

石墨烯在强激光作用下改性的拉曼研究*

张秋慧^{1)2)†} 韩敬华²⁾ 冯国英²⁾ 徐其兴¹⁾ 丁立中¹⁾ 卢晓翔³⁾

1) (河南工程学院电气信息工程系, 郑州 451191)

2) (四川大学电子信息学院, 成都 610064)

3) (休斯顿大学电子计算机学院, 休斯顿)

(2012年3月2日收到; 2012年4月17日收到修改稿)

采用化学气相沉积法制备了不同层数的石墨烯样品. 根据石墨烯透过率曲线分析石墨烯样品层数与 550 nm 处透过率关系的同时, 利用拉曼光谱法分析了不同层数石墨烯样品在强激光辐照下的损伤特性. 结果表明: 单层石墨烯样品经强激光辐照后, G 带和 $2D$ 带均向高频移动; 多层石墨烯样品经强激光辐照后只有 G 带发生了略微的频移; 石墨烯样品拉曼光谱 G 带与 $2D$ 带强度比值表征了石墨烯的层数, 此比值随激光辐照时间的增加而减小, 这表明强激光对石墨烯样品具有明显的剥离现象.

关键词: 石墨烯, 拉曼光谱, 改性

PACS: 42.25.BS, 81.05.ue, 78.30.Ly

1 引言

石墨烯 (graphene) 是由单层碳原子紧密堆积成的二维蜂窝状晶格结构的碳质材料. 目前制备石墨烯的方法多种多样, 例如化学气相沉积、机械剥离石墨等^[1,2]. 虽然石墨烯只有一个碳原子厚度, 并且是已知材料中最薄的一种, 但是其强度比钻石还要硬^[3]. 石墨烯电阻率仅约 $10^{-6} \Omega/\text{m}$, 比铜和银更低, 是目前电阻率最小的材料. 电阻率低, 电子运动速度就快, 所以石墨烯是目前已知材料中导电性能最出色的材料^[4]. 石墨烯还具有较高的杨氏模量 ($\sim 1100 \text{ GPa}$)、热导率 ($\sim 5000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)、较高的载流子迁移率 ($2 \times 10^5 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)、巨大的比表面积 (理论计算 $2630 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)、铁磁性等^[5-8] 优良特性. 优异的电学、光学特性使其有望取代硅基电子器件成为新一代的优良半导体而广泛应用于低能耗、高电子迁移率的纳米光电子器件中. 随着激光技术和电子科学技术的发展, 激光在光电子器件中所起的作用越来越重要. 所以石

墨烯材料在激光作用下的物理化学、机械稳定性研究对石墨烯光电子器件的开发和发展至关重要, 同时激光作用下石墨烯材料的缺陷特性研究对于理解和预估石墨烯材料的某些特性起着决定性的作用. 激光辐照效应产生的缺陷可能导致电子迁移率和热传导特性的劣化. 石墨烯仅含有单层或基层碳原子层, 故即使在低功率激光的辐照下也有可能产生严重的破坏. 尽管对激光辐照下石墨烯特性变化的研究至关重要, 但是至今未见报道. 改变碳材料特性的一个方法是电子束辐照产生缺陷^[9], 而且大量研究者研究了电子束对石墨的影响^[10,11], 但至今尚未见关于单层或多层石墨烯在激光辐照下的资料.

本文采用化学气相沉积法制备了单层和多层石墨烯样品, 并机械地转在不同的基底上. 测量了石墨烯材料 550 nm 处透过率与层数的关系, 同时给出了强激光辐照下单层石墨烯和多层石墨烯拉曼光谱的变化和损伤形貌. 激光辐照的热作用使石墨烯 G 带和 $2D$ 带均向高频移动, 拉曼光谱是研究晶体结构微小变化的有效手段之一, 并且在其他碳

* 国家自然科学基金 (批准号: 60890203) 资助的课题.

† E-mail: newyear1234@163.com

材料的辐照损伤方面应用很广泛 [12,13].

2 样品制备

本文使用的石墨烯样本均采用化学气相沉积法 (CVD) 生长在铜片上, 然后机械地转在盖玻片或镀有二氧化硅薄膜的硅基底上. 图 1 给出了 1—4 层石墨烯照片, 基底为盖玻片. 从图 1 可以看出, 随着层数的增加样品颜色依次变暗, 这也就意味着随着层数的增加石墨烯样品在可见光波段透过率依次减小. 故我们测量了这四个样品的透过率, 如图 2 所示.

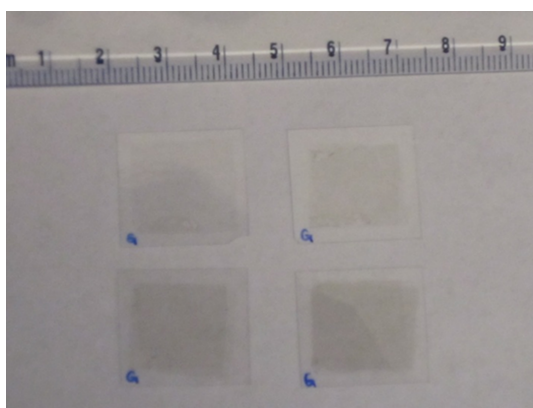


图 1 不同层数的石墨烯照片 左上, 单层石墨烯; 右上, 两层石墨烯; 左下, 三层石墨烯; 右下, 四层石墨烯

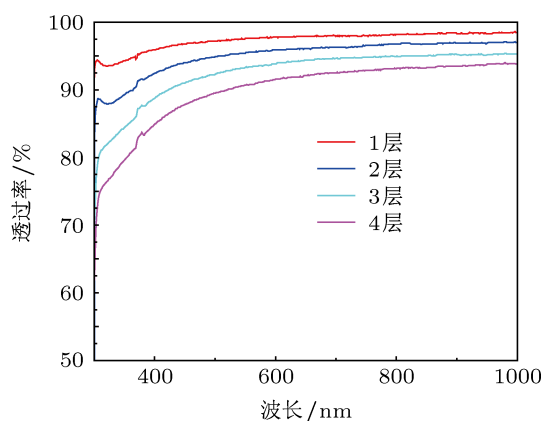


图 2 不同层数石墨烯透过率曲线

图 2 给出了不同层数石墨烯样品的透过率曲线. 从图中可以看到随着层数的增加, 石墨烯透过率依次下降. 为了对比我们制得的石墨烯样品的透过率与理论计算得到的透过率的差别, 给出了理论和实验得到的石墨烯在 550 nm 的透过率层数的关

系曲线, 如图 3 所示. 同理论计算一样, 单层石墨烯样品在 550 nm 处的透过率约为 97.7%, 这与石墨烯精细晶格常数 α 有关 [14], 其中 $\pi\alpha = 2.3\%$. 这就意味着单原子层厚的石墨烯样品将吸收 2.3% 的入射光. 理论结果同样表明石墨烯透过率随着层数的增加而减小, 每增加一层石墨烯, 透过率将减小 2.3%, 我们的实验结果和理论结果是一致的.

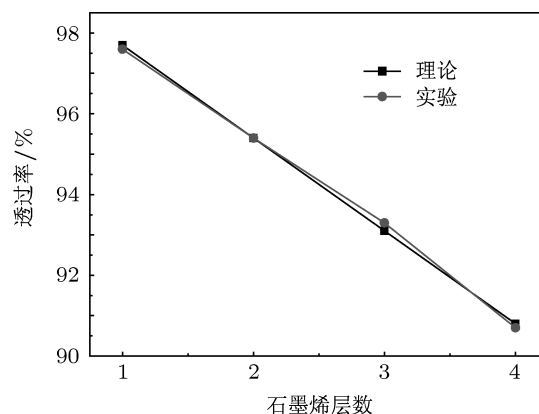


图 3 石墨烯材料 550 nm 透过率与层数的理论和实验关系曲线

3 石墨烯在高强度激光辐照下的损伤

如图 4 所示, 532 nm 连续激光经全反镜 R1, R2 反射后, 经分光镜 M1, M2 分光后进入显微镜头, 显微镜头将入射激光聚焦在样品表面, 同时显微镜头收集样品表面散射光, 收集的散射光经分光镜 M2, 全反镜 R3, 532 nm 滤光片 F1 后射入光谱仪. 532 nm 滤光片滤掉了本身的激发光, 排除了激发光对散射信号的影响. 图 4 中的 CCD 用于观测样品是否聚焦在显微镜头的焦点处. 此装置既为石

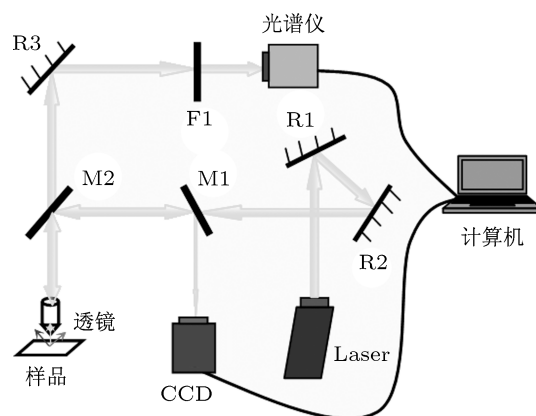


图 4 石墨烯损伤实验装置 R1, R2, R3 为全反镜; M1, M2 为分光镜; F1 为 532 nm 滤光片

石墨烯损伤实验装置,又可以测量石墨烯的拉曼光谱,这就保证了损伤点和拉曼测试点为同一点,测量结果更加准确.

激光辐照之前,测量了石墨烯样品的拉曼光谱,从而表征石墨烯样品层数以及对比损伤前后拉曼光谱的变化.单层和多层石墨烯样品采用CVD沉积在铜片上,沉积在铜片上的石墨烯样品被机械地转在镀有二氧化硅薄膜的硅片上,将转在硅片上的石墨烯样品分别放置在图4所示的样品台上,经激光辐照一段时间后立即测量其拉曼光谱.激光辐照功率分别采用1.68和1W,聚焦镜头为50倍显微镜镜头.测量拉曼光谱时在光路中加入中性滤光片,

使入射激光强度降到足够小,从而减小激发光对拉曼信号的影响,排除激发光引起的材料改性.拉曼实验结果如图5和图6所示.

对于单层石墨烯样品来说,随着入射激光照射时间的增加, G 带和 $2D$ 带均向高频移动,并且强度下降, G 带从 1587 cm^{-1} 移向 1601 cm^{-1} , $2D$ 带从 2684 cm^{-1} 移向 2692 cm^{-1} , $G/2D$ 强度比值也从0.68减小到0.42.对于多层石墨烯样品,随着入射激光的照射, G 带和 $2D$ 带强度下降, G 带轻微向高频移动,从 1587 cm^{-1} 移向 1590 cm^{-1} , $2D$ 带未见明显的频移, $G/2D$ 强度比值也从2.37减小到1.53.

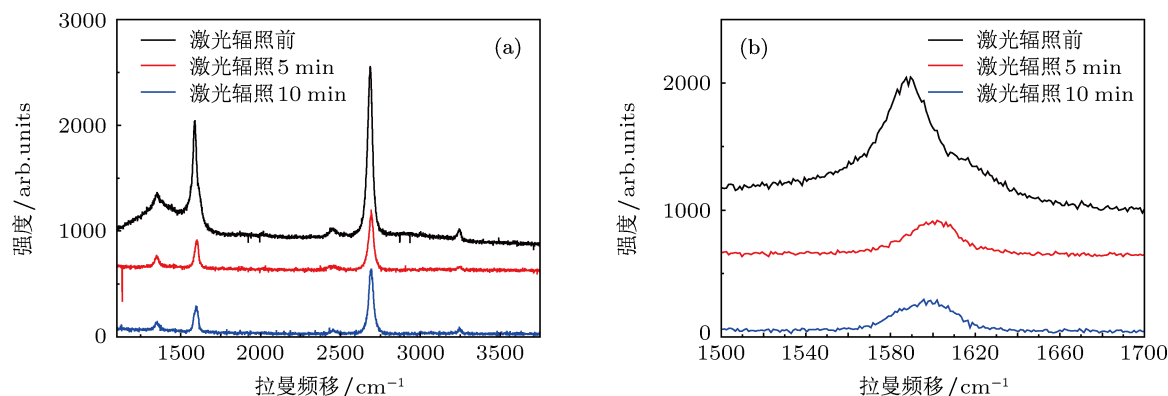


图5 (a) 单层石墨烯材料在激光辐照前后的拉曼光谱,激光辐照功率为1.68 W;激光辐照前, G 带中心波数为 1587.3 cm^{-1} , $G/2D = 0.69$;激光辐照5 min后, G 带中心波数为 1601.3 cm^{-1} , $G/2D = 0.49$;激光辐照10 min后, G 带中心波数为 1601.3 cm^{-1} , $G/2D = 0.42$; (b) 局部放大图

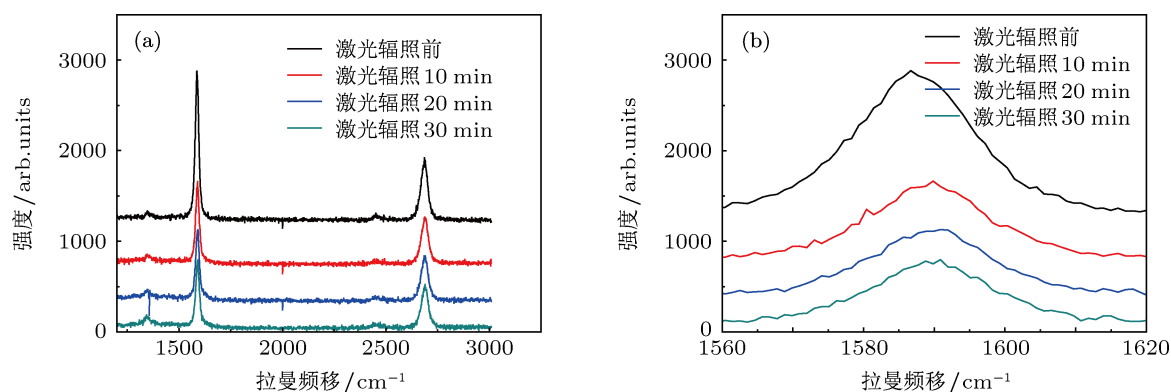


图6 (a) 多层石墨烯材料在激光辐照前后的拉曼光谱,激光辐照功率为1 W;激光辐照前, G 带中心波数为 1587.3 cm^{-1} , $G/2D = 2.37$;激光辐照10 min后, G 带中心波数为 1590.3 cm^{-1} , $G/2D = 1.78$;激光辐照20 min后, G 带中心波数为 1590.3 cm^{-1} , $G/2D = 1.59$;激光辐照30 min后, G 带中心波数为 1590.3 cm^{-1} , $G/2D = 1.53$; (b) 局部放大图

D 峰和 G 峰的排列直接表征了碳材料的分子图谱. 1350 cm^{-1} 拉曼峰为石墨烯的 D 峰,此峰表征了石墨烯样品中的缺陷,同时也表征了石墨

烯的底面化学反应,此底面化学反应包括 π 键断裂和 sp^2 碳原子转变成 sp^3 碳原子^[15]. D 带位于 1355 cm^{-1} 附近,是由 K 区边界附近声子呼吸

振动模式 A_{1g} 振动引起的^[16], D 带是离散的, 随着激发光子能量的变化而变化, 在完美石墨烯样品中是观察不到这个振动峰的, 只有当样品中出现缺陷时此峰才被激活. 从图 5 所示结果可以看出本文的石墨烯样品有清晰的 D 峰, 这说明本文的石墨烯样品在生长过程中引入了很多缺陷. 随着激光照射时间的增加, D 带强度减小, 这说明激光的退火作用可以减小石墨烯样品中缺陷的数量.

G 峰为长波长光频声子, 由所有成对的 sp^2 碳原子在环和链中的拉伸引起的 E_{2g} 模^[17]. 石墨烯 G 峰的位置和线宽敏感于长波狄拉克费米子激发耦合, 这就说明费米能级将向着远离中性点的方向移动^[15,17]. 初始石墨烯样品 G 峰位于 1587 cm^{-1} , 随着激光辐照时间增加, G 峰能量上移到 1601 cm^{-1} , 这意味着激光的退火作用使石墨烯费米能级向远离中性点方向移动. 但是此频移低于石墨烯缺陷掺杂引起的频移^[15].

石墨烯 $2D$ 拉曼峰是石墨烯布里渊区 K 点附近最高光频支中两个相反动量的光子产生的. $2D$ 拉曼峰频率是散射光子频率的两倍, 其形状、线宽

和位置直接反映了石墨烯电子带结构, 而这些电子带结构又同石墨烯原子层数有关. 这主要是由于双共振导致石墨烯层与层之间的堆叠产生的电子带分裂, 而 $2D$ 带恰恰反映了电子带的分裂^[18]. 经激光辐照后, 石墨烯 $2D$ 拉曼峰频移仅几个波数, 这说明 $2D$ 拉曼峰对外界强激光的辐照反应并不是很明显. G 峰与 $2D$ 峰强度比表征了石墨烯样品的碳原子层数, 初始 $G/2D$ 强度比为 0.49, 高强度 532 nm 激光辐照 10 min 后, 此比值减小, 这说明高强度激光的热作用使石墨烯材料熔化剥离, 即高强度激光的烧蚀作用减小了石墨烯材料的厚度.

图 7 给出了石墨烯材料在高强度 532 nm 连续激光作用下的损伤形貌. 石墨烯出现明显的激光辐照损伤痕迹, 但没有明显的断裂痕迹, 从损伤局部图可以看出石墨烯损伤形貌成波纹状. 石墨烯样品吸收入射激光能量, 当吸收的热量达到石墨烯熔点时, 石墨烯样品发生熔融, 熔融的石墨烯样品在激光辐照的冲击下发生流动, 激光辐照一旦停止, 熔融石墨烯样品固化, 留下波纹状损伤形貌.

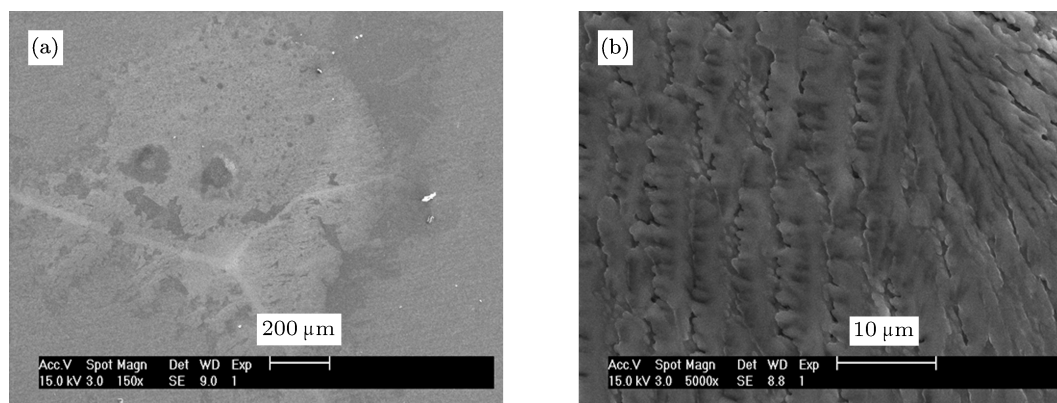


图 7 石墨烯损伤形貌 (a) 整体; (b) 局部

4 结论

石墨烯材料作为新型光电材料具有其他材料无法比拟的光电特性. 单层石墨烯样品为几乎光学透明的半金属膜, 随着层数的增加, 透过率成比例下降. 石墨烯材料经激光辐照后吸收入射激光能量熔融, 熔融的石墨烯材料在入射激光的冲击下发生流动, 激光辐照停止后固化成波纹状损伤形貌. 激

光的热作用使石墨烯样品退火, 激光辐照单层石墨烯样品后, G 带和 $2D$ 带均向高频移动, 而多层石墨烯样品经激光辐照后只有 G 带发生了略微的频移. 拉曼实验结果表明强激光对石墨烯样品具有明显的剥离作用. 这些研究结果将有助于理解和预估石墨烯材料的某些特性, 对新型石墨烯光电子器件的设计和开发具有指导意义. 材料特性直接决定材料的使用, 石墨烯优异的光学、电学特性使其有望

被用于发展更薄的光电子器件、透明触摸屏、太阳能电池、新型激光器等。在现有研究的基础上,我们将进一步加强石墨烯光饱和吸收特性以及缺

陷掺杂对石墨烯光电特性的影响,力求进一步改善和提高石墨烯的光电特性。

-
- [1] Novoselov S K, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Campos-Delgado J, Kim Y A, Hayashi T, Morelos-Gomez A, Hofmann M, Endo M, Terrones H, Shull R D, Dresselhaus M S, Terrones M 2009 *Chem. Phys. Lett.* **469** 177
- [3] Jiao L Y, Zhang L, Wang X R, Diankov G, Dai H 2009 *Nature* **458** 877
- [4] Castro Neto A, Guinea F, Peres N, Novoselov K, Geim A 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
- [5] Bolotin K, Sikes K J, Jiang Z, Klima M, Fudenberg G, Hone J, Kim P, Stormer H L 2008 *Solid State Commu.* **146** 351
- [6] Balandin A A, Ghosh S, Bao W Z, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau C N 2008 *Nano Lett.* **8** 902
- [7] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [8] Li X S, Cai W W, An J B, Kim S, Nah J, Yang D X, Piner R, Velamakanni A, Jung I, Tutuc E, Banerjee S K, Colombo L, Ruoff R S 2009 *Science* **324** 1312
- [9] Takeuchi M, Muto S, Tanabe T, Arai S, Kuroyanagi T 1997 *Phil. Mag. A: Phys. Conden. Matter Struct. Defects Mech. Properties* **76** 691
- [10] Niwase K 2002 *Phil. Mag. Lett.* **82** 401
- [11] Zaiser M, Banhart F 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 3680
- [12] Brunetto R, Baratta G, Strazzulla G 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 380
- [13] Compagnini G, Baratta G 1992 *Appl. Phys. Lett.* **61** 1796
- [14] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, Novoselov K S, Booth T J, Stauber T, Peres N M R, Geim A K 2008 *Science* **320** 1308
- [15] Jung N, Kim N, Jockusch S, Turro N J, Kim P, Brus L 2009 *Nano Lett.* **9** 4133
- [16] Ferrari A, Robertson J 2000 *Phys. Rev. B* **61** 14095
- [17] Yan J, Zhang Y, Kim P, Pinczuk A 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 166802
- [18] Hulman M, Haluška M, Scalia G, Oberfell D, Roth S 2008 *Nano Lett.* **8** 3594

Raman spectrum research on graphene modification under high intensity laser*

Zhang Qiu-Hui^{1)2)†} Han Jing-Hua²⁾ Feng Guo-Ying²⁾ Xu Qi-Xing¹⁾
Ding Li-Zhong¹⁾ Lu Xiao-Xiang³⁾

1) (*Department of Electrical Information Engineering, Henan Institute of Engineering, Zhengzhou 451191, China*)

2) (*College of Electronics and Information Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China*)

3) (*Electrical and Computer Engineering, University of Houston, USA*)

(Received 2 March 2012; revised manuscript received 17 April 2012)

Abstract

The graphene samples with different numbers of layers are prepared by chemical vapor deposition, the relation between the number of graphene layers and the transmission at 550 nm is analyzed by graphene transmission spectrum. Besides, the damage characteristics of graphene under high intensity laser irradiation are analyzed. The results show that under the laser irradiation, for the single layer graphene, *G* band and *2D* band shift toward high frequency but for the multilayer graphene, only *G* band shifts a little; the ratio between intensities of *G* band and *2D* band in Raman spectrum characterizes the number of graphene layers, and it increases with the irradiated time, so the high intensity laser can peel the graphene.

Keywords: graphene, Raman spectrum, modification

PACS: 42.25.BS, 81.05.ue, 78.30.Ly

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60890203).

† E-mail: newyear1234@163.com