

质子束辐照单层石墨烯的损伤效应

张宁 张鑫 杨爱香 把得东 冯展祖 陈益峰 邵剑雄 陈熙萌

Damage effects of proton beam irradiation on single layer graphene

Zhang Ning Zhang Xin Yang Ai-Xiang Ba De-Dong Feng Zhan-Zu Chen Yi-Feng Shao Jian-Xiong  
Chen Xi-Meng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 026103 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.026103

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.026103>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I2>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高功率激光装置熔石英紫外损伤增长研究

Laser-induced damage growth of fused silica at 351 nm on a large-aperture high-power laser facility

物理学报.2016, 65(24): 246102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.246102>

强脉冲电子束辐照材料表面形貌演化的模拟

Simulation on surface morphology evolution of metal targets irradiated by intense pulsed electron beam

物理学报.2015, 64(21): 216102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.216102>

基于 1/f 噪声的 NPN 晶体管辐照感生电荷的定量分离

Quantitative separation of radiation induced charges for NPN bipolar junction transistors based on 1/f noise model

物理学报.2015, 64(13): 136104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.136104>

悬浮二维晶体材料反射光谱和光致发光光谱的周期性振荡现象

Periodic oscillation in the reflection and photoluminescence spectra of suspended two-dimensional crystal flakes

物理学报.2016, 65(13): 136801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.136801>

金属纳米薄膜在石墨基底表面的动力学演化

Dynamical evolution study of metal nanofilms on graphite substrates

物理学报.2016, 65(3): 036804 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.036804>

# 质子束辐照单层石墨烯的损伤效应\*

张宁<sup>1)</sup> 张鑫<sup>1)</sup> 杨爱香<sup>1)</sup> 把得东<sup>2)</sup> 冯展祖<sup>2)</sup> 陈益峰<sup>2)</sup>  
邵剑雄<sup>1)†</sup> 陈熙萌<sup>1)‡</sup>

1) (兰州大学核科学与技术学院, 兰州 730000)

2) (兰州空间技术物理研究所, 兰州 730000)

(2016年1月1日收到; 2017年1月2日收到修改稿)

基于石墨烯优异的电学性能, 其已被广泛应用于许多工业领域. 但由于其带隙为零, 一定程度上限制了在电子器件方面更进一步的应用. 为了通过离子辐照在石墨烯中引入缺陷并打开带隙, 本工作研究了能量为 750 keV, 1 MeV 的质子束对硅衬底单层石墨烯的辐照损伤效应. 通过对比辐照前后的石墨烯样品的拉曼光谱发现:  $I_D/I_G$  随着入射质子能损的增大而增大, 与 SRIM 程序模拟结果趋势一致; 缺陷间平均距离  $L_D$  随入射质子能量的增大而增大; 缺陷密度  $n_D$  随入射质子能量的增大而减小. 这表明质子在石墨烯中的损伤效应与三维材料相似.

**关键词:** 单层石墨烯, 质子辐照, 拉曼光谱, 能量损失

**PACS:** 61.80.-x, 68.65.Pq, 78.30.-j

**DOI:** 10.7498/aps.66.026103

## 1 引言

早在二十世纪三十年代, 科学家就提出准二维材料由于其自身的热力学不稳定性而不能在室温下存在<sup>[1]</sup>. 直到2004年, 英国曼彻斯特大学的Novoselov和Geim<sup>[2]</sup>首次利用简单的胶带黏揭的方法(scotch taping)获得了近乎完美和自由状态的石墨烯, 并观察到了其前所未有的电学性质. 石墨烯是一种由单层碳原子以 $sp^2$ 杂化方式形成的二维蜂巢状材料, 厚度仅有0.335 nm, 是构成石墨、碳纳米管、富勒烯等这些碳材料的基本单元. 由于其非凡的电学性能(电子迁移率可达 $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )、光学特性(透光率约97.7%)、热学性能(热导率约 $5000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )、力学性能(杨氏模量约1.1 TPa), 且表面积约 $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ <sup>[3]</sup>, 因而在电子元件、光子传感器、导热材料、基因测序等工业众多领域内有着巨大潜力和发展前景. 但是纳米电子器件如场效应晶体管(field-effect transistor)

以及光电子器件中需要非零带隙的半导体材料, 而本征石墨烯零带隙的特性对其深入应用带来了很大的限制, 因此在石墨烯中引入缺陷进而打开带隙具有重要意义. 人们通过离子与石墨烯相互作用的方法在石墨烯中引入缺陷并且进一步研究离子与二维材料相互作用的物理机理, 如利用聚焦电子束辐照石墨烯进行打孔<sup>[4]</sup>, 惰性气体离子辐照石墨烯进行改性<sup>[5]</sup>, 用硼、氮、氟等掺杂石墨烯等<sup>[6]</sup>给石墨烯引入缺陷. 一些关于轻离子如质子辐照石墨烯引入缺陷研究所选取能量基本都在MeV量级. Lee等<sup>[7]</sup>选用5, 10, 15 MeV质子辐照单层石墨烯(single layer graphene, SLG)以产生缺陷, 并研究了缺陷随质子能量的变化规律, Mathew等<sup>[8]</sup>选用2 MeV的质子对SLG进行辐照实验引入缺陷并进一步研究了质子与自支撑和有衬底的石墨烯这种二维原子晶体相互作用的机理. 最近Zeng等<sup>[9]</sup>采用快重离子和高电荷态离子对石墨烯进行辐照产生缺陷, 并研究了缺陷随离子剂量的变化趋势. 单

\* 国家自然科学基金(批准号: 11174116)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: shaojx@lzu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: chenxm@lzu.edu.cn

层石墨烯中碳原子的位移能约为 25 eV<sup>[10]</sup>, 因此考虑到束流的经济实用和高电荷态离子与物质相互作用的复杂性, 我们选用 1 MeV 和 750 keV 的中低能质子束对石墨烯进行辐照以引入缺陷, 辐照后的样品利用拉曼光谱表征进行定量分析, 并用 SRIM 进行了能损效应的模拟计算, 这将是一种通过中低能离子束打开石墨烯带隙的崭新并且经济的方法, 对石墨烯在电子元器件中的实际应用具有较为重要的指导作用.

## 2 实验

### 2.1 硅衬底单层石墨烯制备

实验中采用的石墨烯由南京先丰纳米材料科技有限公司制备并提供, 样品为单层、大小为 1 cm × 1 cm. 衬底为 p 型硅 (100), 厚度为 625 μm, 大小为 1.4 cm × 1.4 cm, 具体样品如图 1 所示. 样品的制备方法如下: 首先通过化学气相沉淀 (CVD) 法在铜箔表面生长得到石墨烯; 接着在其上方旋涂一层聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 并且烘干; 然后通过铜刻蚀液将铜箔刻蚀掉, PMMA/石墨烯就漂浮在溶液表面; 最后在去离子水中清洗, 再把其转移到硅衬底上, 并利用丙酮将 PMMA 洗掉后自然晾干备用.

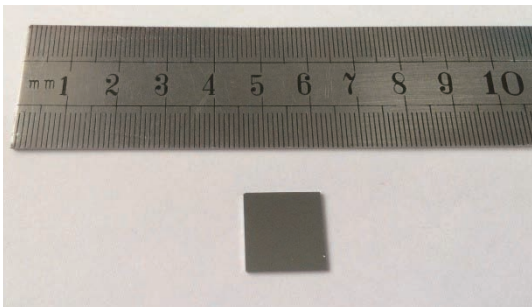


图 1 本征单层石墨烯样品

Fig. 1. Pristine SLG sample.

### 2.2 质子辐照实验

实验在兰州空间技术物理研究所空间环境综合辐照模拟设备上进行. 图 2 为实验流程示意图, 具体辐照条件及相关参数如下: 质子束能量分别为 750 keV, 1 MeV, 为保证辐照均匀性, 在 X, Y 方向各有一个扫描电压将束流扫开, 扫描区域大小 30 cm × 30 cm, 扫描频率水平方向为 1015 Hz, 竖直方向为 1036 Hz, 束流强度为 11.9 nA/cm<sup>2</sup>, 辐照剂

量为  $2 \times 10^{15}$  p/cm<sup>2</sup> (protons/cm<sup>2</sup>), 辐照时间约为 8 h, 靶室真空度为  $2.8 \times 10^{-5}$  Pa, 温度为 12.8 °C. 辐照实验结束后, 样品在大气中常温下测量拉曼光谱. 拉曼表征使用激光共聚焦拉曼光谱仪 LabRam HR 800, 激发光波长  $\lambda_L$  为 532 nm (该波长对应的能量为  $E_L = 2.33$  eV), 测试光斑直径为 2 μm, 功率为 5 mW 以防止过大对石墨烯产生局部的热损伤.

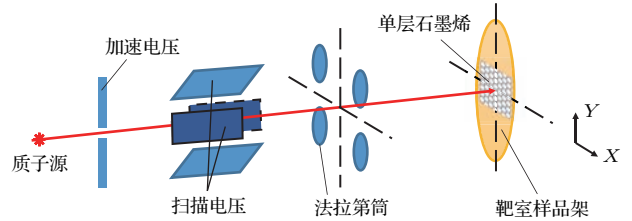


图 2 辐照实验流程示意图

Fig. 2. Schematic of irradiation experiment process.

## 3 结果与讨论

### 3.1 辐照缺陷的拉曼光谱定量分析

图 3 是质子束辐照前本征 SLG 的拉曼光谱, 从谱中可以发现, 在 1580 和 2690 cm<sup>-1</sup> 位置附近出现两个明显的特征峰, 分别为 G 峰和 2D 峰. G 峰由碳原子的面内振动引起, 代表碳原子为 sp<sup>2</sup> 杂化状态, 是有序晶体碳的特征峰. 2D 峰是双声子共振二阶拉曼峰, 代表碳原子的层间堆垛方式. G 峰与 2D 峰强度之比即  $I_G/I_{2D} < 1$ , 证明实验所选用的石墨烯的确为单层. 还在 1350 cm<sup>-1</sup> 附近 (具体与激光波长有关) 出现一个很微弱的 D 峰, 它代表碳原子为 sp<sup>3</sup> 杂化状态, 是无序碳原子的特征峰, 表征石墨烯晶格无序化、空位缺陷等. 本征 SLG 的 D 峰很微弱, 说明 SLG 的质量很高. 微弱的 D 峰出现一般是由于 CVD 法制备石墨烯时或从原来的铜箔衬底转移到硅衬底上时产生的缺陷造成的.

前面提到, 带有缺陷的石墨烯的拉曼光谱中在 1350 cm<sup>-1</sup> 附近会产生 D 峰, 因此通过对 D 峰的检测可以对缺陷密度等进行一些定量的分析. D 峰与 G 峰强度之比即  $I_D/I_G$  ( $I_D$  表示拉曼光谱中 D 峰的强度) 通常是用来表征石墨烯缺陷密度的重要参数<sup>[10]</sup>. 设缺陷之间的平均距离为  $L_D$ , 则  $L_D$  可表示为<sup>[11]</sup>

$$L_D^2 (\text{nm}^2) = (1.8 \pm 0.5) \times 10^{-9} \times \lambda_L^4 \left( \frac{I_D}{I_G} \right)^{-1}. \quad (1)$$

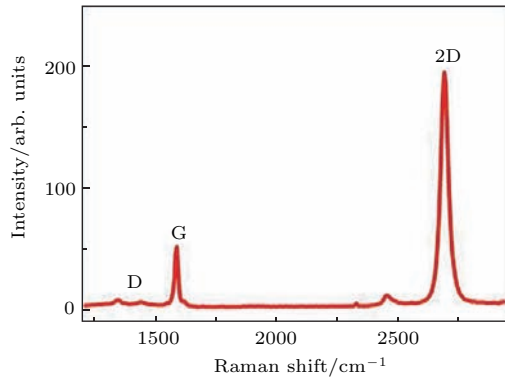


图3 本征单层石墨烯的拉曼光谱

Fig. 3. Raman spectrum of pristine SLG.

因此, 由缺陷密度  $n_D$  与缺陷间平均距离  $L_D$  的关系  $n_D(\text{cm}^{-2}) = 10^{14}/(\pi L_D^2)$  可知, 缺陷密度可表示为<sup>[11]</sup>

$$n_D(\text{cm}^{-2}) = \frac{(1.8 \pm 0.5) \times 10^{22}}{\lambda_L^4} \left( \frac{I_D}{I_G} \right). \quad (2)$$

辐照前后硅衬底 SLG 的拉曼光谱如图 4 所示. 本征 SLG 和不同能量的质子辐照的 SLG 均在 1345 和 1584  $\text{cm}^{-1}$  位置出现两个明显的特征峰, 分别为 D 峰和 G 峰. 750 keV 和 1 MeV 质子辐照 SLG 的拉曼光谱谱图的基本特征相同, 一些峰的位置和波形均未发生明显变化. 然而随着质子束能量的减小, 2D 峰峰位从约 2687  $\text{cm}^{-1}$  处偏移至 2696  $\text{cm}^{-1}$ , 即发生蓝移, 这表明辐照引起的损伤产生了 p 型掺杂<sup>[12]</sup>. 进一步从光谱中可得到 750 keV, 1 MeV 的质子束辐照后 D 峰与 G 峰的积分面积比即  $I_D/I_G$  分别为 0.212, 0.128. 可以发现随着质子能量的增加,  $I_D/I_G$  值逐渐降低, 表明 750 keV 的质子辐照损伤效应大于 1 MeV 的质子.

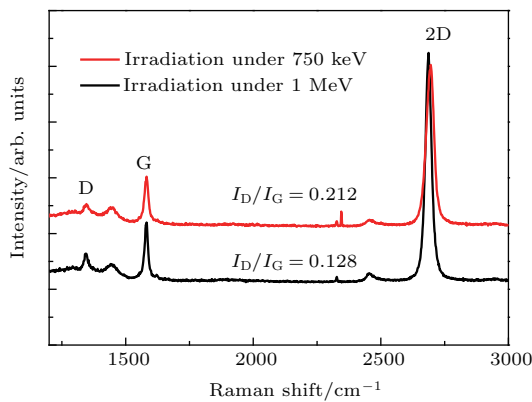


图4 (网刊彩色) 质子辐照后 SLG 的拉曼光谱

Fig. 4. (color online) Raman spectrum of SLG after proton irradiation.

因此由 (1) 式和 (2) 式计算可得经辐照后石墨烯中的缺陷间平均距离和缺陷密度, 具体大小如表 1 所示.

表1 质子辐照 SLG 后的缺陷间平均距离和缺陷密度的比较

Table 1. The average distance between defects and defect density of SLG after proton irradiation.

质子能量	缺陷间平均距离 $L_D/\text{nm}$	缺陷密度 $n_D/\text{cm}^{-2}$
750 keV	$25.82 \pm 3.66$	$(4.77 \pm 1.32) \times 10^{10}$
1 MeV	$33.23 \pm 4.71$	$(2.88 \pm 0.80) \times 10^{10}$

从表 1 中数据可以看出, 比起低能 (90 eV)、大约相同剂量 ( $10^{15}$  ions/ $\text{cm}^2$ ) 的  $\text{Ar}^+$  辐照产生的缺陷间平均距离  $L_D = 2$  nm<sup>[11]</sup>, 750 keV, 1 MeV 的质子辐照产生的缺陷间平均距离大约为 25.8, 33.2 nm, 这个间距还是很大的. 同时, 当  $L_D > 3$  nm 时,  $I_D/I_G$  随着  $L_D$  的增大而减小, 这与  $\text{Ar}^+$  辐照产生的趋势是完全一致的<sup>[11]</sup>. 而缺陷密度较低时,  $I_D/I_G$  随着缺陷密度的增大而增大, 与缺陷密度成正比, 只有当缺陷浓度达到一定程度时,  $I_D/I_G$  达到最大, 然后才开始减小, 因此缺陷密度也是衡量石墨烯缺陷的一个重要参数. 基于 Raman 结果及相关公式分析可知, 利用中低能质子辐照可以在一定程度上改善石墨烯薄膜微观结构的无序程度, 这也说明石墨烯具有优异的抗低能质子辐照性能. 通常, 具有一定能量的带电粒子 (包括电子和质子) 辐照材料时会产生多种损伤机理, 主要机理有位移效应、电子激发和电离效应等. 而对于石墨烯这种二维材料, 带电粒子辐照对其产生的损伤效应主要是位移效应.

### 3.2 质子束能量损失的模拟计算

经过质子束辐照石墨烯的实验, 我们得出: 750 keV 的质子对 SLG 的辐照损伤效应大于 1 MeV 的质子. 因此出于检验实验结果及进行综合分析的考虑, 我们用粒子输运软件 SRIM<sup>[13]</sup> 进行质子在石墨烯中能量损失的模拟计算, 结果如图 5 所示. 在质子与石墨烯相互作用的过程中, 能量损失分为两部分, 一部分是质子与碳原子的核外电子相互作用产生的电子能损, 一部分是质子与碳原子原子核相互作用产生的核能损. 比起电子能损, 在 750 keV, 1 MeV 能量点附近的核能损很小 ( $<0.05$  keV/nm), 因此我们将其忽略.

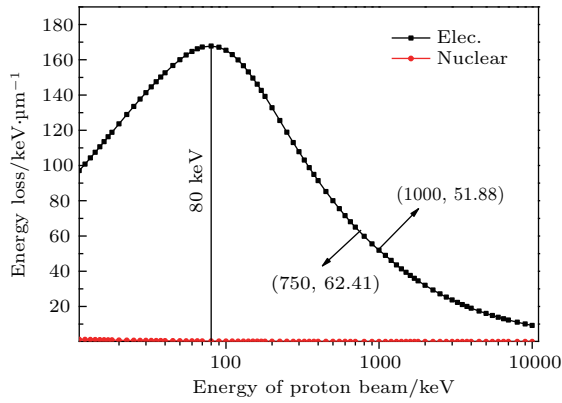


图5 SRIM 计算得到的质子在碳中的能量损失曲线

Fig. 5. Curve of energy loss proton in carbon material by SRIM.

从图5中可以看出, 在入射能量大于80 keV后, 质子在碳中的能量损失(电子能损)随着能量的增加而减小. 由于SLG的厚度为0.335 nm, 因此通过简单计算可知, 质子在SLG中的能量损失如表2所示, 并与两种能量的质子辐照效应的重要参数  $I_D/I_G$  进行了对比. 可以发现随着能量的增加, 质子在SLG中的能量损失减小, 同时质子对SLG的辐照损伤效应即  $I_D/I_G$  也相应减小, 这也直接说明了质子在SLG中的能量损失对其产生辐照损伤的重要作用.

表2 两种能量质子在SLG中的能量损失与  $I_D/I_G$  的比较  
Table 2. Comparison between energy loss of proton in the SLG and  $I_D/I_G$ .

质子能量	能量损失/eV	$I_D/I_G$
750 keV	20.91	0.212
1 MeV	17.38	0.128

## 4 总 结

本文针对石墨烯材料在空间电子元器件的应用需求, 结合拉曼光谱表征手段, 研究了能量为750 keV, 1 MeV的中低能质子辐照对SLG薄膜的微观结构的损伤效应及规律. 经分析发现, 对质子

辐照SLG引入的缺陷, 拉曼光谱这种方便快捷、无损伤的材料表征手段可以通过表征石墨烯缺陷的一个重要参数  $I_D/I_G$ , 从缺陷间平均距离  $L_D$ 、缺陷密度  $n_D$  等几个方面进行量化的分析和检测, 比起其他对样品预处理要求高的表征手段, 拉曼光谱则避免了这些不必要的过程. 同时我们还发现, 辐照产生的损伤效应随着入射质子能量的增加而减小, 同样, 质子在石墨烯的能量损失也随之减小. 这表明质子与石墨烯中的能损与三维材料相似.

## 参考文献

- [1] Mermin N D 1968 *Phys. Rev.* **176** 250
- [2] 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
- [3] Zhang Q H, Han J H, Feng G Y, Xu Q X, Ding L Z, Lu X X 2012 *Acta Phys. Sin.* **21** 214209 (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 **21** 214209]
- [4] Fischbein M D, Drndić M 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 113107
- [5] Chen J H, Cullen W G, Jang C, Fuhrer M S, Williams E D 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 236805
- [6] Xu Y J, Zhang K, Brüsewitz C, Wu X M, Hofsäss H C 2013 *AIP Adv.* **3** 072120
- [7] Lee S, Seo J, Hong J, Park S H, Lee J H, Min B W, Lee T 2015 *Appl. Surf. Sci.* **344** 52
- [8] Mathew S, Chan T K, Zhan D, Gopinadhan K, Barman A R, Breese M B H, Dhar S, Shen Z X, Venkatesan T, Thong J T L 2011 *Carbon* **49** 1720
- [9] Zeng J, Liu J, Yao H J, Zhai P F, Zhang S X, Guo H, Hu P P, Duan J L, Mo D, Hou M D, Sun Y M 2016 *Carbon* **100** 16
- [10] Zhao S J, Xue J M, Wang Y G, Yan S 2012 *Nanotechnology* **23** 285703
- [11] Cancado L G, Jorio A, Ferreira E H M, Stavale F, Achete C A, Capaz R B, Moutinho M V O, Lombardo A, Kulmala T S, Ferrari A C 2011 *Nano Lett.* **11** 3190
- [12] Kim J H, Hwang J H, Suh J, Tongay S, Kwon S, Hwang C C, Wu J Q, Park J Y 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 171604
- [13] Ziegler J F, Ziegler M D, Biersack J P 2010 *Nucl. Instrum. Meth. B* **268** 1818

# Damage effects of proton beam irradiation on single layer graphene\*

Zhang Ning<sup>1)</sup> Zhang Xin<sup>1)</sup> Yang Ai-Xiang<sup>1)</sup> Ba De-Dong<sup>2)</sup> Feng Zhan-Zu<sup>2)</sup>  
Chen Yi-Feng<sup>2)</sup> Shao Jian-Xiong<sup>1)†</sup> Chen Xi-Meng<sup>1)‡</sup>

1) (School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

2) (Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou 730000, China)

( Received 1 January 2016; revised manuscript received 2 January 2017 )

## Abstract

Graphene was first discovered in 2004 (Novoselov K S, *et al.* 2004 *Science* **306** 666), it is a single atomic layer of  $sp^2$ -bonded carbon atoms arranged in a honeycomb-like lattice. According to its extraordinary electronic, mechanical, thermal and optical properties, one can expect it to have a variety of applications in nanoscale electronics, composite materials, energy storage, and biomedicine fields. Although many experimental and theoretical studies on graphene have been carried, there still exist many obstacles to its applications. A representative example is nanoscale electronics (e.g., field-effect transistors and optoelectronic devices) that requires non-zero band-gap. Therefore, introducing defects into graphene and leading to band-gap opening are key steps for its technique applications.

Recently, ion beam irradiation as a defects introducing technique was performed by Lee *et al.* (2015 *Appl. Surf. Sci.* **344** 52) and Zeng *et al.* (2016 *Carbon* **100** 16) through 5, 10, and 15 MeV protons and highly charged ions (HCIs) irradiating the graphene separately. Considering the advantages of simplicity for preparing samples and feasibility in atmospheric condition of Raman spectroscopy compared with common characterization techniques (high resolution transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, atomic force microscopy) for nano-materials, in both studies, Raman spectroscopy is used to obtain the evolution of  $I_D/I_G$  ( $I_D$  is the peak intensity excited by defects,  $I_G$  is the peak intensity originating from lateral vibration of carbon atoms) with different energies and fluences, respectively. In this work, considered are the following points: 1) the absence of quantitative characterization for defects in the above two studies; 2) the low displacement energy of 25 eV required for a carbon atom to be knocked out (Zhao S J, *et al.* 2012 *Nanotechnology* **23** 285703); 3) the complex interaction between HCIs and material. The irradiation effects of single layer graphene on silicon substrate are investigated by 750 keV and 1 MeV proton bombarding. This introduces the defects into graphene and thus leads to band-gap opening. By comparing Raman spectra of the samples before and after irradiation, a quantitative characterization about defects in graphene is achieved. Detailed analysis shows that 1) the value of  $I_D/I_G$  increases with the energy loss of incident proton, which is consistent with the result of SRIM simulation; 2) the average distance of defects  $L_D$  increases with the incident proton energy; 3) the defect density  $n_D$  decreases with the incident proton energy. These indicate that the damage effect for MeV protons in single layer graphene with substrate is similar to those in three-dimensional materials. The method presented here may facilitate the understanding of the physical mechanism of MeV proton interaction with two-dimensional materials, and provide a potential way of controlling the electronic structure and band-gap.

**Keywords:** monolayer graphene, proton irradiation, Raman spectrum, energy loss

**PACS:** 61.80.-x, 68.65.Pq, 78.30.-j

**DOI:** 10.7498/aps.66.026103

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11174116).

† Corresponding author. E-mail: [shaojx@lzu.edu.cn](mailto:shaojx@lzu.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [chenxm@lzu.edu.cn](mailto:chenxm@lzu.edu.cn)