

# He 离子辐照对石墨烯微观结构及电学性能的影响\*

张娜 刘波<sup>†</sup> 林黎蔚

(四川大学原子核科学技术研究所, 教育部辐射物理及技术重点实验室, 成都 610064)

(2019 年 9 月 6 日收到; 2019 年 10 月 17 日收到修改稿)

本文采用 5.4 keV 不同剂量的 He 离子辐照单层石墨烯, 利用 X 射线光电子能谱 (XPS)、拉曼光谱 (Raman) 和半导体参数分析仪表征辐照前后石墨烯微观结构和电学性能变化. 研究表明: 随着辐照剂量增大, 单层石墨烯的缺陷密度逐渐增加, 当辐照剂量增至  $1.6 \times 10^{13} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ , 石墨烯开始由纳米晶结构向无定形碳结构转变, 不断增多的缺陷致使石墨烯电导率持续降低, 其电子输运机制也由玻尔兹曼扩散输运转变为跃迁输运; 狄拉克电压 ( $V_{\text{dirac}}$ ) 向正电压方向的偏移量随辐照剂量增大而增大, 其主因是辐照缺陷和吸附杂质导致石墨烯 P 型掺杂效应增强.

**关键词:** 石墨烯, He 离子辐照, 微观结构, 电学性能

**PACS:** 61.48.Gh, 72.80.Vp, 81.05.ue

**DOI:** 10.7498/aps.69.20191344

## 1 引言

石墨烯是一种由碳原子以  $sp^2$  杂化方式构成的平面二维材料, 拥有优异的电学、光学、力学性能, 被认为是未来革命性的电子元件材料之一<sup>[1-3]</sup>. 但本征石墨烯为零带隙材料, 用其直接制成的场效应晶体管不具备开关特性, 限制了其在纳米电子器件中的广泛应用.

迄今为止, 大量研究表明通过离子束辐照石墨烯引入缺陷是一种打开石墨烯带隙并调控其电学性能的有效方法<sup>[4-6]</sup>, 其中低能惰性气体离子辐照不仅能避免在石墨烯中引入其他杂质, 且具有低成本和大面积可控操作等特点, 因此采用惰性气体离子辐照实施对石墨烯结构和电学性能调控的研究引起了广泛关注<sup>[7,8]</sup>, 如 Lucchese 等<sup>[9]</sup> 观察到随  $\text{Ar}^+$  辐照剂量增加, 石墨烯微观结构由纳米晶向无定形结构转变; Al-Harthi 等<sup>[10]</sup> 发现  $\text{Ar}^+$  辐照下石墨烯

部分碳原子杂化类型由  $sp^2$  向  $sp^3$  转变, 进而影响层间电子耦合作用致使电子能带变宽; Chen 等<sup>[11]</sup> 通过  $\text{Ne}^+$  辐照石墨烯发现其电导率随辐照剂量增大而减小, 在高剂量辐照时石墨烯的最小电导率低于无谷间散射时电导率的理论值, 且缺陷散射引起载流子迁移率的降低量是同剂量密度下电荷杂质散射的 4 倍以上. 然而, 有关  $\text{He}^+$  辐照后石墨烯微观结构转变及其电导率、电子输运机制、狄拉克电压等电学性能的系统性研究相对较少.

本文采用化学气相沉积法制备单层石墨烯, 结合 XPS, Raman 对辐照前后石墨烯的结构表征, 系统地分析和讨论了不同剂量  $\text{He}^+$  辐照对单层石墨烯微观结构变化与电学性能的影响规律及相关机理.

## 2 实验

石墨烯样品尺寸为  $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ , 制备过程

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11605116) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: liubo2009@scu.edu.cn

具体如下: 采用化学气相沉积法在铜衬底上生长制得石墨烯, 表面涂覆一层转移介质聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 并用腐蚀液腐蚀铜衬底, 去离子水清洗后转移至表面  $\text{SiO}_2$  厚度约 300 nm 的 Si 片上, 使用丙酮清洗表面 PMMA 得到最终所需的  $\text{SiO}_2$  衬底单层石墨烯样品. 利用掩膜工艺和电子束蒸镀技术在石墨烯表面沉积 60 nm 厚的金膜电极作为源、漏极, 获得 Si/ $\text{SiO}_2$ /GR/Au 测试结构. 辐照实验  $\text{He}^+$  能量为 5.4 keV, 离子束流强度为 20  $\mu\text{A}$ , 辐照靶室真空度为  $1 \times 10^{-4}$  Pa, 辐照剂量分别为  $0.7 \times 10^{13}$ ,  $1.6 \times 10^{13}$  和  $2.5 \times 10^{13}$   $\text{He}^+/\text{cm}^2$ .

利用 XPS, Raman 对石墨烯的结构进行表征. XPS 表征采用 X 射线光源为 Al  $\text{K}\alpha$  (1486.6 eV), 光斑直径 400  $\mu\text{m}$ . Raman 表征选用 Witec alpha 300 共聚焦拉曼光谱仪, 采用  $100 \times$  物镜进行分析, 激发光波长为 532 nm (对应的能量为 2.33 eV), 光斑直径 600 nm. 电学测量采用 Keithley 2400 测量背栅工艺下不同剂量辐照后石墨烯器件的电导率, 源漏极电压为 0.1 V. 所有样品在测量前均用丙酮清洗并干燥.

### 3 结果与讨论

图 1 所示为辐照前后石墨烯的  $\text{C}_{1s}$  峰 XPS 谱图的 Gaussian-Lorentzian 拟合结果, 表 1 列出辐照前后各拟合峰的面积占比. 如图 1(a) 所示, 未辐照石墨烯样品  $\text{C}_{1s}$  峰拟合为 C—C 键的  $\text{sp}^2$  杂化 (284.5 eV); C—C 键的  $\text{sp}^3$  杂化 (285.1 eV); C—O—H 键 (285.6 eV); C—O—C 键 (286.7 eV); O—C=O 键 (289.1 eV)<sup>[12,13]</sup>. 结合图 1 和表 1 定量分析结果可知, 各个化学键的峰位随辐照剂量增加变动不大, 但其相对含量发生明显改变. 当辐照剂量由 0 增至  $2.5 \times 10^{13}$   $\text{He}^+/\text{cm}^2$ , C—C  $\text{sp}^2$  峰面积比从 0.52 减小至 0.28, C—C  $\text{sp}^3$  峰面积比从 0.19 增大至 0.35, C—O—H 峰面积比从 0.1 增大至 0.2. 辐照导致晶格缺陷增多, 从而加剧杂化相的产生,  $\text{sp}^2$  键部分转化成  $\text{sp}^3$  键<sup>[14]</sup>, C—C  $\text{sp}^3$  峰面积比增大; 并且, 辐照造成石墨烯表面 C 悬挂键出现并与环境中的  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  相互作用, 致使 C—O—H 峰面积比增大.

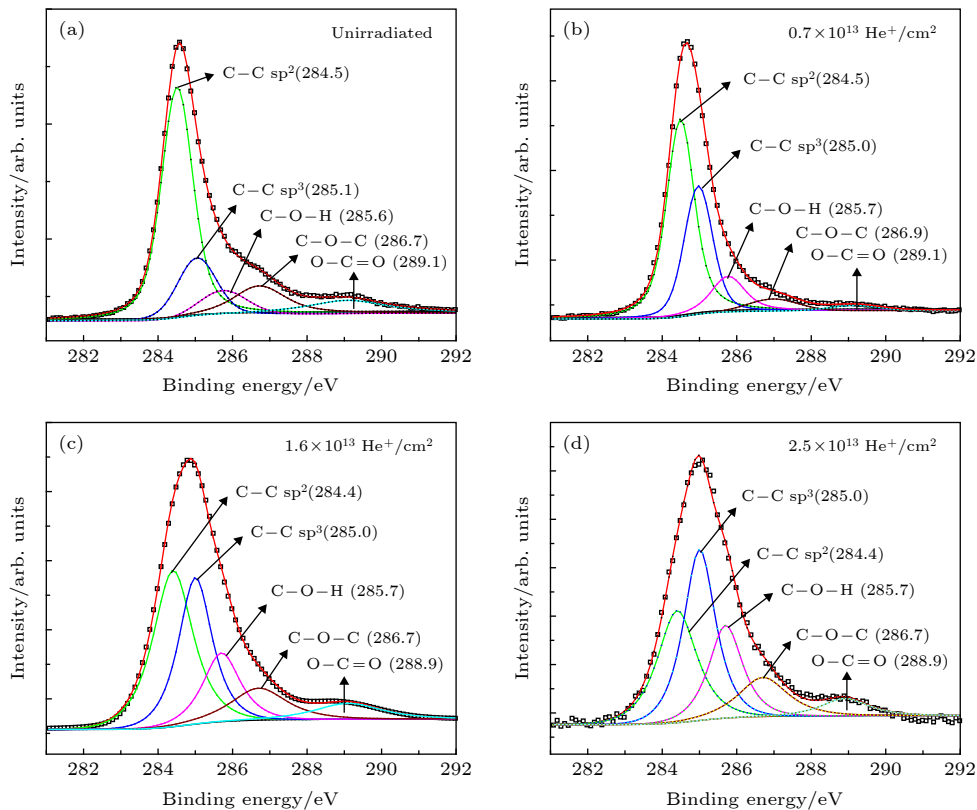


图 1 石墨烯样品 XPS  $\text{C}_{1s}$  峰谱图 (a) 未辐照; (b)  $0.7 \times 10^{13}$   $\text{He}^+/\text{cm}^2$ ; (c)  $1.6 \times 10^{13}$   $\text{He}^+/\text{cm}^2$ ; (d)  $2.5 \times 10^{13}$   $\text{He}^+/\text{cm}^2$

Fig. 1. XPS  $\text{C}_{1s}$  peak spectra of graphene samples: (a) Unirradiated; (b)  $0.7 \times 10^{13}$   $\text{He}^+/\text{cm}^2$ ; (c)  $1.6 \times 10^{13}$   $\text{He}^+/\text{cm}^2$ ; (d)  $2.5 \times 10^{13}$   $\text{He}^+/\text{cm}^2$ .

表 1 辐照前后石墨烯样品  $C_{1s}$  峰面积比  
Table 1.  $C_{1s}$  peak area ratio of graphene samples before and after irradiation.

辐照剂量	C-C $sp^2$	C-C $sp^3$	C-O-H	C-O-C	O-C=O
未辐照	0.52	0.19	0.10	0.09	0.10
$0.7 \times 10^{13} \text{ He}^+/\text{cm}^2$	0.50	0.30	0.13	0.05	0.02
$1.6 \times 10^{13} \text{ He}^+/\text{cm}^2$	0.37	0.32	0.15	0.10	0.06
$2.5 \times 10^{13} \text{ He}^+/\text{cm}^2$	0.28	0.35	0.20	0.12	0.05

图 2 所示为未辐照石墨烯的 Raman 光谱, 从图可知在  $1583$  和  $2671 \text{ cm}^{-1}$  处分别有明显的 G 峰和 2D 峰, G 峰通常产生于  $sp^2$  碳原子的面内振动, 2D 峰是与与碳原子的层间堆垛方式有关的双声子共振拉曼峰 [15]. 图 2 插图 2D 峰洛伦兹拟合图, 从图可知 2D 峰拟合为单洛伦兹峰, 且 2D 峰和 G 峰的峰强比值  $I_{2D}/I_G$  大于 1.5, 说明该样品是单层石墨烯 [16]. D 峰峰强与无序程度有关, 常用于表征石墨烯的缺陷密度 [17], 谱图中微弱的 D 峰表明该石墨烯样品质量很高.

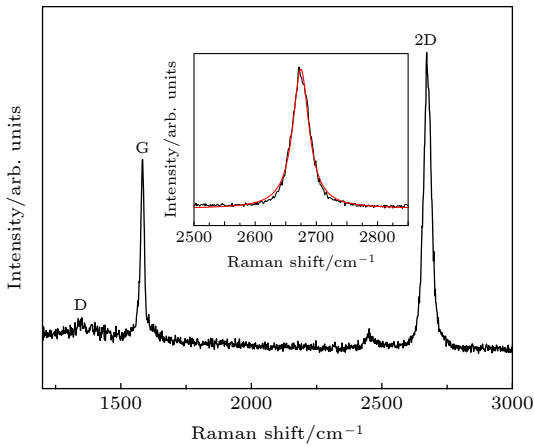


图 2 未辐照石墨烯 Raman 光谱图

Fig. 2. The Raman spectra of unirradiated graphene.

图 3 所示为  $\text{He}^+$  辐照前后石墨烯的 Raman 光谱图. 由图可见, 辐照剂量为  $0.7 \times 10^{12} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  时, 在  $1340$  和  $1620 \text{ cm}^{-1}$  [18] 处分别出现明显的 D, D' 峰, 表明辐照在石墨烯体内已引入缺陷; 当辐照剂量增至  $1.6 \times 10^{13} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ , D 峰强度强烈增加, 表明石墨烯的缺陷密度显著增加; 当辐照剂量进一步增加到  $2.5 \times 10^{13} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ , D 峰、G 峰、2D 峰峰强均减弱.

D 峰与 G 峰强度之比  $I_D/I_G$  是用来表征石墨烯缺陷密度的重要参数,  $I_D/I_G$ ,  $I_{2D}/I_G$  与辐照剂量的关系如图 4 所示. 随着辐照剂量增大,  $I_D/I_G$  比值由 0 增至 1.35 再减至 0.42,  $I_{2D}/I_G$  比值由

$2.71$  减至  $1.31$ . 当辐照剂量由 0 增至  $1.6 \times 10^{13} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ , 石墨烯结构无序程度增加, 呈现纳米晶结构 [15], 此时石墨烯的缺陷密度  $n_d$  可表示为 [19]

$$n_d = \frac{(1.8 \pm 0.5) \times 10^{22}}{\lambda_L^4} \left( \frac{I_D}{I_G} \right), \quad (1)$$

其中  $\lambda_L$  为激光波长; 石墨烯经过  $\text{He}^+$  辐照后, 由于缺陷密度增大  $I_D/I_G$  逐渐增大至 1.35. 当辐照剂量继续增大至  $2.5 \times 10^{13} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ , 由 XPS 和 Raman

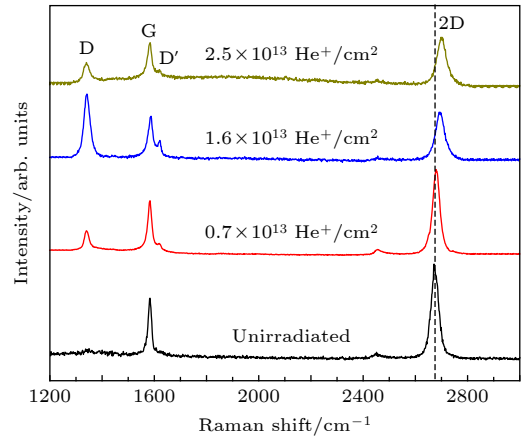


图 3  $\text{He}^+$  辐照前后石墨烯 Raman 光谱图

Fig. 3. The Raman spectra of graphene before and after  $\text{He}^+$  irradiation.

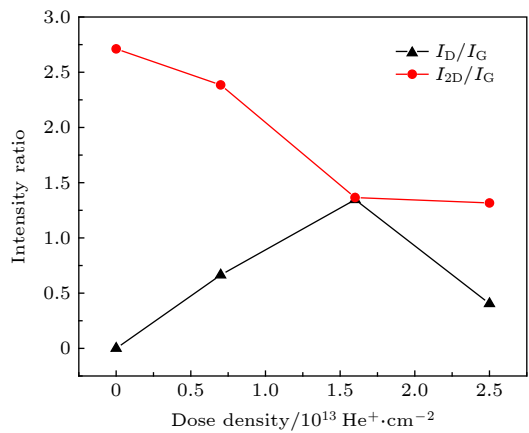


图 4 Raman 峰强  $I_D/I_G$ ,  $I_{2D}/I_G$  比值与辐照剂量的关系

Fig. 4. The relationship between Raman peak strength  $I_D/I_G$ ,  $I_{2D}/I_G$  ratio and irradiation dose.

分析结果可知辐照后石墨烯 C—C  $sp^3$  键含量不断增多但  $I_D/I_G$  开始减小且拉曼特征峰强减弱, 因此石墨烯由纳米晶结构向  $sp^3$  无定形碳结构转变<sup>[20]</sup>, 此时  $n_d$  与  $I_D/I_G$  不再符合 (1) 式的关系. 其比值减小的原因可从 Raman 特征峰的来源及变化分析, D 峰与 2D 峰是二阶双共振拉曼散射峰, 与碳环中  $sp^2$  原子呼吸振动模式相关<sup>[21]</sup>, 辐照剂量由  $1.6 \times 10^{13} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  增至  $2.5 \times 10^{13} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  时, 离子辐照打断 C—C 键使大量碳环断裂, 即无序程度的增加抑制了二阶拉曼散射过程, 造成 D 峰、2D 峰的强度降低; 而 G 峰源于一阶  $E_{2g}$  声子的平面振动, 与  $sp^2$  杂化对的伸缩振动模式相关, 辐照后伸缩振动减弱较慢, 即 G 峰强度降低较慢. 因此,  $I_D/I_G$  与  $I_{2D}/I_G$  均减小.

图 5 和图 6 分别给出石墨烯器件辐照前后电导率随栅极电压 ( $V_g$ ) 的变化曲线和  $V_{\text{dirac}}$  偏移量随辐照剂量的变化率. 如图 6 所示,  $V_{\text{dirac}}$  向正电压方向的偏移量由未辐照样品的 6.7 V 近线性增加至  $2.5 \times 10^{13} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  剂量辐照时的 10.3 V. 未辐照石墨烯样品出现  $V_{\text{dirac}}$  正向偏移的主因是制备过程中其表面吸附了空气中的  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  等杂质, 电子输运时极易被吸附的杂质捕获致使石墨烯的空穴浓度变大<sup>[22]</sup>, 产生 P 型掺杂效应. 随着辐照剂量增大, 不断增多的缺陷通过捕获电子引起费米能级的逐渐下降<sup>[23]</sup>, 导致辐照缺陷引起的 P 型掺杂效应逐步加强, 这与 Raman 光谱中观察到 2D 峰峰位发生蓝移的现象相对应<sup>[17, 24]</sup>, 故  $V_{\text{dirac}}$  向正电压方向的偏移量继续增大; 同时, 结合 XPS 中 C—O—H 峰面积变化结果可知, 离子辐照打断部分 C—C 键使 C 悬键的数量增多以致石

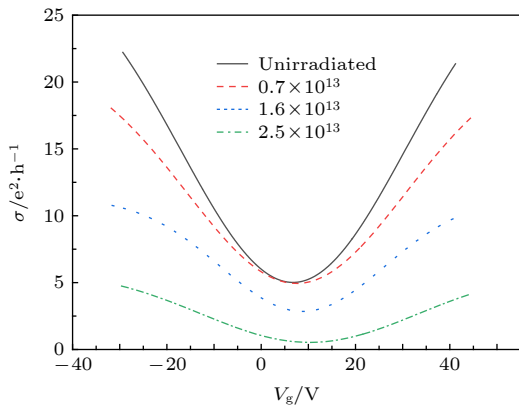


图 5 不同辐照剂量下电导率随栅极电压变化曲线

Fig. 5. Electrical conductivity versus gate voltage at different irradiation doses.

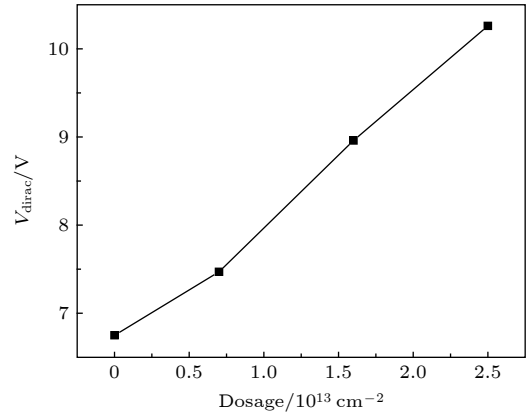


图 6 狄拉克电压偏移量与辐照剂量的关系

Fig. 6. The relation between Dirac voltage variation and irradiation dose.

墨烯吸附杂质作用增强, 这说明辐照后吸附杂质对石墨烯的 P 型掺杂效应增强仍有少量贡献.

辐照后石墨烯微观结构的转变对其电子输运机制将产生重要的影响. 辐照剂量低于  $1.6 \times 10^{13} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  时石墨烯为纳米晶结构, 此时载流子的主导散射机制是基于经典玻尔兹曼扩散输运理论的带电杂质散射或缺陷散射<sup>[25]</sup>. Chen 等<sup>[26]</sup>发现 Raman G 峰峰位偏移量与费米能级偏移量呈线性关系, 由吸附杂质引起的陷阱电荷密度变化  $n_c$  表示为:

$$n_c = (E_F/hv_F)^2/\pi, \quad (2)$$

$$\Delta\Omega_G = |E_F| \times 42\text{cm}^{-1}\text{eV}^{-1}, \quad (3)$$

式中  $\Delta\Omega_G$  为 G 峰峰位偏移量, 本实验测得辐照剂量由 0 至  $1.6 \times 10^{13} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  期间 G 峰峰位蓝移为  $4 \text{ cm}^{-1}$ ;  $E_F$  为费米能级偏移量, 由 (3) 式得出费米能级偏移量为  $0.095 \text{ eV}$ ;  $h$  为普朗克常数;  $v_F$  为费米速度. 最终估算出杂质吸附引起的陷阱电荷密度  $n_c$  为  $1.68 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ , 而总的陷阱电荷密度  $n_t$  可由狄拉克电压偏移量计算<sup>[27]</sup>:

$$n_t = C_{\text{ox}} \times \Delta V_{\text{dirac}}/q, \quad (4)$$

式中  $C_{\text{ox}}$  为单位面积  $\text{SiO}_2$  的电容;  $\Delta V_{\text{dirac}}$  为狄拉克电压偏移量, 此辐照剂量区间的  $\Delta V_{\text{dirac}}$  为  $2.21 \text{ V}$ ;  $q$  为单位电荷带电量; 对应总的陷阱电荷密度  $n_t$  为  $1.59 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ . 由于  $n_c$  值仅占  $n_t$  值的 10%, 表明辐照引起的缺陷散射是此阶段载流子输运主要的散射机制.

根据 Zhou 等<sup>[28]</sup> 的研究,  $1.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  剂量的  $\text{Ga}^+$  辐照使单层石墨烯形成无定形碳结构且电导率降低了近一个数量级, 此时载流子输运受变程

跃迁机制控制;而在本工作中,离子辐照剂量由  $1.6 \times 10^{13} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  增至  $2.5 \times 10^{13} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  时,石墨烯纳米晶结构同样向无定形碳结构转变,同时石墨烯的电导率随辐照剂量增大而逐渐减小,  $2.5 \times 10^{13} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  剂量辐照后最小电导率减小至  $0.5 e^2/h$ , 仅为未辐照石墨烯的最小电导率的 10%, 由此推断该剂量阶段辐照引起石墨烯结构的强烈无序化使电子的主要输运机制转变为相邻缺陷态间的跃迁输运. 另一方面, 此阶段石墨烯晶粒尺寸  $L_a$  表示为<sup>[29]</sup>

$$C'(\lambda) L_a^2 = I_D/I_G, \quad (5)$$

其中  $C'(\lambda)$  是与激光波长相关的常数, 该剂量区间  $I_D/I_G$  随辐照剂量增大而减小, 即晶粒尺寸不断减小, 晶粒间距不断增大使原本连续的石墨烯导电沟道引入能量势垒<sup>[30]</sup>, 电子在输运过程中必须克服该势垒, 则电子的主要输运方式需通过相邻缺陷间的跃迁传输完成. 因此, 随着辐照剂量增大, 石墨烯发生从纳米晶结构向无定形碳结构转变的同时, 其电子输运机制也从以缺陷散射为主的玻尔兹曼扩散输运转变为跃迁输运.

## 4 结 论

本文采用化学气相沉积法制备单层石墨烯, 研究了不同剂量  $\text{He}^+$  辐照对其微观结构、电导率、电子输运机制及狄拉克电压的影响. 得出如下结论:

1) 低于  $1.6 \times 10^{13} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  剂量时,  $I_D/I_G$  随辐照剂量增大而增大, 石墨烯呈现纳米晶结构, 电子输运机制为缺陷散射为主的玻尔兹曼扩散输运; 辐照剂量由  $1.6 \times 10^{13} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  增至  $2.5 \times 10^{13} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  时,  $I_D/I_G$  减小, 拉曼特征峰峰强开始减弱, 且部分 C—C  $\text{sp}^2$  键转化成 C—C  $\text{sp}^3$  键, 石墨烯由纳米晶结构向  $\text{sp}^3$  无定形碳结构转变的同时电导率持续降低, 电子主导输运机制转变为跃迁输运;

2) 随着辐照剂量增大 ( $0-2.5 \times 10^{13} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ ), 石墨烯的缺陷密度增大, C—O—H 键含量相对增加, 辐照缺陷和吸附杂质使石墨烯 P 型掺杂效应增强,  $V_{\text{dirac}}$  向正电压方向的偏移量由 6.7 V 增至 10.3 V.

## 参考文献

[1] Karimi H, Yusof R, Rahmani R, Ahmadi M T 2013 *J.*

- Nanomater.* **2013** 789454
- [2] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [3] Zhang H, Cai X M, Hao Z L, Ruan Z L, Lu J C, Cai J M 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 218103 (in Chinese) [张辉, 蔡晓明, 郝振亮, 阮子林, 卢建臣, 蔡金明 2017 物理学报 **66** 218103]
- [4] Li M, Qu G F, Wang Y Z, Zhu Z S, Shi M G, Zhou M L, Liu D, Xu Z X, Song M J, Zhang J, Bai F, Liao X D, Han J F 2019 *Chin. Phys. B* **28** 093401
- [5] 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
- [6] Kumar S, Kumar A, Tripathi A, Tyagi C, Avasthi Citation D K 2018 *J. Appl. Phys.* **123** 161533
- [7] Hang S J, Moktadir Z, Mizuta H 2014 *Carbon* **72** 233
- [8] Tapasztó L, Dobrik G, Nemes-Incze P, Vertesy G, Lambin Ph, Biró L P 2008 *Phys. Rev. B* **78** 233407
- [9] Lucchese M M, Stavale F, Ferreira E M, Vilani C, Moutinho M, Capaz R B, Achete C, Jorio A 2010 *Carbon* **48** 1592
- [10] Al-Harathi S H, Kara'a A, Hysen T, Elzain M, Al-Hinai A T, Myint M T Z 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 213107
- [11] Chen J H, Cullen W G, Jang C, Fuhrer M S, Williams E D 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 236805
- [12] Amor S B, Baud G, Jacquet M, Nansé G, Fioux P, Nardin M 2000 *Appl. Surf. Sci.* **153** 172
- [13] Wang S F 2018 *Ph. D. Dissertation* (Hefei: University of Science and Technology of China) (in Chinese) [王淑芬 2018 博士学位论文 (合肥: 中国科学技术大学)]
- [14] Zeng J 2014 *Ph. D. Dissertation* (Lanzhou: Lanzhou University) (in Chinese) [曾健 2014 博士学位论文 (兰州: 兰州大学)]
- [15] Ferrari A C, Robertson J 2000 *Phys. Rev. B* **61** 14095
- [16] Wu J X, Xiu 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]
- [17] 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
- [18] Wang H, Wu Y, Cong C, Shang J, Yu T 2010 *ACS Nano* **4** 7221
- [19] Pimenta M A, Dresselhaus G, Dresselhaus M S, Cancado L G, Jorio A, Saito R 2007 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9** 1276
- [20] Ferrari A C 2007 *Solid State Commun.* **143** 47
- [21] Bai B 2016 *Ph. D. Dissertation* (Zhenjiang: Jiangsu University) (in Chinese) [白冰 2016 博士学位论文 (镇江: 江苏大学)]
- [22] Song H, Liu J, Chen C, Ba L 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 097301 (in Chinese) [宋航, 刘杰, 陈超, 巴龙 2019 物理学报 **68** 097301]
- [23] Guermoune A, Chari T, Popescu F, Sabri S S, Guillemette J, Skulason H S, Szkopek T, Siaj M 2011 *Carbon* **49** 4204
- [24] Yuan H Y, Chang S, Bargatin I 2015 *Nano Lett.* **15** 6475
- [25] Stauber T, Peres N M R, Guinea F 2007 *Phys. Rev. B* **76** 205423
- [26] Chen C F, Park C H, Boudouris B W, Horng J, Geng B, Girit C, Zettl A, Crommie M F, Segalman R A, Louie S G, Wang F 2011 *Nature* **471** 617
- [27] Wang Q, Liu S, Ren N F 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 133506
- [28] Zhou Y B, Liao Z M, Wang Y F, Duesberg G S, Xu J, Fu Q, Wu X S, Yu D P 2010 *J. Chem. Phys.* **133** 234703
- [29] 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
- [30] Zhou Y B, Han B H, Liao Z M, Wu H C, Yu D P 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 222502

# Effect of He ion irradiation on microstructure and electrical properties of graphene\*

Zhang Na   Liu Bo<sup>†</sup>   Lin Li-Wei

(Key Laboratory of Radiation Physics and Technology of Ministry of Education, Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China)  
( Received 6 September 2019; revised manuscript received 17 October 2019 )

## Abstract

Graphene is a planar two-dimensional material composed of  $sp^2$ -bonded carbon atoms with extraordinary electrical, optical and mechanical properties, and considered as one of the revolutionary electronic component materials in the future. Some studies have shown that the inert gas ion irradiation as a defect introducing technique can change the structure and properties of graphene without introducing additional effects. In this paper, the 5.4 keV He ion irradiation at the dose ranging from  $0.7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  to  $2.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  has a strong effect on graphene deposited by CVD technology. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Raman spectroscopy (Raman) and semi-conductor parameter analysis instrument are used to study the changes in the microstructure and electrical properties of graphene before and after irradiation. Detailed analysis shows that the defect density increases gradually with the irradiation dose increasing. Raman spectrum shows that when the irradiation dose increases to  $1.6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , the value of  $I_D/I_G$  begins to decrease, and XPS shows that the irradiation changes the structure of C chemical bond in graphene which causes the bonding state of C—C  $sp^2$  to be destroyed and partly converted into the C—C  $sp^3$  bonding state. Therefore, the structure of graphene begins to transform from nano-crystalline structure into  $sp^3$  amorphous structure. Simultaneously, increasing defects causes the graphene conductivity to continuously decrease, and also gives rise to the electrical transition from defect scattering mechanism based on Boltzmann transport to the hopping transport. The positive voltage direction offset of  $V_{\text{dirac}}$  increases nearly in direct proportion, which is due to the enhancement of graphene's p-type doping effect caused by defects and adsorbed impurities. This work conduces to the understanding the mechanism of He ion interaction with graphene, and also provides an effective way of controlling the electronic properties.

**Keywords:** graphene, He ion irradiation, microstructures, electrical properties

**PACS:** 61.48.Gh, 72.80.Vp, 81.05.ue

**DOI:** [10.7498/aps.69.20191344](https://doi.org/10.7498/aps.69.20191344)

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11605116).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [liubo2009@scu.edu.cn](mailto:liubo2009@scu.edu.cn)