

低功率 CO₂ 激光辐照对多层石墨烯结构的影响

龙江游¹ 黄婷¹ 叶晓慧¹ 林喆¹ 钟敏霖¹ 姜娟¹ 李琳²

¹ 清华大学机械工程系先进成型教育部重点实验室, 北京 100084
² 曼彻斯特大学机械、航空航天与土木工程学院激光加工研究中心, 曼彻斯特 M13, 9PL, 英国

摘要 在真空环境下使用不同功率密度的 CO₂ 激光对化学气相沉积法(CVD)生长的石墨烯进行辐照,通过研究辐照前后的拉曼光谱变化考察了激光功率密度及辐照时间对多层石墨烯结构的影响。结果表明,当功率密度较低(13 W/cm²)时,石墨烯拉曼光谱中的 D 峰降低,2D 峰增强,石墨烯内的掺杂、缺陷减少。随着功率密度的增加,石墨烯的缺陷增多,部分缺陷连接形成晶界,使石墨烯分解为纳米晶。在 58 W/cm² 的功率密度下,当作用时间为 120 s 时,在石墨烯表面产生非晶碳。研究表明,适当参数的 CO₂ 激光辐照能改善石墨烯的内在性能。

关键词 激光技术;石墨烯;拉曼光谱;CO₂ 激光辐照

中图分类号 TQ127.1 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201239.1206001

Effects of Low Power CO₂ Laser Irradiation on Structure of Multilayer Graphene

Long Jiangyou¹ Huang Ting¹ Ye Xiaohui¹ Lin Zhe¹ Zhong Minling¹
Jiang Juan¹ Li Lin²

¹ Key Laboratory for Advanced Materials Processing Technology,
Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China
² Laser Processing Research Centre, School of Mechanical, Aerospace and Civil Engineering,
University of Manchester, Manchester, M13, 9PL, UK

Abstract Multilayer graphene generated by chemical vapor deposition (CVD) method is irradiated by CO₂ laser in vacuum with different power densities and irradiation time. Raman spectroscopy is used to clarify the influences of laser power density and irradiation time on the structure modification. At a laser power density of 13 W/cm², the decrease of D-band and the increase of G-band intensity are due to the reduction of defects. In contrast, the sample irradiated with higher power density shows that the D-band intensity increase dramatically caused by the laser thermal effects. Nanocrystalline graphene is formed as the defects after irradiation at higher power densities. With increasing irradiation time to 120 s, amorphous carbon is formed at the surface of graphene at a laser power density of 58 W/cm². These results show that proper irradiation of CO₂ laser can improve the characteristics of graphene.

Key words laser technology; graphene; Raman spectroscopy; CO₂ laser irradiation

OCIS codes 160.4236; 300.6450; 350.3850; 350.18201

1 引言

石墨烯是碳的一种二维同素异形体,自 2004 年发现以来^[1],在世界范围内引起了广泛的关注。关于石墨烯及其衍生物的物理和化学性质研究也一直

是当前科学界的研究重点,相关的研究结果显示,石墨烯具有优良的电学、光学、热学和力学性能,在电子器件、激光器制造^[2,3]、复合材料等诸多领域具有巨大的发展前景^[4]。

收稿日期: 2012-07-09; 收到修改稿日期: 2012-08-20

基金项目: 国家 973 计划(2011CB013000)资助课题。

作者简介: 龙江游(1989—),男,本科生,主要从事激光材料加工和激光微纳制造等方面的研究。

E-mail: longjiangpeter@sina.com

导师简介: 钟敏霖(1961—),男,教授,博士生导师,主要从事激光成形制造和激光微纳制造等方面的研究。

E-mail: zhml@mail.Tsinghua.edu.cn(通信联系人,中国光学学会会员号: z1009195)

化学气相沉积法(CVD)可以制备大面积的石墨烯薄膜,是一种具有应用前景的石墨烯制备方法。但是,利用CVD方法制备的石墨烯具有不均匀的特点,且往往不可避免地存在皱褶、晶界等缺陷,气相沉积后复杂的转移手段和处理工艺也会引入其他杂质^[5],这些杂质和缺陷的存在都会严重影响石墨烯的性能。因此,对CVD法制备的石墨烯结构进行可控调节对于石墨烯的应用具有重要意义。目前,已经有学者通过电子辐照^[6]、等离子体处理^[7]和退火^[8]等方法来调控石墨烯的结构。激光作为一种高能粒子束,其潜在的光子作用和热作用,也被证明对石墨烯有减薄^[9]、去除表面掺杂^[10]的作用。已报道的研究结果普遍采用超短脉冲激光^[11]或短波长激光,但其光斑小,所需功率密度较高,只能对局部区域进行处理,而对于工业上广泛应用的连续CO₂激光器,还未见相关研究报道。CO₂激光通过适当的扩束装置,可以获得较大的光斑面积,如果能利用大光斑对大面积石墨烯进行处理,调整其结构,对于石墨烯的工业应用将具有重要意义。

本文采用CVD法制备的大面积石墨烯,利用低功率CO₂激光在真空环境下对其进行辐照,研究石墨烯在CO₂激光辐照下的结构变化。

2 实验装置

实验整体流程如图1所示。采用CVD法在铜箔上制备石墨烯,气源为Ar, H₂和CH₄。实验时先通入Ar 0.5 h,以排空反应炉内的其他气体成分,在Ar

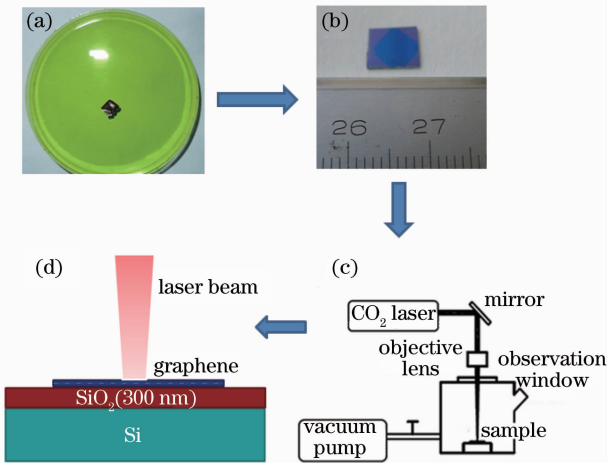


图1 实验流程示意图。(a)腐蚀铜基底;(b)转移到硅片上;(c)真空辐照装置;(d)辐照示意图

Fig. 1 Flow diagram of experiment. (a) Etching the copper substrate; (b) transfer to the silicon wafer; (c) vacuum irradiation facility; (d) irradiation schematic

和H₂氛围中升温至1050℃,通入CH₄,保温20 min后降温,得到大面积的含有石墨烯薄膜的铜箔样品[图1(a)]。将上述样品置于浓度为0.5 mol/L的FeCl₃溶液中腐蚀掉铜箔基底,再转移至硅片上[表面覆盖有300 nm的SiO₂,见图1(b)]。转移得到的石墨烯样品的边长为4 mm左右。在10⁻³ Pa的真空度下对石墨烯样品进行激光辐照[图1(c)]。CO₂激光束通过反射镜和聚焦镜引入真空室内。激光器最大功率20 W,光斑直径4 mm。激光光斑基本能覆盖整个石墨烯样品。

采用Renishaw 2000激光共聚拉曼光谱仪在室温下采集样品的拉曼光谱,使用波长为514.5 nm的氩离子激光器激发,波数精度为±1 cm⁻¹,为了避免拉曼测量过程中的激光加热作用,拉曼激光的功率被限制在1 mW以内。采用Raytek公司生产的MR1S IR红外测温仪对辐照过程中的温度进行测定,测量误差±1%,量程范围450℃~1100℃。

3 实验结果与分析

图2为不同激光辐照功率和辐照时间下的典型拉曼光谱图。功率密度在13~58 W/cm²之间变化,辐照时间为10~120 s。从图2中可以看出,所有样品都表现出三个峰:位置在1350 cm⁻¹附近的D峰由碳环中sp²键的呼吸振动模式导致,它是表征石墨烯缺陷和无序程度的主要标志;在1580 cm⁻¹附近的G峰由碳环和碳链中sp²键的伸缩模式导致,它可

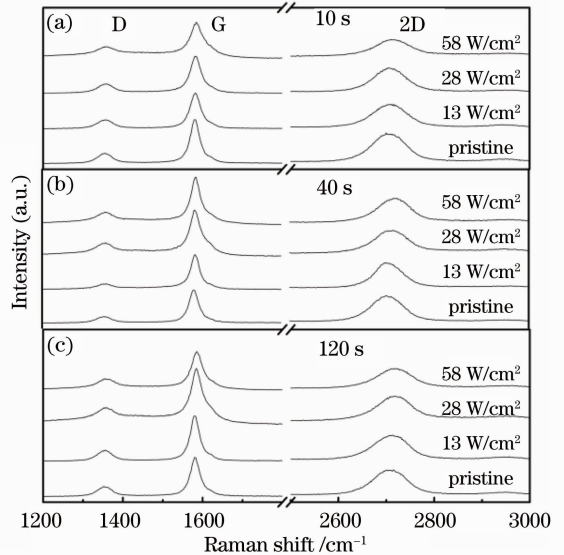


图2 不同辐照时间下多层石墨烯在不同功率密度下的典型拉曼光谱图

Fig. 2 Typical Raman spectra of multilayer graphene irradiated with different power and time

以证明 sp² 杂化的碳环或碳链的存在,反映材料的对称性和有序度;位于 2700 cm⁻¹附近的 2D 峰是双声子共振拉曼峰,是表征石墨烯层数的主要标志。本实验中的原始样品都存在一定强度的 D 峰,表明存在部分缺陷。一般而言,可利用 D 峰强度与 G 峰强度的比(I_D/I_G)来表征石墨烯的缺陷情况。 I_D/I_G 越高,表明石墨烯中的缺陷和无序程度越高。2D 峰强度与 G 峰强度的比(I_{2D}/I_G)越高,表明石墨烯的层数越薄,质量越好。研究结果表明,对于 CVD 法生长的单层石墨烯,其 I_{2D}/I_G 一般在 2 以上^[12]。原始样品的 I_{2D}/I_G 都低于 1,且 2D 峰的半峰全宽(FWHM)均在 60 cm⁻¹左右,为多层石墨烯(大于 5)^[13,14]。经激光辐照后的石墨烯, I_D/I_G 以及 I_{2D}/I_G 都出现了一定程度的变化,同时 G 峰的位置在照射后都出现了不同程度的右移,这表明激光辐照对其结构产生了不同程度的影响。

I_D/I_G 以及 I_{2D}/I_G 在不同辐照功率密度下随时间的变化情况如图 3 所示。由于原始石墨烯样品的 I_D/I_G 以及 I_{2D}/I_G 存在轻微差异,因此利用相对变化量以消除误差。从图 3(a)中可以看出,在功率密度为

13 W/cm²时, I_D/I_G 随辐照时间增加而下降,原始样品的 I_D/I_G 均位于 0.28 附近,而在照射 120 s 后,其值位于 0.16 附近,下降了近 43%,说明在该功率下,激光照射可以在一定程度上降低石墨烯内的缺陷或杂质数量。在该功率密度下延长照射时间至 300 s, I_D/I_G 基本保持在 0.16。当功率密度增加到 28 W/cm² 时,激光照射 10 s 后, I_D/I_G 出现了略微的降低,但随着时间的增长,开始急剧增大,在 40 s 达到最大值后降低。继续增加功率密度到 58 W/cm²,10 s 内,其 I_D/I_G 的值即达到最大,并随着时间的增加而降低。图 3(b)中,不同功率密度下 I_{2D}/I_G 随时间的变化规律与 I_D/I_G 的变化规律大致相反。功率密度为 13 W/cm² 时, I_{2D}/I_G 在开始阶段先下降,之后随着时间的增加而增加,在 40 s 时基本保持稳定;功率密度为 28 W/cm² 时, I_{2D}/I_G 出现减小,且在开始阶段减小的值随着时间的增加而增加,当时间超过 40 s 时,减小的值有所减小;功率密度为 58 W/cm² 时, I_{2D}/I_G 急剧减小后缓慢回升。

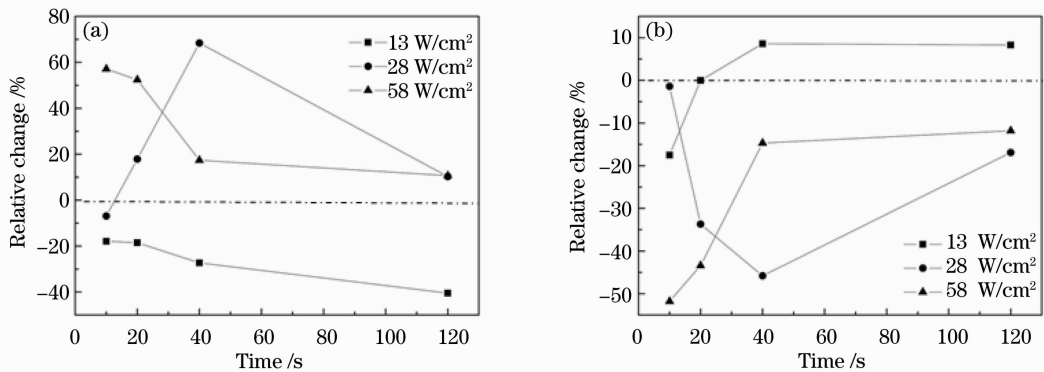


图 3 不同激光辐照功率密度下(a) I_D/I_G 和(b) I_{2D}/I_G 的相对变化量随时间的变化

Fig. 3 Relative changes of (a) I_D/I_G and (b) I_{2D}/I_G as a function of the irradiation time with different laser power densities

为了解释这种现象,利用红外测温仪记录样品的温度变化,结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,在功率密度为 13 W/cm² 时,石墨烯的温度均在 450 ℃ 以下,激光的热效应并不明显。而当功率密度上升到 28 W/cm²,时间达到 20 s 时,激光的热效应开始起主要作用。在功率密度为 58 W/cm² 时,温度迅速上升到 800 ℃,热效应起主要作用。对比拉曼光谱的分析结果,可以发现,当激光的光子作用占主导因素时,石墨烯中的缺陷有减小的趋势。对于波长为 10.6 μm 的 CO₂ 激光,其光子能量为 0.12 eV,而 C—C 键的键能为 3.7 eV,因此,在热作用不明显

的情况下,激光辐照不会对石墨烯的 C—C 键产生影响,而石墨烯中的部分悬键、掺杂物、缺陷原子等,其结合能较低,容易受到光子能量的影响,因此,低功率照射下,多层石墨烯中的缺陷有减少的趋势。但是石墨烯中也存在一些与基体结合紧密的缺陷原子,这些原子不会受到光子的影响,同时,部分位于下层的缺陷原子,由于受到上层石墨烯原子的阻碍作用,也难以脱离石墨烯表面,即使增加辐照时间,缺陷也不会持续地下降,而是到达某一值后保持稳定。因此,在功率密度为 13 W/cm² 时,激光的热效应并不明显,激光与石墨烯的作用以光子与材料

表 1 不同辐照功率密度下,石墨烯的温度随时间的变化

Table 1 Temperature changes of multilayer graphene with time under different irradiation power densities unit: °C

Time / s	10	20	30	40	60	120
Power density / (W/cm ²)						
13	<450	<450	<450	<450	<450	<450
28	<450	454	481	471	482	462
58	805	871	921	916	930	920

的作用为主。当激光功率密度增加,激光的热作用开始变得明显,这种热作用和基体的加热和保温作用有关^[9]。在热作用下,一些较为活泼的原子吸收光子的能量,脱离原来的位置,使得石墨烯的结构发生部分破坏,这和 Nakamura 等^[15,16]对高定向热解石墨(HOPG)的离子注入的研究结果是相似的。同时由于时间短,原子来不及充分扩散,导致石墨烯中的缺陷明显增多。这些缺陷部分连接成新的晶界,还会导致石墨烯分解为纳米级别的晶体^[17]。根据 Pimenta 等^[18]的研究结果,一般认为石墨烯平面内晶体的尺寸 L_a 与 I_D/I_G 的值有以下关系:

$$L_a = (2.4 \times 10^{-10}) \lambda^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1}, \quad (1)$$

式中 λ 为激光的波长。可见,在热作用开始明显时,石墨烯内活泼原子的运动形成新的缺陷和晶界是导致 I_D/I_G 值迅速增加的主要原因。当热作用时间增加时,石墨烯中的原子继续扩散并发生相互作用,填充了部分缺陷和新形成的晶界,使得缺陷的水平又有所下降^[19]。

Teweldebrhan 等^[20]在研究石墨烯在电子束照射下的改变时,发现当照射时间增加, I_D/I_G 的值先增加,然后达到饱和,并出现下降的趋势,他们认为这是由于产生 sp^2 杂化的非晶碳造成的。这可能也是造成本实验中当功率密度较高时,长时间作用下, I_D/I_G 的值有所下降的原因。图 4 是在 58 W/cm² 的功率

密度下照射 120 s 后,样品的拉曼光谱图,利用洛伦兹(Lorentzian)分峰发现照射后的样品在 1500 cm⁻¹ 附近增加了一个峰(彩图见网络电子版)。根据 Elman 等^[16]对于多种碳材料植入不同离子的研究结果,这个峰很可能是由于非晶碳造成的。

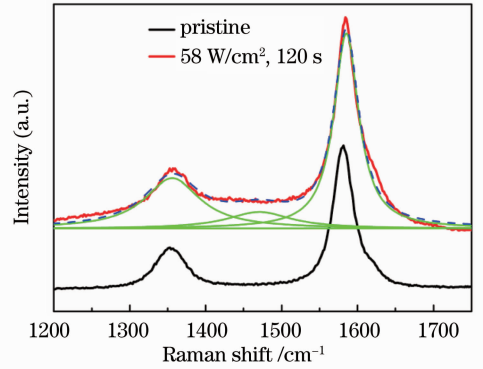


图 4 在 58 W/cm² 的功率密度下照射 120 s 后的拉曼光谱图。(绿色实线为洛伦兹分峰,蓝色虚线为分峰的拟合结果)

Fig. 4 Raman spectra of multilayer graphene irradiated with the power density of 58 W/cm² for 2 min. (The green lines are the peaks fitted by Lorentzian and the blue dash is the fitting result)

为了进一步证实上述的结论,又对样品的 G 峰进行了详细分析。如图 5(a) 所示,样品在激光照射后,G 峰位置都出现了不同程度的偏移,其中,当功率密度为 13 W/cm² 和 28 W/cm² 时,其位置随时

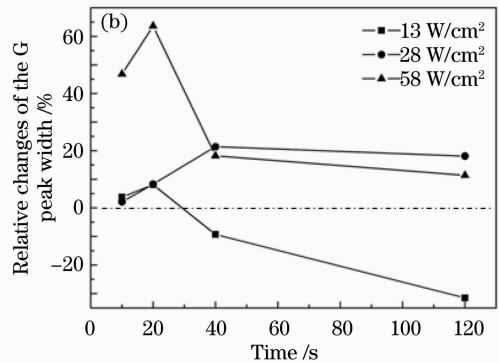
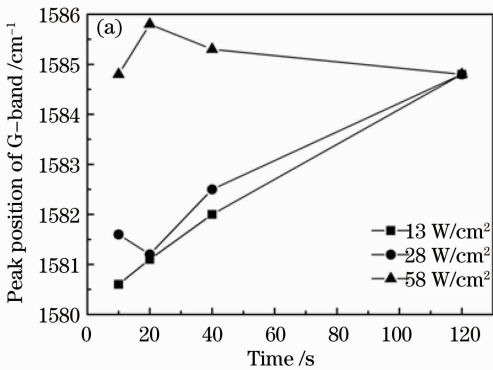


图 5 不同激光辐照功率密度下(a) G 峰位置和(b) G 峰半峰全宽的相对变化量随时间的变化

Fig. 5 (a) G peak position and (b) relative changes of the G peak FWHM as a function of the irradiation time with different laser power densities

间呈线性的增长趋势,而当功率密度为 58 W/cm² 时,在短时间内位置即有较大红移,并在 120 s 内基本保持稳定。三种功率密度下,120 s 后的 G 峰位置都保持在 1585 cm⁻¹ 左右。

G 峰半峰全宽的变化与 I_D/I_G 的变化趋势存在相似性[图 5(b)]。13 W/cm² 时呈现下降的趋势,而在 28 W/cm² 和 58 W/cm² 的功率密度下先大幅增加,再下降并保持稳定。Nourbakhsh 等^[8] 在研究对石墨烯进行退火处理时发现,在温度高于 200 °C 时对石墨烯进行长时间退火,其 G 峰位置会出现红移,同时 G 峰的半峰全宽会出现下降,这主要是由于基底与石墨烯的电子传输导致的。Ni 等^[21] 发现应力的存在也会导致 G 峰位置的移动,这种情况下,2D 峰的蓝移应该是 G 峰红移波数的 2 倍。Ferrai 等^[17] 在利用理论模型研究碳材料的拉曼光谱时也发现,当石墨分解为纳米尺寸的石墨时,其 G 峰位置也会出现红移。这一理论结果在 Teweldebrhan 等^[20] 的实验中得到了证实,当石墨烯在电子束的照射下时,其 G 峰位置红移,半峰全宽增加。

本实验中 G 峰行为应该是上述几种原因的综合作用。在低功率密度下,激光的光子作用为主时,残杂物、缺陷的移除使得石墨烯表面的电子浓度降低,G 峰位置红移,半峰全宽减小;而当功率密度增加时,石墨烯的晶粒尺寸减小,并存在一定的非晶化趋势,共同导致了 G 峰半峰全宽的增加以及位置的红移。激光照射过程中的快速加热和快速冷却过程,也可能导致应力的产生,对 G 峰行为产生影响。

4 结 论

CO₂ 激光对于石墨烯的作用主要是光子的作用和激光的热作用。当激光功率密度较低时,以光子的作用为主,导致石墨烯表面掺杂、缺陷的减少,使 I_D/I_G 减小, I_{2D}/I_G 增加,G 峰出现红移,G 峰半峰全宽减小。当激光功率密度增大时,激光的热作用开始起主要作用,在开始阶段,缺陷增多,石墨烯有分解为纳米晶的趋势。当热作用的时间增加,多层石墨烯内部的原子产生运动和相互作用,填补了部分缺陷。同时,产生非晶碳,在拉曼光谱 1500 cm⁻¹ 附近出现非晶碳峰,研究结果对可控调整石墨烯结构具有一定参考价值。

参 考 文 献

1 K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov *et al.*. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, **306**(5696): 666~669

2 Liu Jiang, Wu Sida, Wang Ke *et al.*. Passively mode-locked and Q-switched Yb-doped fiber lasers with graphene-based saturable absorber[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(8): 0802001
刘江,吴思达,王科等.基于石墨烯可饱和吸收体的被动锁模、被动调 Q 掺镱光纤激光器[J]. *中国激光*, 2011, **38**(8): 0802001

3 He Jingliang, Hao Xiaopeng, Xu Jinlong *et al.*. Ultrafast mode-locked solid-state lasers with graphene saturable absorber[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **38**(9): 335~339
何京良,郝霄鹏,徐金龙等.基于石墨烯可饱和吸收被动锁模超快全固体激光器的研究[J]. *光学学报*, 2011, **38**(9): 335~339

4 A. K. Geim, K. S. Novoselov. The rise of graphene[J]. *Nature Materials*, 2007, **6**(3): 183~191

5 Ren Wencai, Gao Libo, Ma Laipeng *et al.*. Preparation of graphene by chemical vapor deposition [J]. *New Carbon Materials*, 2011, **26**(1): 71~80
任文才,高力波,马来鹏等.石墨烯的化学气相沉积法制备[J]. *新型炭材料*, 2011, **26**(1): 71~80

6 L. Tapasztó, G. Dobrik, P. Nemes-Incze *et al.*. Tuning the electronic structure of graphene by ion irradiation[J]. *Phys. Rev. B*, 2008, **78**(23): 233407

7 K. Kim, H. J. Park, B. C. Woo *et al.*. Electric property evolution of structurally defected multilayer graphene[J]. *Nano Lett.*, 2008, **8**(10): 3092~3096

8 A. Nourbakhsh, M. Cantoro, A. Klekachev *et al.*. Tuning the Fermi level of SiO₂-supported single-layer graphene by thermal annealing[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**(15): 6894~6900

9 G. H. Han, S. J. Chae, E. S. Kim *et al.*. Laser thinning for monolayer graphene formation: heat sink and interference effect [J]. *ACS Nano*, 2011, **5**(1): 263~268

10 B. Krauss, T. Lohmann, D. H. Chae *et al.*. Laser-induced disassembly of a graphene single crystal into a nanocrystalline network[J]. *Phys. Rev. B*, 2009, **79**(16): 165428

11 Zhang Nan, Yang Jinghui, Zhu Xiaonong. Investigation of the ultrafast process of femtosecond laser ablation of highly oriented pyrolytic graphite [J]. *Chinese J. Lasers*, 2012, **39**(5): 0503002
张楠,杨景辉,朱晓农.飞秒激光烧蚀高定向热解石墨的超快过程研究[J]. *中国激光*, 2012, **39**(5): 0503002

12 A. C. Ferrari. Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects [J]. *Solid State Commun.*, 2007, **143**(1-2): 47~57

13 A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci *et al.*. Raman spectrum of graphene and graphene layers [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**(18): 187401

14 W. W. Cai, Y. W. Zhu, X. S. Li *et al.*. Large area few-layer graphene/graphite films as transparent thin conducting electrodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**(12): 123115

15 K. Nakamura, M. Kitajima. Ion-irradiation effects on the phonon correlation length of graphite studied by Raman-spectroscopy [J]. *Phys. Rev. B*, 1992, **45**(1): 78~82

16 B. S. Elman, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus *et al.*. Raman-scattering from ion-implanted graphite [J]. *Phys. Rev. B*, 1981, **24**(2): 1027~1034

17 A. C. Ferrari, J. Robertson. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, **61**(20): 14095~14107

18 M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus *et al.*. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**(11): 1276~1291

19 G. Compagnini, F. Giannazzo, S. Sonde *et al.*. Ion irradiation and defect formation in single layer graphene [J]. *Carbon*, 2009, **47**(14): 3201~3207

20 D. Teweldebrhan, A. A. Balandin. Modification of graphene properties due to electron-beam irradiation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**(1): 013101

21 Z. H. Ni, H. M. Wang, Y. Ma *et al.*. Tunable stress and controlled thickness modification in graphene by annealing [J]. *ACS Nano*, 2008, **2**(5): 1033~1039