

缺陷单层和双层石墨烯的拉曼光谱及其 激发光能量色散关系*

厉巧巧¹⁾ 韩文鹏¹⁾ 赵伟杰¹⁾ 鲁妍¹⁾ 张昕¹⁾ 谭平恒^{1)†} 冯志红²⁾ 李佳²⁾

1) (中国科学院半导体研究所, 半导体超晶格国家重点实验室, 北京 100083)

2) (河北半导体研究所, 专用集成电路重点实验室, 石家庄 050051)

(2013年2月28日收到; 2013年3月18日收到修改稿)

拉曼光谱作为一种无破坏性、快速且敏锐的测试技术已经成为表征石墨烯样品和研究其缺陷的最重要的实验手段之一. 本论文用离子注入在单层和双层石墨烯中产生缺陷, 并利用拉曼光谱研究了存在缺陷时单层和双层石墨烯的一阶和二阶拉曼模, 单层石墨烯的D模为双峰结构, 而双层石墨烯的D模具有四峰结构. 同时, 利用四条激光线系统地研究了本征和缺陷单层和双层石墨烯的拉曼峰频率的激发光能量依赖关系, 并基于石墨材料的双共振拉曼散射机理指认了离子注入后样品各拉曼峰物理根源.

关键词: 石墨烯, 缺陷, 拉曼光谱, 能量色散关系

PACS: 78.30.-j, 68.55.Ln, 68.65.Pq, 73.22.Pr

DOI: 10.7498/aps.62.137801

1 引言

石墨烯是由单层碳原子以 sp^2 键构成的类蜂窝状的六方点阵二维晶体, 它是组成某些碳同素异形体的基本结构单元^[1]. 自从2004年发现石墨烯以来, 人们在石墨烯的物理性质研究方面取得了巨大进展. 例如, 石墨烯所具有的线型电子能带结构^[1,2]使其具有独特的电子传输性质^[3]. 所以即使在室温下, 仍然可以观测到载流子的弹道输运和特殊的量子霍尔效应^[1,4]. 同时, 用石墨烯也成功制备了各种电路器件^[5,6]. 石墨烯的很多物理性质同样也可以拓展到多层石墨烯材料^[7,8]. 然而, 石墨烯物理性质研究和器件应用的快速发展对材料的制备和表征提出了新的要求. 自从石墨烯发现以来, 各种表征方法被广泛地用于石墨烯材料的研究, 特别是拉曼光谱技术^[8-11]. 至今, 拉曼光谱在确定石墨烯层数^[12], 研究石墨烯的狄拉克点附近的低能电子激发^[8], 表征石墨烯的掺杂^[13]等方面取得

了重要进展. 材料中的缺陷对其电学性能和器件性能有很大的影响, 缺陷的多少甚至决定了器件的表现能力. 拉曼光谱在表征石墨烯等材料^[14-18]的缺陷方面具有独特的优势. 借助缺陷诱导的拉曼模式, 拉曼光谱甚至可以用来探测石墨烯的电子能带结构^[10,19,20].

本征石墨烯具有两个显著地拉曼模: G模和2D模. G模来自于布里渊区中心(Γ 点) E_{2g} 声子, 与平面内碳碳键伸缩性质有关, 任何层数石墨烯拉曼光谱的G模峰位都位于 1580 cm^{-1} 左右^[8,21]. 2D模是来自布里渊区边界声子模 -D模的倍频模, 而且2D模的峰形被广泛用于鉴别石墨烯层数^[9,13]. D模来自于布里渊区K点附近的TO声子^[16,19], 它在本征石墨烯中不能被观察到主要是因为完美晶体中一阶拉曼声子的散射过程只有布里渊区中心 Γ 点的声子(波矢 $q=0$) 满足动量守恒. 由于石墨烯K点附近TO声子散射关系具有Kohn异常^[22], 因此实验观察到的D模具有很强的激发光能量色散关系, 即D模的峰位随着激发光能量的改

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2009CB929301) 和国家自然科学基金(批准号: 11225421, 10934007) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: phtan@semi.ac.cn

变而显著改变. D 模的产生是一个谷间双共振过程. 在光谱上观测到 D 模的同时, 在 1620 cm^{-1} 左右也观测到强度相对较弱的 D' 模. 而 D' 模属于谷内双共振拉曼散射过程^[16,23]. 因此, 存在缺陷时, 碳材料的拉曼光谱非常丰富, 有众多的一阶和二阶拉曼模, 在合适的激发光能量下, 甚至可以观察到波数高达 7500 cm^{-1} 的五阶拉曼模^[16].

目前, 缺陷石墨烯的拉曼光谱已经进行了大量的研究. 但是, 缺陷下一阶拉曼模和二阶拉曼模的研究还很少. 在本论文中, 通过离子注入在单层和双层石墨烯中产生缺陷, 然后利用四条激光线系统地研究了本征和缺陷单层和双层石墨烯的拉曼光谱. 我们不仅指认了各个峰, 还详细阐述了离子注入后样品拉曼峰的物理根源.

2 实验

石墨烯样品是通过机械剥离石墨的方法制备的^[1], 并将其放置在表面覆盖 90 nm 厚二氧化硅的

硅衬底上. 先通过光学显微镜找到样品的位置, 再用 2D 模的峰形^[9,13]、光学衬度^[13,24,25] 或红外吸收光谱^[26] 表征石墨烯层数. 图 1(a) 给出了单层和双层石墨烯样品的光学图像, 图 1(b) 给出了单层和双层石墨烯在可见光照射下光学衬度图. 光学衬度 $OC(\lambda)$ 定义为 $1-RG(\lambda)/RS(\lambda)$, $RG(\lambda)$ 和 $RS(\lambda)$ 分别为二氧化硅/硅衬底上有石墨烯和没石墨烯地方的光学反射谱. 该反射谱由共焦显微拉曼光谱仪测试, 测试光斑小于 $1.0\text{ }\mu\text{m}$, 光源为卤钨灯. 另外, 我们利用传输矩阵方法对单层和双层石墨烯的光学衬度进行了计算^[25], 结果也显示在图 1(b) 中. 从图中可以看出, 尽管理论和实验的线型不是符合得很好, 但是它们的最大数值符合得很好. 我们也发现, 三层以上石墨烯的衬度理论结果与实验结果能得到很好地符合^[25], 而且三层石墨烯的衬度最大值要大于目前所测的单层和双层石墨烯. 因此利用光学衬度, 我们也完全可以鉴别单层和双层石墨烯样品.

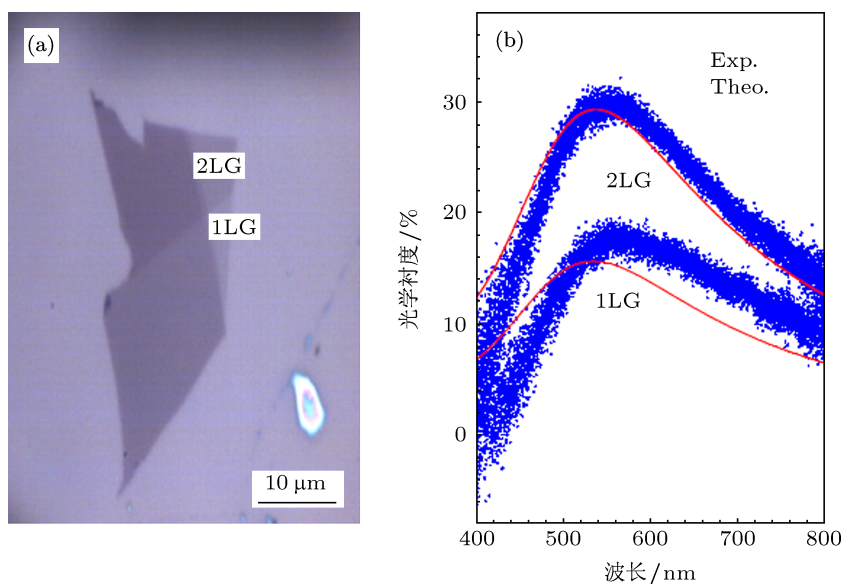


图 1 (a) 单层和双层本征石墨烯的光学显微图像; (b) 单层和双层石墨烯的光学衬度 (蓝色点线为实验结果, 红色直线为传输矩阵方法计算结果)

缺陷石墨烯样品是用 LC-4 型离子注入机对其本征石墨烯进行轰击得到, 注入剂量为 $5 \times 10^{13}\text{ ions/cm}^2$.

拉曼光谱是用 Jobin-Yvon HR800 显微共焦拉曼光谱仪在常温下测量的. 该谱仪配备有液氮制冷的 CCD 探测器. 测试时采用了 600 刻线/毫米的光栅和 100 倍物镜 (数值孔径 0.90). 实验所用激光线为氩氦激光器的 633 nm , 激光波长为 532 nm

的二极管泵浦的固态激光器和激发光波长分别为 568 nm , 676 nm 的可调节波长氩/氦离子激光器. 为了避免激光对样品的加热所导致样品温度发生改变, 实验所用的激光功率小于 0.5 mW ^[15].

3 讨论

图 2 给出了单层石墨烯在离子注入前后的拉

曼光谱. 由于石墨烯放置在二氧化硅/硅衬底上, 因此所测的石墨烯拉曼谱中一般也包含了来自衬底硅的拉曼信号. 为了得到石墨烯的本征光谱, 图 2 及后面所测石墨烯的拉曼谱中衬底硅的拉曼光谱已经被减去了. 图中 1650 cm^{-1} 以下的拉曼峰为一阶拉曼光谱^[16]. 在一阶拉曼光谱中, 不管样品是否被离子注入, G 模始终存在并位于 1580 cm^{-1} 左右. 离子注入后, 石墨烯样品出现了新的一阶拉曼峰, 分别位于 $\sim 1142\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1318\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1616\text{ cm}^{-1}$. 这些峰在石墨晶须的拉曼光谱中已经被分别指认为 D'' , D 和 D' 模^[16]. 由于缺陷参与的 D 模的 4 个双共振过程中两两简并的, 因此和石墨晶须中观察到得一样, 单层石墨烯的 D 模可以用 2 个洛伦兹峰来拟合^[23], 如图 2 中右上角的插图所示. 在离子注入后的石墨烯中, 可以明显地发现 D 模的强度比 D' 的强得多, 这是因为 D 模的电声子耦合比 D' 大得多^[22]. 然而, D 模在本征石墨烯中不能被观察到主要是因为完美晶体中一阶拉曼声子的散射过程只有布里渊区中心 Γ 点的声子 (波矢 $q = 0$) 即 G 模满足动量守恒. 如果样品中存在缺陷, 缺陷也可参与到拉曼散射中, 缺陷的散射是一个弹性散射过程, 它能为拉曼散射过程提供一定的动量. 这时, 材料中光激发的电子可以先散射一个非布里渊区中心的具有一定波矢的声子, 然后缺陷将此电子弹性散射回来, 并与激发的空穴相复合. 由于石墨烯是线性能带结构, 此声子散射过程满足双共振散射条件, 因此散射强度得到很大的增强^[9]. 当石墨烯等石墨材料存在很多缺陷时, D 模的双共振过程使得其强度可能比布里渊区中心 G 模的强度还强^[16]. 从图中可以明显地观测到 D 模强度比 G 模的强得多, 这反过来也说明了样品中存在许多缺陷.

在二阶拉曼峰中, 在离子注入前后都观测到了在 $\sim 2630\text{ cm}^{-1}$ 强度很强的峰和 $\sim 2460\text{ cm}^{-1}$, $\sim 3230\text{ cm}^{-1}$ 较弱的峰. 这些峰在很多文献中已经有报道, 并分别被指认为 2D 模, $D+D''$ 和 $2D'$ 模^[16]. 在离子注入后的单层石墨烯中, 在 $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ 左右我们还发现了一宽峰, 它曾经被指认为单纯的 $D+G$ 模或 $D+D'$ 模^[14,16], 若按曾经的指认认为是单纯的 $D+G$ 模或 $D+D'$ 模, 则根据理论计算^[27], 这个峰应位于 2890.9 cm^{-1} 或 2924.6 cm^{-1} 左右. 但是, 从图中可以看出, 这个拉曼峰是位于 $D+G$ 和 $D+D'$ 两峰理论位置的中间, $\sim 2908.9\text{ cm}^{-1}$, 而且具有很宽的宽度. 因此, 以前所有单纯的 $D+G$ 或 $D+D'$ 峰的解释都不足以解释其峰位和较大的

半宽. 所以, 指认这个峰为 $D+G$ 和 $D+D'$ 模的组合, 如图 2 中右下角的插图所示. 在较低频率范围 $1745\text{--}2020\text{ cm}^{-1}$ 内, 发现了两个强度很弱的峰 $\sim 1805\text{ cm}^{-1}$ 和 $\sim 1910\text{ cm}^{-1}$. 在石墨晶须中也观察到了类似的拉曼峰^[16], 因此将这两拉曼峰分别指认为 L_1+D' 和 L_2+D' 峰, 其中 L_1 和 L_2 分别为布里渊区中心附近 LA 和 TA 声子的双共振拉曼散射过程激活的拉曼峰. 尽管在本实验中, 我们没有直接观察到 L_1 和 L_2 峰, 但参考石墨晶须中 L_1 和 L_2 模的峰位 (228 cm^{-1} 和 355 cm^{-1})^[16]. 通过理论计算^[27], L_1 和 L_2 模与 D' 合频模的频率比它们与 D' 模频率之和分别低 13 和 22 cm^{-1} , 对应于 $1831\text{--}1$ 和 $1949\text{--}1\text{ cm}^{-1}$. 这两数值比实验观察到得数值略大, 说明石墨烯中的声学声子色散曲线和石墨晶须相比略有差别. 由于 L_1 , L_2 和 D' 模都属于谷内的双共振拉曼散射过程激活的声子, 只要两基频模的波矢大小相等且方向相反, 其合频模 L_1+D' 和 L_2+D' 就能满足拉曼选择定则, 因此在离子注入前后这两个合频模都能观测到^[23]. 离子注入前后单层石墨烯的拉曼光谱都观测到了大约位于 4210 cm^{-1} 的拉曼峰, 这是一个三阶拉曼峰, 即 $2D+G$. 因为这个峰满足了拉曼选择定则, 所以即使不存在缺陷, 也可以在本征石墨烯中观测到.

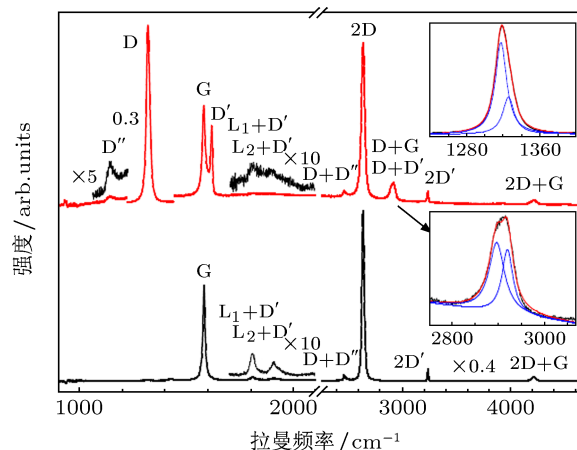


图 2 单层石墨烯离子注入前后的拉曼光谱, 激发光波长为 632.8 nm . 两幅插图分别为缺陷单层石墨烯的 D 峰, (上插图) 和 $D+G$ 和 $D+D'$ 模的组合峰 (下插图)

单层石墨烯的拉曼光谱在离子注入后有显著的变化, 在这基础上, 同样也研究了双层石墨烯离子注入后的拉曼光谱. 图 3 给出了双层石墨烯在离子注入前后的拉曼光谱对比图. 由于多层石墨烯中各层石墨烯间的相互作用力非常弱, 为范德瓦尔斯力相互作用, 因此双层和单层石墨烯的层内拉曼模

式非常类似. 据此, 可以对在双层石墨烯中观察到的与单层石墨烯类似的拉曼模给出相应的指认, 如图 3 所示. 石墨烯中除了来自布里渊区中心的 G 模外, 其他拉曼模都来自于布里渊区非中心的声子模式, 这些模式之所以能被双共振拉曼散射机理激活从而探测到是由于材料独特的电子能带结构决定的 [23]. 由于单层石墨烯具有线性电子能带结构, 其 2D 模只需要一个洛伦兹峰拟合就行, 但是双层石墨烯的电子能带结构包括类抛物线的两个导带和两个价带, 这时其 2D 声子存在 4 个不同的双共振拉曼散射过程, 在同一个激发光能量下分别选择了四个不同波矢的 2D 模声子, 因此这时双层石墨烯的 2D 模需要四个洛伦兹峰来拟合 [9,13]. 对于基频模, 相应的 4 个过程则会选择出 8 个 D 模声子, 但根据石墨晶须的研究结果 [16], 这 8 个 D 模声子中有一半的声子拉曼强度较弱, 因此, 在双层石墨烯的 D 模也可以用四个洛伦兹峰来拟合. 图 3 中的两个插图分别给出了用四个洛伦兹峰分别拟合 D 峰和 2D 峰的情况, 其中各拟合洛伦兹峰的相对强度不同, 但半宽都一样.

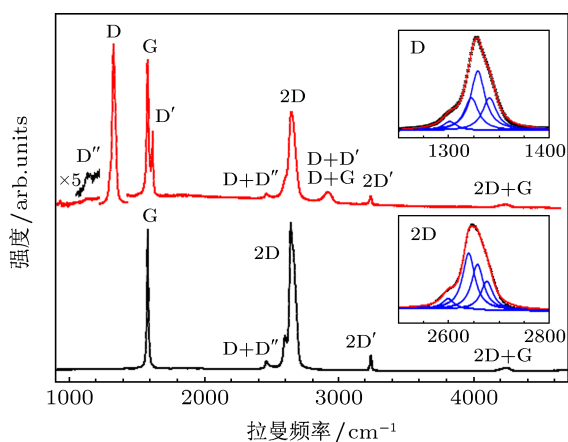


图 3 双层石墨烯离子注入前后的拉曼光谱, 激发光波长为 632.8 nm. 两幅插图分别为双层石墨烯离子注入后的 D 峰, (上插图) 和 2D 峰 (下插图)

图 4 给出了不同激发光波长激发的单层和双层石墨烯的拉曼光谱图. 图中的各个峰都在图 2 和图 3 中指认过, 因此在此并未把所有拉曼峰的指认标出. 并且以 G 模强度对各个激发下的拉曼光谱进行标准化. 理论上, 无论激发光波长怎么改变, G 模频率始终不变, 因为其波矢为 0, 是来自于布里渊区中心 (Γ 点) E_{2g} 声子. 然而在实际观测中有微小的波动, 单层和双层石墨烯中 G 模的激发光能量色散关系分别为 $\sim -3.2 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ 和 $\sim -2.8 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$, 如表 1 中所示. 这是因为随着层数的增加, 因为掺

杂和衬底应力等效应, 单层石墨烯和体石墨的 G 模频率可能出现 $2\text{--}3 \text{ cm}^{-1}$ 的区别. 其他许多拉曼模式随激发光能量的改变而显著地改变. 每个拉曼峰随激发光的变化又是各不相同的. 表 1 总结了 633 nm 激光激发下单层和双层石墨烯中各个拉曼模式的频率值以及各个拉曼峰的激发光能量色散关系. 从表中可看出, D 模、2D 模和 2D+G 模有很强的色散效应, 其拉曼频率随激发光能量的增大而增大. 同时, D'' 模也有很强的色散效应, 但和 D 模的正好相反, 其频率随激发光能量的减小而减小. 由于其相对强度太弱, 在图 4 中其频率随激发光能量的变化难以反映出来. 根据这些拉曼模频率的大小和声子色散曲线, D 模和 D'' 都是来自于石墨烯布里渊区 K 点附近的声子, 都是沿着 $K\text{--}\Gamma$ 方向, 但来自不同声子支, 其中 D 模来自 TO 支, D'' 模来自 LA 支 [16,28]. 由于缺陷的存在, 这些声子的谷间 ($K\text{--}K'$) 双共振拉曼散射过程的动量守恒和能量守恒定律得以满足. 石墨烯中 TO 光学和 LA 声学声子支的色散曲线是相反的, 这与我们在石墨晶须中观察到 D 模和 D'' 模频率相反的激发光能量依赖关系相符合 [16], 表中的结果也同样印证了这一点. 位于 2450 cm^{-1} 附近的拉曼模被指认为 $D+D''$ 模, 与 D' 相似, 其频率随激发光能量的减小而减小, 其色散关系数值 $\sim -25 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ 基本上等于 D 模和 D'' 模相应数值之和从而进一步验证了该模的指认. D' 是来自于 Γ 点附近沿着 $\Gamma\text{--}M$ 方向的 LO 声子支, 该声子支的频率随波矢的改变很小, 因此其色散效应相对较弱, 这在体石墨、碳纳米管和石墨晶须中已经观察到 [14–16].

对于二阶和三阶模 (2D+G) 而言, 它们的激发光能量色散关系几乎为相应一阶模的激发光能量色散关系之和, 其中 2D 模尤为显著. 这个结果与我们在石墨晶须中观察到高阶模的激发光能量依赖关系相符合 [16]. 同时, 从表中能很明显地发现, 单层和双层石墨烯间相应拉曼模式的频率值和激发光能量色散关系相差不大, 除了 D 模和 2D 模. 原因在于多层石墨烯中各层石墨烯间的相互作用力为范德瓦尔斯力, 作用力非常弱, 因此双层和单层石墨烯的层内拉曼模式非常类似. 然而, 由于双层石墨烯和单层石墨烯的电子能带结构不同 [9], 而双层石墨烯 2D 模的四个拟合峰分别来自于其布里渊区 K 点附近沿着 $K\text{--}\Gamma$ 方向的 TO 声学支声子与不同能带间所组合发生的双共振拉曼色散, 因此有不同的 2D 峰.

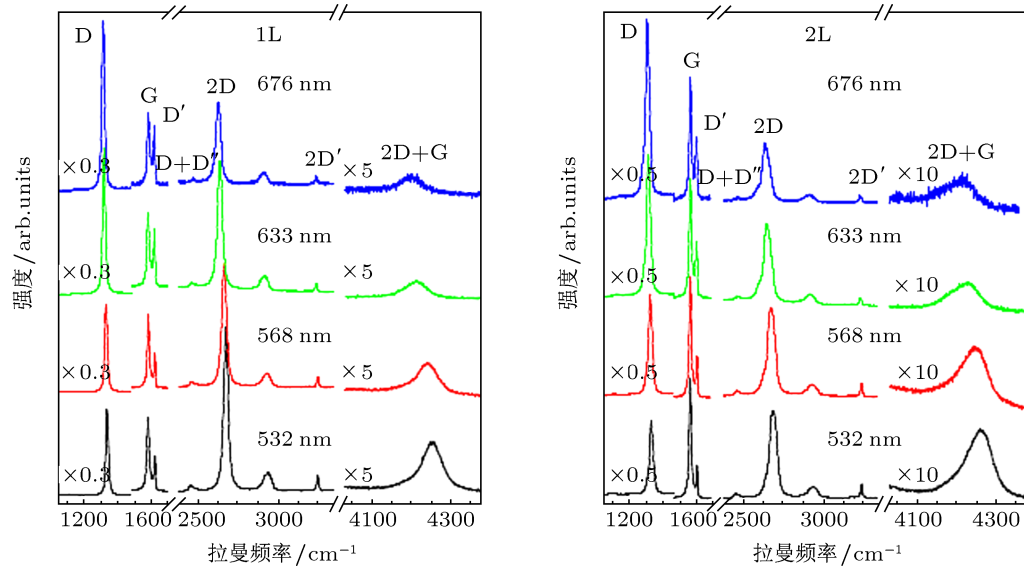


图4 缺陷单层和双层石墨烯在4个激发波长下的拉曼光谱(激发光波长为532 nm, 568 nm, 633 nm, 676 nm)

表1 离子注入后单层(1L)和双层(2L)石墨烯在633 nm激发光下的各个峰频和在实验上(ex)得到的各个模式的激发光能量色散关系

	$\omega_{1L}/\text{cm}^{-1}$	$\partial\omega_{1L}/\partial\varepsilon_L/(\text{cm}^{-1}/\text{eV})$	$\omega_{2L}/\text{cm}^{-1}$	$\partial\omega_{2L}/\partial\varepsilon_L/(\text{cm}^{-1}/\text{eV})$
D''	1142.2	-74.8	1136.6	-73.7
	1317.6	47.4	1301.2	59.3
D	1325.7	44.9	1322.5	45.0
			1329.1	44.5
			1340.7	42.2
G	1580.7	-3.2	1580.4	-2.8
D'	1616.6	8.9	1617.9	9.0
D+D''	2458.4	-24.9	2461.1	-23.0
			2633.2	98.2
2D			2597.1	118.6
			2640.7	91.7
			2658.4	88.9
		2676.5	83.4	
2D'	3232.1	20.1	3235.3	19.5
2D+G	4211.3	107.5	4231.9	104.9

4 结论

我们用633nm的激发光探测了单层和双层石墨烯离子注入前后的拉曼光谱,并对其一阶和二阶拉曼峰进行了指认.在本征石墨烯中不仅观测到了类似于石墨晶须的强度很弱的 L_1+D' 和 L_2+D' 峰,

还在缺陷石墨烯中观测到了一个宽峰,被指认为 $D+G$ 和 $D+D'$ 的组合峰.同时,用四个波长的激发光探测了离子注入后的单层和双层石墨烯的拉曼光谱,给出了各个拉曼峰的频率随激发光能量的变化,并对其进行了详细地讨论.

[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] Lu H Y, Wang Q H 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 3746

[3] Hu S J, Du Wei, Zhang G P, Gao M, Lu Z Y, Wang X Q 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 057201
 [4] Zhang Y B, Tan Y W, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature (London)* **438**

- 201
- [5] Stoller M D, Park S J, Zhu Y W, An J H, Ruoff R S 2008 *Nano Lett.* **8** 3498
- [6] Xu YH, Guo Y C, Wu Y Q, Xu R M, Yan B 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 010701 (in Chinese) [徐跃杭, 国云川, 吴韵秋, 徐锐敏, 延波 2012 物理学报 **61** 010701]
- [7] Bunch J S, Yaish Y, Brink M, Bolotin K, McEuen P L 2005 *Nano Lett.* **5** 287
- [8] Tan P H, Han W P, Zhao W J, Wu Z H, Chang K, Wang H, Wang Y F, Bonini N, Marzari N, Pugno N, Savini G, Lombardo A, Ferrari A C 2012 *Nat. Mater.* **11** 294
- [9] Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V, Casiraghi C, Lazzeri M, Mauri F, Piscanec S, Jiang D, Novoselov K S, Roth S, Geim A K 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 187401
- [10] Zhao W J, Tan P H, Liu J, Ferrari A C 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 5941
- [11] Kang C Y, Tang J, Li L M, Yan W S, Xu P S, Wei S Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 037302 (in Chinese) [康朝阳, 唐军, 李利民, 闫文盛, 徐彭寿, 韦世强 2012 物理学报 **61** 037302]
- [12] Wang Y Y, Ni Z H, Shen Z X, Wang H M, Wu Y H 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 043121
- [13] Zhao W J, Tan P H, Zhang J, Liu J A 2010 *Phys. Rev. B* **82** 245423
- [14] Tan P H, Deng Y M, Zhao Q 1998 *Phys. Rev. B* **58** 5453
- [15] Tan P H, Deng Y M, Zhao Q, Cheng W C 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1818
- [16] Tan P H, Hu C Y, Dong J, Shen W C, Zhang B F 2001 *Phys. Rev. B* **64** 214301
- [17] Casiraghi C, Hartschuh A, Qian H, Piscanec S, Georgi C, Fasoli A, Novoselov K S, Basko D M, Ferrari A C 2009 *Nano Lett.* **9** 1433
- [18] Jorio A, Lucchese M M, Stavale F, Ferreira E H M, Moutinho M V O, Capaz R B, Achete C A 2010 *J. Phys.-Condens. Mat.* **22** 334204
- [19] Thomsen C, Reich S 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 5214
- [20] Saito R, Jorio A, Souza A G, Dresselhaus G, Dresselhaus M S, Pimenta M A 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 027401
- [21] Chen D M 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6399 (in Chinese) [陈东猛 2010 物理学报 **59** 6399]
- [22] Piscanec S, Lazzeri M, Mauri F, Ferrari A C, Robertson J 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 185503
- [23] Tan P H, An L, Liu L Q, Guo Z X, Czerw R, Carroll D L, Ajayan P M, Zhang N, Guo H L 2002 *Phys. Rev. B* **66** 245410
- [24] Blake P, Hill E W, Neto A H C, Novoselov K S, Jiang D, Yang R, Booth T J, Geim A K 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 063124
- [25] Han W P, Shi Y M, Li X L, Luo S Q, Lu Y, Tan P H *Acta Phys. Sin.* **62** 110702 (in Chinese) [韩文鹏, 史衍猛, 李晓莉, 罗师强, 鲁妍, 谭平恒 物理学报 **62** 110702]
- [26] Xu Y H, Jia Y L, Zhou J, Dong J M 2010 *Chin. Phys. Lett.* **27** 057303
- [27] Tan P H, Hu C Y, Dong J, Shen W C 2007 *Physica E* **37** 93
- [28] Venezuela P, Lazzeri M, Mauri F 2011 *Phys. Rev. B* **84** 035433

Raman spectra of monoand bi-layer graphenes with ion-induced defects-and its dispersive frequency on the excitation energy*

Li Qiao-Qiao¹⁾ Han Wen-Peng¹⁾ Zhao Wei-Jie¹⁾ Lu Yan¹⁾ Zhang Xin¹⁾
Tan Ping-Heng^{1)†} Feng Zhi-Hong²⁾ Li Jia²⁾

1) (State Key Laboratory of Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

2) (Science and Technology on ASIC Lab., Hebei Semiconductor Research Institute, Shijiazhuang 050051, China)

(Received 28 February 2013; revised manuscript received 18 March 2013)

Abstract

Raman spectroscopy has become a key way for characterizing and studying disorder in graphene, due to its nondestructive, rapid and sensitive technique. In this paper, ion implantation is used to produce the structural defects in single-layer graphene (SLG) and bi-layer graphene (BLG). The first- and second-order modes of ion-implanted SLG and BLG and their physical origins were studied by Raman spectroscopy. The dependence of dispersive frequency of first- and second-order modes in SLG and BLG on the excitation energy was discussed in detail. Results show that the $\sim 2450\text{ cm}^{-1}$ peak is the combination mode of the D mode at $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ and the D'' mode at $\sim 1150\text{ cm}^{-1}$.

Keywords: graphene, defect, Raman spectroscopy, laser-energy dispersion

PACS: 78.30.-j, 68.55.Ln, 68.65.Pq, 73.22.Pr

DOI: 10.7498/aps.62.137801

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. G2009CB929301), and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11225421, 10934007).

† Corresponding author. E-mail: phtan@semi.ac.cn