, 或者将石墨烯薄层卷覆在拉锥后的微纳光纤表面进行研究<sup>[7,15]</sup>, 都严重破坏了光纤的原始结构; 另一种方式是将石墨烯悬浮液注入到光子晶体光纤中<sup>[16]</sup>, 利用该光纤灵活的结构特性可调节光纤中的倏逝波与石墨烯之间相互作用强度. 然而, 悬浮液的不均匀和引入的杂质会破坏光纤传输模式和光传输稳定性. 因此, 本文基于常压化学气相沉积法 (atmospheric chemical vapor deposition, APCVD) 在光子晶体光纤内孔壁上直接生长了石

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2019YFC1407900, 2017YFC1403800)、国家自然科学基金重点项目 (批准号: 61735011) 和河北省重点研发计划项目 (批准号: 18273302D) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: whbi@ysu.edu.cn

石墨烯薄膜, APCVD 法作为一种自下而上的制备方法可以有效地将前驱气体送至目标衬底表面, 通过吸附、裂解、成核、扩散等过程最终成膜<sup>[17]</sup>. 利用甲烷作为碳源, 五层空气孔光子晶体光纤作为衬底, 在无金属催化的条件下成功地制备了均匀性良好、层数可控的石墨烯-光子晶体光纤 (graphene-photonic crystal fiber, G-PCF) 复合材料, 为石墨烯在光子学领域的应用研究提供了一种高效、便捷的制备方式, 也为二维材料在光纤系统中的应用提供了新的思路.

## 2 实验

### 2.1 单层石墨烯和少层石墨烯的制备

石墨烯的生长使用自制的 APCVD 系统完成, 示意图如图 1 所示. 生长过程如下: 支撑光纤所用石英基片分别经无水乙醇和去离子水超声处理 5 min, N 气吹干备用; 光子晶体光纤去掉涂覆层, 两端切平, 长度为 4 cm, 同石英基片一起放入管式炉的石英管内; 关闭炉盖, 抽真空检验气密性良好, 设置温度曲线, 开始升温; 在常压状态与 Ar 气氛下升温至 1020—1070 °C, 升温速率为 16 °C/min, Ar 气流量始终保持 50 sccm (1 sccm = 1 ml/min), 在实际温度达到目标温度之前, 提前 15 min 通入 H<sub>2</sub> 气和 CH<sub>4</sub> 气体, H<sub>2</sub> 气流量为 50 sccm, CH<sub>4</sub> 流量为 6—22 sccm; 稳定生长 1—8 h 后, 利用滑轨将高温炉移出光纤加热区域, 实现快速降温.

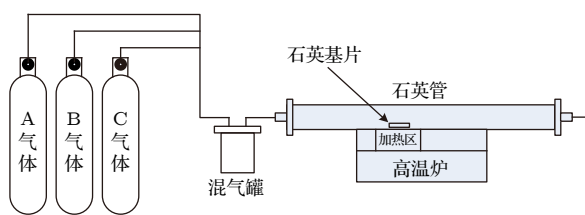


图 1 石墨烯生长系统示意图

Fig. 1. Schematic diagram of graphene growth system.

### 2.2 石墨烯的表征

生长后的石墨烯-光子晶体光纤采用光学显微镜 (optical microscope, OM)、扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 以及拉曼 (Raman) 光谱进行表征. 其中 Raman 光谱仪型号为 HORIBA XploRA PLUS, 波长采用 532 nm; SEM 为 Zeiss-supra55, 场发射电压为 30 kV.

## 3 结果与分析

石墨烯生长所用的衬底光纤为五层空气孔包层结构的光子晶体光纤, 孔直径为 3.85  $\mu\text{m}$ 、孔间距为 5.58  $\mu\text{m}$ , 包层直径为 125  $\mu\text{m}$ , 如图 2(a) 所示. 通过控制生长温度、生长时间、甲烷的流量等参数可以在光纤孔壁上涂覆不同层数的石墨烯. 将生长后的石墨烯-光子晶体光纤 (G-PCF) 从中间掰断, 可以在破损的端面空气孔处明显看到突出来的薄层材料. 如图 2(b) 所示, 该材料形状类似管状结构, 说明在光纤孔壁上成功生长了石墨烯, 且石墨烯薄膜的连续性和稳定性较好.

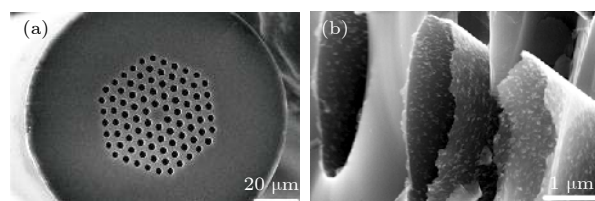


图 2 (a) 用于生长石墨烯的光子晶体光纤端面 SEM 图; (b) G-PCF 破损端面空气孔处突出的管状石墨烯

Fig. 2. (a) SEM image of the G-PCF end surface; (b) SEM image of a tube-like graphene protruding out of air-holes of the fractured G-PCF.

通过拉曼显微镜的共聚焦功能, 可以精准的将激光光斑中心聚焦到目标点位置. 如图 3(a) 所示, 利用不同折射率材料在光照下衬度不同, 将焦点聚焦在 G-PCF 孔内时可以明显分辨出周期性空气孔排列形成的相间条纹. 图 3(b) 是将光斑靠近离光纤纤芯最近的第一层空气孔处聚焦后测得的拉曼光谱图. 从图 3(b) 可以看到石墨烯典型的三个特征峰, D 峰峰位中心位于 1350  $\text{cm}^{-1}$  附近, 该峰的产生涉及到石墨烯面内横向光学支 iTO 声子与一个缺陷的谷间散射, 为二阶双共振拉曼散射过程. 所以 D 峰通常表征石墨烯样品中的缺陷, 也可以表征石墨烯的底面化学反应, 包括  $\text{sp}^2$  轨道碳原子转变成  $\text{sp}^3$  轨道碳原子<sup>[18,19]</sup>. G 峰峰位中心出现在 1596  $\text{cm}^{-1}$ , 由石墨烯  $\text{sp}^2$  轨道碳原子的面内共振产生, 具有  $E_{2g}$  对称性, 是单层石墨烯中唯一的一个一阶拉曼散射过程<sup>[18]</sup>. 2D 峰的产生则与 D 峰的形成过程相似, 均为二阶双共振拉曼散射过程, 区别是 2D 峰是与 K 点附近的 iTO 光学声子发生两次谷间非弹性散射产生的. 该峰峰位中心通常约为 D 峰的两倍, 因此表示为 2D 峰, 但值得注意的是,

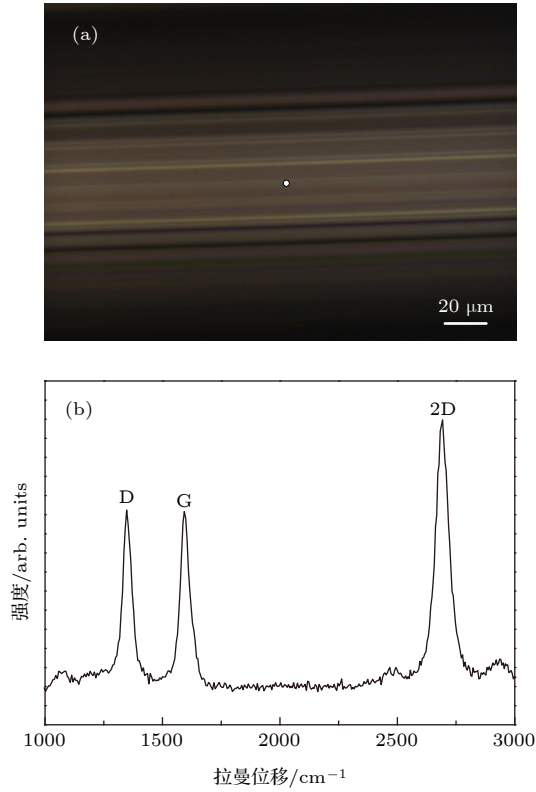


图3 (a) G-PCF 拉曼显微镜成像图; (b) G-PCF 拉曼光谱图

Fig. 3. (a) Raman image of the G-PCF; (b) Raman spectrum of the G-PCF.

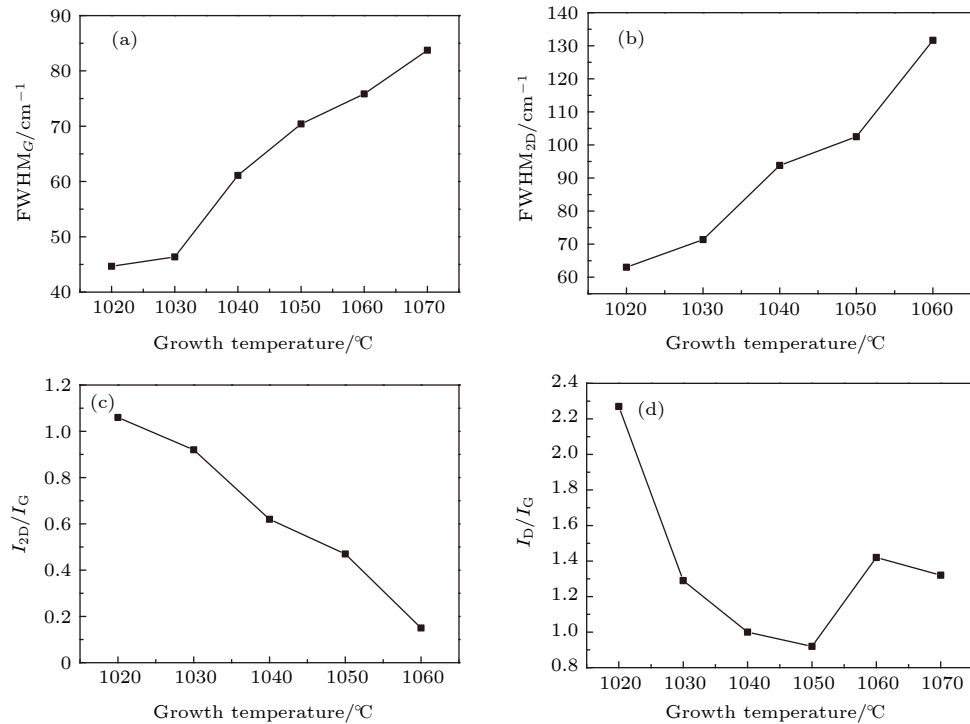


图4 不同温度下生长的 G-PCF 拉曼光谱特征参数变化图 (a) G 峰半高宽随温度的变化; (b) 2D 峰半高宽随温度的变化; (c)  $I_{2D}/I_G$  随温度的变化; (d)  $I_D/I_G$  随温度的变化

Fig. 4. Variation diagrams of Raman spectral characteristic parameters of G-PCF grown at different temperatures: (a)  $\text{FWHM}_G$ ; (b)  $\text{FWHM}_{2D}$ ; (c)  $I_{2D}/I_G$ ; (d)  $I_D/I_G$ .

2D 峰的产生与缺陷无关, 并非是 D 峰的倍频信号 [20]. 综上所述, 我们结合 2D 峰与 G 峰的强度比  $I_{2D}/I_G$  以及 G 峰和 2D 峰的半高宽 (full width at half maximum, FWHM) 等信息作为快速判断石墨烯层数的依据, 而 D 峰和 G 峰的强度比  $I_D/I_G$  用来表征石墨烯材料的缺陷程度. 图 3(b) 中,  $I_{2D}/I_G$  的值为 1.5,  $I_D/I_G$  为 0.99, 说明通过 APCVD 方法在光子晶体光纤孔内制备出了含有一定缺陷的单层石墨烯薄膜.

### 3.1 温度对石墨烯制备的影响

APCVD 生长石墨烯通常需要 1000 °C 以上的高温, 为使甲烷充分分解, 同时保证石墨烯拉曼信号有较强的信噪比, 本节中生长温度采用 1020—1070 °C, 生长时间均为 2 h. 图 4 表示的是在不同的生长温度下 G-PCF 的四个主要拉曼特征参数的变化情况. 从图 4(a) 和图 4(b) 可以看出, 随着生长温度的升高, G 峰与 2D 峰半高宽均呈现明显增大趋势, 说明石墨烯的厚度随温度的增加而增加. 同时, 由图 4(c) 可以看到  $I_{2D}/I_G$  的值有明显下降趋势, 尤其是当生长温度达到 1060 °C 时, 比值已经下降到 0.2 以下, 结合 G 峰与 2D 峰半高宽结果,



可以判断石墨烯的厚度已经近似于石墨的厚度. 图 4(d) 给出了石墨烯生长质量随温度的变化情况, 发现随着生长温度的提升, 拉曼特征参数  $I_D/I_G$  缺陷比明显减小, 在 1050 °C 时, 缺陷比小于 1, 比 1020 °C 下的生长质量有所提高, 缺陷减少了 1 倍以上. 这说明高温的确有利于碳源的充分裂解, 提高碳原子沉积速率的同时也有利于石墨烯的高质量生长. 值得注意的是, 当生长温度继续增大时, 石墨烯的缺陷有所增加, 推断是由于温度的提升加速了衬底二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ ) 分子的震动, 石英玻璃光纤虽然软化点很高, 可达 1600 °C, 但从热力学上看其内能高于晶态石英, 属于不稳定的亚稳态. 因此, 当生长温度过高时, 衬底分子的重新排列影响了石墨烯的结构.

### 3.2 生长时间对石墨烯制备的影响

在光纤衬底上直接生长石墨烯可以从根本上避免由于污染和破损引起的石墨烯性能的下降, 但是缺少了金属衬底的催化作用, 生长时间需要适当延长. 首先固定生长温度为 1020 °C, 甲烷流量为 16.4 sccm 时, 研究不同生长时间下石墨烯拉曼光

谱特征参数的变化情况. 从图 5(a) 可以看出, 生长时间从 3 个小时延长至 8 个小时过程中, G 峰半高宽逐渐展宽; 同样地, 2D 峰半高宽随生长时间的增加也有明显增大趋势, 如图 5(b) 所示. 尽管半高宽的增长速率没有图 4 中温度对其变化的影响那么明显, 但结合图 5(c) 可以看到, 石墨烯的层数有缓慢增加的变化趋势,  $I_{2D}/I_G$  的值随生长时间的延长逐渐从单层的 1.5 左右下降到 0.65, 厚度也从单层原子层过渡到少层石墨烯结构. 图 5(d) 表示随着生长时间的延长,  $I_D/I_G$  逐渐减小, 从最初的 1.6 降至 0.7 附近, 石墨烯的生长质量明显改善, 说明延长生长时间有利于高质量石墨烯的生长.

### 3.3 甲烷流量对石墨烯制备的影响

通常烃类在高温下的分解反应相当复杂, 即使是结构式最简单的甲烷在高温分解产物中游离基团相互结合又会形成诸多的中间物质, 一般随着温度的升高, 小分子量的产物会增多<sup>[21]</sup>. 所以首先固定生长温度和生长时间分别为 1030 °C 和 2 h, 甲烷流量从 13.2 sccm 逐渐增加到 18.4 sccm, 步进设定为 0.4 sccm. 图 6(a) 和如 6(b) 显示, 随着甲

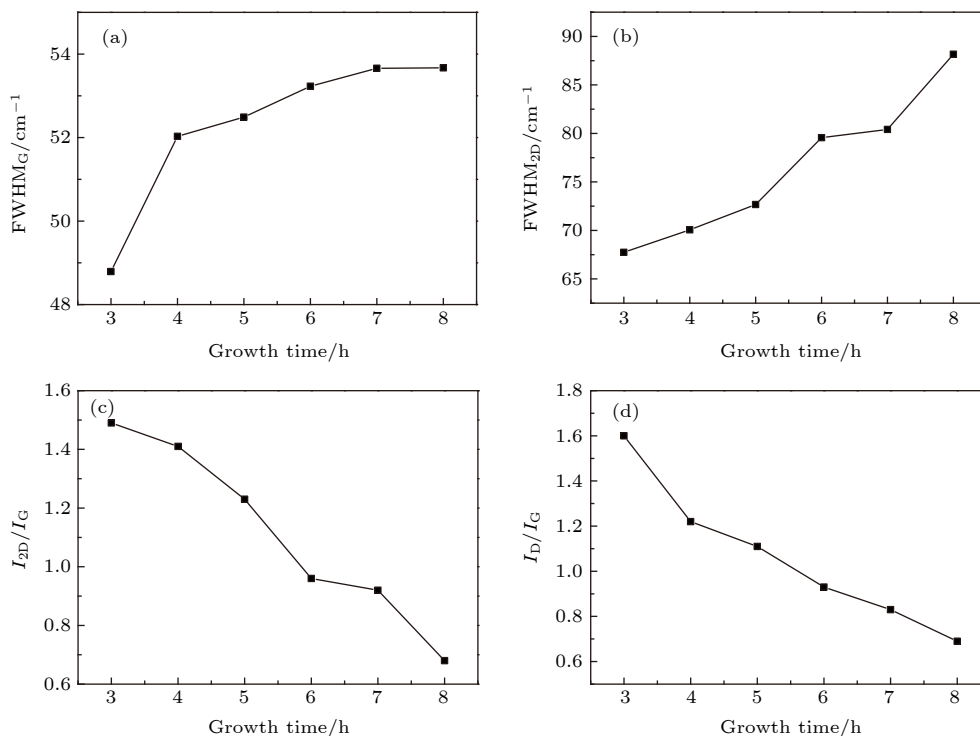


图 5 不同生长时间下生长的 G-PCF 拉曼光谱特征参数变化图 (a) G 峰半高宽随生长时间的变化; (b) 2D 峰半高宽随生长时间的变化; (c)  $I_{2D}/I_G$  随生长时间的变化; (d)  $I_D/I_G$  随生长时间的变化

Fig. 5. Variation diagrams of Raman spectral characteristic parameters of G-PCF under different growth time: (a)  $\text{FWHM}_G$ ; (b)  $\text{FWHM}_{2D}$ ; (c)  $I_{2D}/I_G$ ; (d)  $I_D/I_G$ .

烷流量的增大, G 峰与 2D 峰半高宽呈现整体上升趋势, 说明随着甲烷流量的不断增加, 石墨烯层数越来越多; 同样从图 6(c) 中也可以观察到  $I_{2D}/I_G$  的值从最高点 1.5 大幅下降至 0.4 左右, 也证明了有明显的厚度变化. 有趣的是, 在碳源气体流量的线性增加过程中, 特征参量的变化并不是类似于线性变化, 而是一种震荡上升或下降的趋势. 分析这种震荡变化主要来源于两个方面: 一是由于甲烷流量的增加导致混合气体中甲烷的浓度增大, 即单位体积混合气体中甲烷分子数量增多, 从而增加了碳原子的可沉积量; 另一方面, 虽然单位体积内含碳物质的浓度增加, 但甲烷流量的增加会增大混合气体在光纤中的流速, 使得混合气体加速“逃离”光纤空气孔, 从而碳原子的实际沉积量减少. 所以, 推断特征参数的明显震荡是这两种趋势共同作用的结果. 由图 6(b) 可以看出, 在甲烷流量从 13.2 sccm 增加至 14.8 sccm 过程中, 2D 峰半高宽震荡不明显, 层数变化不大 (2D 峰半高宽对相较于 G 峰对层数信息更敏感), 这一阶段含碳基团在衬底上的吸附和脱附过程相对平稳, 也由于碳浓度较小, 石墨烯层数仅为 1—2 层. 甲烷流量从 14.8 sccm 开

始, 随着流量的增加, 碳源浓度增加与实际碳原子沉积量减小两种趋势开始出现竞争, 层数变化不稳定, 甚至会出现甲烷流量 (浓度) 增加而实际碳原子沉积量不变甚至减少, 对应石墨烯层数不变或降低的反常现象. 而当甲烷流量增加到 17.2 sccm 以上时, 这种震荡模式又趋于平缓, 这是由于碳源浓度过大, 碳原子沉积作用越来越占主导, 气体流量增大引起的碳原子流失作用越来越不明显, 石墨烯的层数稳步增加, 在图 6(c) 中也可以观察到这一趋势. 图 6(d) 表示石墨烯缺陷比  $I_D/I_G$  的值随着石墨烯层数震荡增加整体缺陷越来越少局部呈现类似的震荡变化趋势, 利用局部缺陷的起伏规律可以仅通过调整甲烷气体流量就可以对石墨烯的生长质量进行优化.

### 3.4 石墨烯的均匀性分析

通常流体在气孔中流动时具有一定黏性, 靠近孔壁的流体流速较慢, 离管壁越远的位置流速越快. 光子晶体光纤的孔直径虽然只有几个微米, 但前驱气体流速的改变可能影响石墨烯在光纤中的生长均匀性, 进而影响石墨烯光纤的性能. 为了测

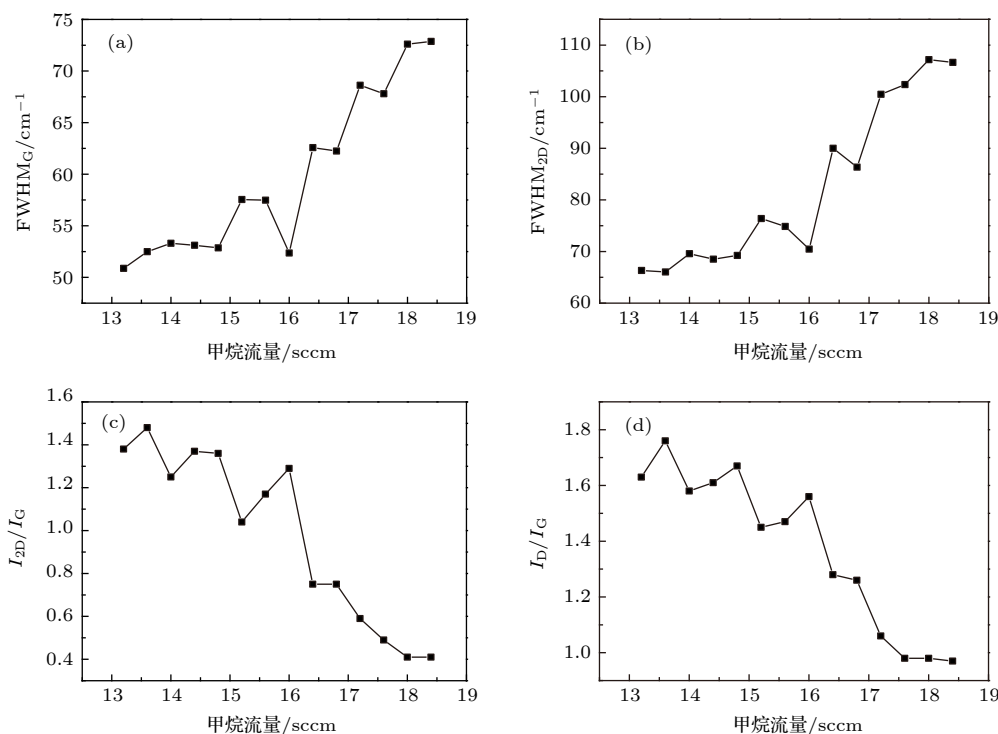


图 6 甲烷流量与 G-PCF 拉曼光谱的特征参数关系图 (a) G 峰半高宽随气体流速的变化; (b) 2D 峰半高宽随气体流速的变化; (c)  $I_{2D}/I_G$  随气体流速的变化; (d)  $I_D/I_G$  随气体流速的变化

Fig. 6. Variation diagrams of Raman spectral characteristics parameters of G-PCF by different volume flowrate of Methane: (a) FWHM<sub>G</sub>; (b) FWHM<sub>2D</sub>; (c)  $I_{2D}/I_G$ ; (d)  $I_D/I_G$ .

试石墨烯在光纤孔内的均匀性, 在长为 4 cm 的 G-PCF 上均匀选取 9 个测试位置进行拉曼光谱表征, 如图 7(a) 所示. 从图 7(b) 中可以看出, G 峰半高宽值均落在  $56\text{--}59\text{ cm}^{-1}$  范围内, 起伏很小; 同样图 7(c) 的 9 个测试点 2D 峰半高宽均在  $92\text{--}95\text{ cm}^{-1}$  之间, 说明制备的石墨烯在光纤空气孔内

的生长均匀性良好. 从图 7(d) 中发现, 光纤两端位置的  $I_D/I_G$  值相对于中部区域要大一些, 说明进气端和排气端区域缺陷较多. 这主要是由于 1 号点和 9 号点位置选取时非常靠近端面, 拉曼表征时端面信息对结果有一些干扰, 光纤在切割时端面位置不平整度要劣于光纤孔壁, 因此会导致缺陷的增加.

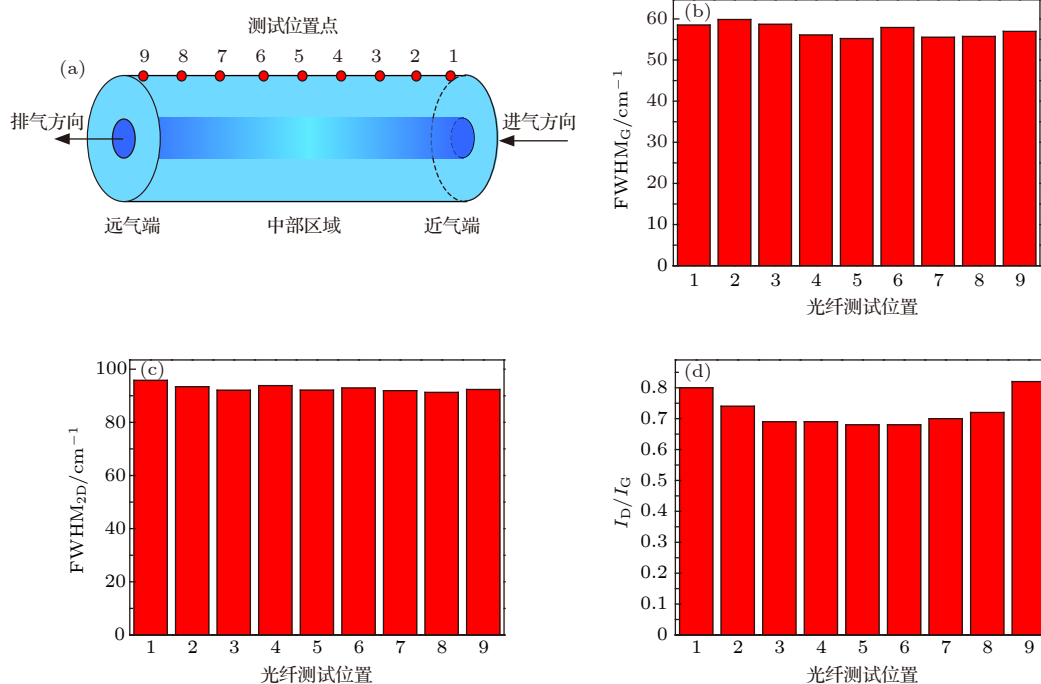


图 7 (a) G-PCF 拉曼测试位置示意图; 在 9 个测试位置上的拉曼光谱特征参数 (b) G 峰半高宽, (c) 2D 峰半高宽, (d)  $I_D/I_G$

Fig. 7. (a) Schematic diagram of Raman test positions of G-PCF; (b) The results of FWHM\_G, (c) FWHM\_2D, (d)  $I_D/I_G$  at 9 different test positions.

## 4 结 论

本文通过常压化学气相沉积法制备了一种石墨烯-光子晶体光纤 (G-PCF) 复合材料. 通过对工艺参数进行优化, 成功在光子晶体光纤孔壁上生长了单层和少层石墨烯结构. 同时, 对制备的 G-PCF 进行拉曼表征, 可以证明石墨烯的生长均匀性良好. 生长温度的变化对石墨烯层数的影响较大, 高温的确增加了碳原子的沉积效率, 但温度过高会影响衬底材料的稳定性, 导致缺陷的增加. 增加生长时间则有利于高质量石墨烯的生长, 而甲烷流量的增大虽不改变石墨烯层数的增长趋势, 但材料中缺陷比  $I_D/I_G$  随甲烷流量线性增加而震荡减小的结果给石墨烯的质量优化提供了新的思路. 石墨烯-光子晶体光纤复合材料的制备在不破坏光纤原有结构的基础上, 成功将石墨烯二维材料引入到

光纤系统中, 利用光子晶体光纤灵活的结构优势, 有望拓展石墨烯在光子学领域的应用.

## 参考文献

- [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] Li L K, Yu Y J, Ye G J, Ge Q Q, Ou X D, Wu H, Feng D L, Chen H X, Zhang Y B 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 372
- [3] Zhao W, Ghorannevis Z, Chu L, Toh M, Kloc C, Tan P H, Eda G 2012 *ACS Nano* **7** 791
- [4] Dean C R, Young A F, Meric I, Lee C, Wang L, Sorgenfrei S, Watanabe K, Taniguchi T, Kim P, Shepard K L, Hone J 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 722
- [5] Liu C H, Chang Y C, Norris T B, Zhong Z H 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 273
- [6] Xin W, Liu Z B, Sheng Q W, Feng M, Huang L G, Wang P, Jiang W S, Xing F, Liu Y G, Tian J G 2014 *Opt. Express* **22** 10239
- [7] Li W, Chen B G, Meng C, Fang W, Xiao Y, Li X Y, Hu Z F, Xu Y X, Tong L M, Wang H Q, Liu W T, Bao J M, Shen R 2014 *Nano Lett.* **14** 955

- [8] Martinez A, Fuse K, Yamashita S J 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 121107
- [9] Williams G M, Seger B, Kamat P 2008 *ACS Nano* **2** 1487
- [10] Sutter P W, Flege J I, Sutter E A 2008 *Nat. Mater.* **7** 406
- [11] Sun J Y, Zhang Y F, Liu Z F 2016 *ChemNanoMat* **2** 212
- [12] Guo W, Jing F, Xiao J, Zhou C, Lin Y W, Wang S 2016 *Adv. Mater.* **28** 3152
- [13] Xu X Z, Zhang Z H, Qiu L, Zhuang J N, Zhang L, Wang H, Liao C N, Song H D, Qiao R X, Gao P, Hu Z H, Liao L, Liao Z M, Yu D P, Wang E G, Ding F, Peng H L, Liu K H 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 930
- [14] Zhou F, Jin X F, Hao R, Zhang X M, Chi H, Zheng S L 2016 *J. Opt.* **45** 337
- [15] Chen J H, Liang Z H, Yuan L R, Li C, Chen M R, Xia Y D, Zhang X J, Xu F, Lu Y Q 2017 *Nanoscale* **9** 3424
- [16] Yang X C, Lu Y, Liu B L, Yao J Q 2016 *Plasmonics* **12** 489
- [17] Chen K, Zhou X, Cheng X, Qiao R X, Cheng Y, Liu C, Xie Y D, Yu W T, Yao F R, Sun Z P, Wang F, Liu K H, Liu Z F 2019 *Nat. Photonics* **13** 754
- [18] Zhang Q H, Hang J H, Feng G Y, Xu Q X, Ding L Z, Lu X X 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 234302 (in Chinese) [张秋慧, 韩敬华, 冯国英, 徐其兴, 丁立中, 卢晓翔 2012 物理学报 **61** 234302]
- [19] Wu J X, Xu H, Zhang J 2014 *Acta Chim. Sin.* **72** 301 (in Chinese) [吴娟霞, 徐华, 张锦 2014 化学学报 **72** 301]
- [20] Malard L M, Pimenta M A, Dresselhaus G, Dresselhaus M S 2009 *Phys. Rep.* **473** 51
- [21] Lazzeri M, Attacalite C, Wirtz L, Mauri F 2008 *Phys. Rev. B* **78** 081406



# Synthesis of photonic crystal fiber based on graphene directly grown on air-hole by chemical vapor deposition \*

Wang Xiao-Yu   Bi Wei-Hong<sup>†</sup>   Cui Yong-Zhao   Fu Guang-Wei  
Fu Xing-Hu   Jin Wa   Wang Ying

(Key Laboratory for Special Fiber and Fiber Sensor of Hebei Province, School of Information

Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

( Received 18 May 2020; revised manuscript received 17 June 2020 )

## Abstract

The integration of fiber with graphene has greatly expanded the two-dimensional functional materials in the field of photonics research. However, the growth method by using chemical vapor deposition with metal catalytic substrate is limited to the fabrication of a graphene-fiber composite due to inevitably transferring graphene flakes onto the optical fiber surface. In order to fully achieve the interaction between light and graphene material, optical fibers have to be treated with special structure, which greatly damages the fiber structure, resulting in inefficient and harmful manufacturing strategy for the mass production. In this paper, a graphene-photonic crystal fiber (G-PCF) composite is prepared by atmospheric chemical vapor deposition (APCVD), which can directly grow monolayer and multi-layer graphene into the air-hole of photonic crystal fiber. Furthermore, we randomly break a G-PCF and then conduct an electron microscope (SEM) test at the fractured section. It is obvious that a tube-like graphene protruding out of one hole in the fractured area of the G-PCF is observed, thus further demonstrating that a monolayer graphene is grown on the inner hole walls of the PCF as shown in Fig. 2. By changing the process parameters such as growth temperature, duration and gas flow rate of carbon source, the law of the influence of different parameters on the graphene layers is explored. In addition, the uniformity of graphene and defects in the graphene-photonic crystal fiber (G-PCF) are experimentally analyzed. As illustrated in Fig. 7, a 4-cm-long uniform graphene-photonic crystal fiber sample is achieved by controlling the gas flow rate, growth time and the growth temperature. The APCVD method of directly growing graphene onto the inner hole walls of the PCF is simple and effective. The flexible structure and optical control enable the G-PCF to have great potential applications in all-optical devices and photonics. The development of high-quality graphene synthesis and opto-electronics technology ensures its compatibility with the integrated electronics platform and existing optical fiber systems. Moreover, our results will pave the way for 2D materials and optical fiber applications, providing a new idea for the application of graphene to the integration of all-optical fibers.

**Keywords:** graphene, graphene-photonic crystal fiber, chemical vapor deposition, Raman spectra

**PACS:** 42.81.-i, 68.65.Pq, 81.05.ue, 81.15.Gh

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200750

\* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant Nos. 2019YFC1407900, 2017YFC1403800), the Key Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61735011), and the Key Research and Development Planning Project of Hebei Province, China (Grant No. 18273302D) .

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [whbi@ysu.edu.cn](mailto:whbi@ysu.edu.cn)