

拉曼光谱在石墨烯结构表征中的应用

吴娟霞^{a,b} 徐华^a 张锦^{*,a}

(^a北京大学纳米化学研究中心 北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

(^b北京大学前沿交叉学科研究院 北京 100871)

摘要 石墨烯是 sp^2 碳原子紧密堆积形成的二维原子晶体结构, 因其独特的结构与性质引起了科学家们的广泛关注. 拉曼光谱是一种快速而又简洁的表征物质结构的方法. 主要综述了拉曼光谱技术在石墨烯结构表征中应用的一些最新进展. 首先, 在系统分析石墨烯声子色散曲线的基础上介绍了石墨烯的典型拉曼特征(G'峰、G 峰和 D 峰), 讨论了 G' 峰、G 峰和 D 峰在石墨烯层数的指认和石墨烯边缘与缺陷态分析中的应用; 然后, 通过对石墨烯拉曼 G 峰和 G' 峰的峰位、峰型以及强度的分析, 讨论了石墨烯的层间堆垛方式、掺杂、基底、温度和应力等对石墨烯的电子能带结构的影响; 最后, 介绍了石墨烯中的二阶和频与倍频拉曼特征以及石墨烯的低频拉曼特征(剪切和层间呼吸振动模), 并讨论了其对石墨烯结构的依赖性.

关键词 石墨烯; 拉曼光谱; 层数依赖性; 堆垛效应; 和频与倍频; 低频振动模

Raman Spectroscopy of Graphene

Wu, Juanxia^{a,b} Xu, Hua^a Zhang, Jin^{*,a}

(^a Center for Nanochemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

(^b Academy for Advanced Interdisciplinary Studies, Peking University, Beijing 100871)

Abstract Graphene, a monolayer of carbon atoms packed into a two-dimensional crystal structure, attracted intense attention owing to its unique structure and optical, electronic properties. Raman spectroscopy is a quick and precise method in material science and has been employed for many years to investigate material properties. It can be used to investigate the electronic band structure, the phonon energy dispersion and the electron-phonon interaction in graphene systems. In probing graphene's properties, Raman spectroscopy is considered to be a reliable method. In this review, we highlight recent progress of studying graphene structure using Raman spectroscopy. First, on the basis of systematically analyzing the phonon dispersion of graphene, the typical Raman scattering features of graphene, such as G band, G' band, and D band, and the basic physical process are introduced. Using these Raman fingerprints, we can quickly and directly distinguish the layer thickness of graphene, determine the edge chirality and monitor the type and density of defects in graphene. Second, stacking disorder will significantly modify the optical properties and interlayer coupling stretch of few-layer graphene so that the Raman features of graphene will be strongly influenced not only in the G band intensity but also in the intensity, lineshape and the frequency of G' band. According to the peak position, width, and intensity of the Raman G band and G' band in graphene, we also discuss the influence of doping, substrate, temperature, and strain on the electronic structure of graphene. Finally, we introduce the second order overtone and combination Raman modes and the low frequency Raman feature (shear and layer breathing mode) in graphene, and discuss the dependence of these peaks on the structure of graphene.

Keywords graphene; Raman spectroscopy; layer dependence; stacking effect; overtone and combination mode; low frequency mode

1 引言

石墨烯是 sp^2 碳原子紧密堆积形成的六边形蜂窝状结构的二维原子晶体, 是构建其它 sp^2 杂化碳的同素异形体的基本组成部分^[1~3], 可以堆垛形成三维的石墨, 卷曲形成一维的碳纳米管, 也可以包裹形成零维的富勒烯^[4], 是碳材料家族的一颗新星. 但直到 2004 年, 英国曼彻斯特大学的 Geim 和 Novoselov 等^[1]使用胶带剥离

技术, 才首次成功地制备出了单层石墨烯, 这一发现也推翻了科学家关于理想的二维晶体材料由于热力学不稳定性而不能在室温下存在的预言^[5]. 作为一种理想的二维原子晶体^[6~8], 石墨烯具有超高的电导率和热导率^[9~12]、巨大的理论比表面积、极高的杨氏模量和抗拉强度^[13,14], 可望在微纳电子器件、光电检测与转换材料^[15]、结构和功能增强复合材料及储能等广阔的领域得到应用^[16~22].

* E-mail: jinzhang@pku.edu.cn

Received September 6, 2013; published November 3, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21233001, 21129001, 51272006 and 51121091) and the Ministry of Science and Technology of the People's Republic of China (No. 2011YQ0301240201 and 2011CB932601).

项目受国家自然科学基金(Nos. 21233001, 21129001, 51272006 和 51121091)和科技部项目(Nos. 2011YQ0301240201 和 2011CB932601)资助.

拉曼光谱是一种快速无损的表征材料晶体结构、电子能带结构、声子能量色散和电子-声子耦合的重要技术手段^[23,24],具有较高的分辨率,是富勒烯、碳纳米管、金刚石研究中最受欢迎的表征技术之一,在碳材料的发展历程中起到了至关重要的作用^[25,26]。自石墨烯被发现以来,拉曼光谱技术成为石墨烯研究领域一项重中之重实验手段。石墨烯的结构缺陷(D峰)、sp²碳原子的面内振动(G峰)和碳原子的层间堆垛方式(G'峰)等信息均在拉曼光谱中得到了很好的体现^[27~29]。

拉曼光谱在石墨烯的层数表征方面具有独特的优势,完美的单洛伦兹峰型的二阶拉曼峰(G'峰)是判定单层石墨烯简单而有效的方法,而多层石墨烯由于电子能带结构发生裂分使其G'峰可以拟合为多个洛伦兹峰的叠加^[30~33],G'峰与石墨烯的电子能带结构密切相关,因此石墨烯的电子结构可以用共振拉曼散射来测定。石墨烯电场效应下的拉曼光谱研究表明电子/空穴掺杂会影响石墨烯的电子-声子耦合,从而引起拉曼位移,电子和空穴的掺杂均会引起G峰的蓝移,而G'峰在电子掺杂时红移,空穴掺杂时发生蓝移。由于电荷转移会使平衡晶格常数发生变化,因此,拉曼光谱是测定石墨烯的掺杂类型和掺杂浓度的有效手段^[34,35]。

如何判断石墨烯的质量是一个关键的问题,D峰为涉及一个缺陷散射的双共振拉曼过程^[36],因此石墨烯的缺陷会反映在其拉曼D峰上,通过对石墨烯拉曼D峰的检测可以定量地对其缺陷密度进行研究。由于石墨烯的带隙为零,通过化学修饰在sp²碳上引入sp³碳缺陷是人们打开石墨烯带隙的重要方法之一,因而D峰也是衡量其化学修饰程度的一个重要的指标。另外,石墨烯的层间堆垛方式^[37~41]、所处的环境温度^[42]、应力作用^[43~46]以及基底效应^[47]也会反映在其拉曼光谱特征峰的变化上。

对于sp²碳材料,除了其典型的拉曼D峰、G峰和G'峰,还有一些其他的二阶拉曼散射峰,大量的研究表明石墨烯含有一些二阶的和频与倍频拉曼峰,这些拉曼信号由于其强度较弱而容易被忽略。在1650~2300 cm⁻¹频率范围内,石墨烯具有一系列的和频与倍频拉曼信号,这些拉曼特征峰的峰位、峰型和强度对其层数和层间堆垛方式均具有很强的依赖性,通过对这些弱信号的拉曼光谱进行分析,可以很好地对石墨烯中的电子-电子、电子-声子相互作用及其拉曼散射过程进行系统的研究^[24,48~51]。

本文主要综述了利用拉曼光谱技术研究石墨烯及其结构表征的一些最新进展。主要包括:(1)根据石墨烯的声子色散曲线分析了石墨烯的典型拉曼特征及其产生过程;(2)讨论了石墨烯G'峰对其层数的指认方法、石墨烯G峰强度随层数的变化关系和石墨烯D峰与其边缘和缺陷态的关系;(3)通过对石墨烯G峰和G'峰的峰

位、峰型以及强度的分析,讨论了石墨烯的层间堆垛方式、掺杂、基底、温度和应力等对石墨烯的电子能带结构的影响;(4)介绍了石墨烯中的二阶和频与倍频拉曼特征,并讨论了层数和堆垛方式对其二阶拉曼信号的影响;(5)介绍石墨烯的低频拉曼特征(剪切和层间呼吸振动模)并分析了其结构依赖性。

2 石墨烯的声子色散与典型拉曼光谱特征

在分析石墨烯的拉曼光谱前,首先介绍石墨烯的声子色散曲线。如图1a所示,在单层石墨烯的一个原胞中包含有两个不等价的碳原子A和B,因此对于单层石墨烯来说,总共有六支声子色散曲线^[30],分别为三个光学支(面内纵向光学支 iLO、面内横向光学支 iTO 和面外横向光学支 oTO)和三个声学支(面内纵向声学支 iLA、面内横向声学支 iTA 和面外横向声学支 oTA)。面内(i)和面外(o)分别为原子的振动方向平行或者垂直于石墨烯平面,纵向(L)和横向(T)即为原子的振动方向平行或者垂直于A-B碳碳键的方向。

图1b为514.5 nm激光激发下单层石墨烯的典型拉曼光谱图。单层石墨烯有两个典型的拉曼特征,分别为位于1582 cm⁻¹附近的G峰和位于2700 cm⁻¹左右的G'峰,而对于含有缺陷的石墨烯样品或者在石墨烯的边缘处,还会出现位于1350 cm⁻¹左右的缺陷D峰,以及位于1620 cm⁻¹附近的D'峰。

图1c给出了石墨烯各个拉曼特征峰的产生过程,入射激光作用下,石墨烯价带上的电子跃迁到导带上,电子与声子相互作用发生散射,从而可以产生不同的拉曼特征峰。G峰产生于sp²碳原子的面内振动,是与布里渊区中心双重简并的iT0和iLO光学声子相互作用产生的,具有E_{2g}对称性,是单层石墨烯中唯一的一个一阶拉曼散射过程。G'峰和D峰均为二阶双共振拉曼散射过程,G'峰是与K点附近的iT0光学声子发生两次谷间非弹性散射产生的,而D峰则涉及到一个iT0声子与一个缺陷的谷间散射。G'峰拉曼位移约为D峰的两倍,因此通常表示为2D峰,但是G'峰的产生与缺陷无关,并非D峰的倍频信号。D峰和G'峰均具有一定的能量色散性,其拉曼峰位均随着入射激光能量的增加向高波数线性位移,在一定的激光能量范围内,其色散斜率大约为50和100 cm⁻¹/eV,这也是双共振过程的特征^[52]。G'峰和D峰均为谷间散射过程,而D'峰则为谷内双共振过程,两次散射过程分别为与缺陷的谷内散射和与K点附近的iLO声子的非弹性谷内散射过程。由于在K点附近石墨烯的价带和导带相对于费米能级成镜像对称,电子不仅可以与声子发生散射作用,而且可以与空穴发生散射作用,因此还会有三阶共振拉曼散射过程的产生^[30]。

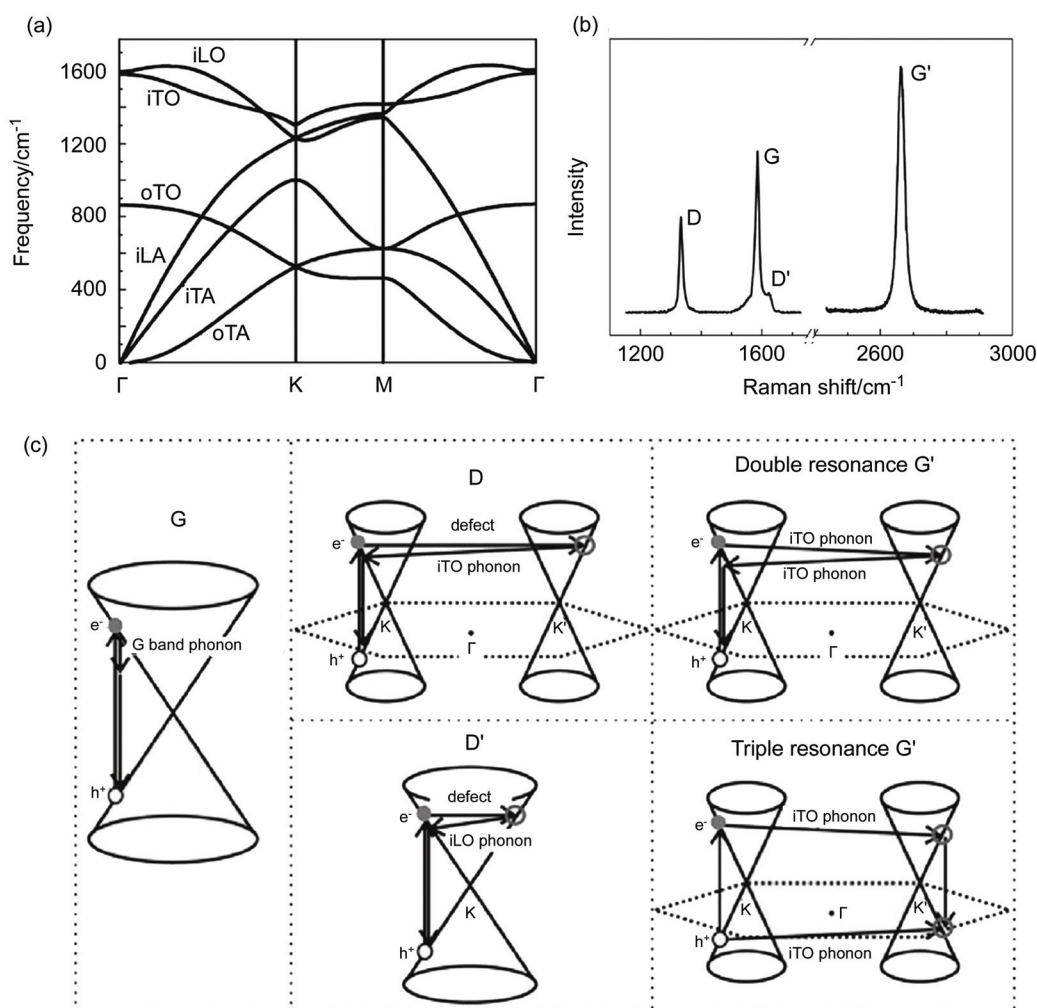


图 1 (a) 单层石墨烯的声子色散曲线、(b) 514.5 nm 激光激发下单层石墨烯的典型拉曼光谱图和(c) 石墨烯的各个拉曼特征峰的产生过程^[30]
 Figure 1 (a) Phonon dispersion relation in monolayer graphene, (b) typical Raman spectrum for monolayer graphene with 514.5 nm excitation and (c) Raman processes for the Raman features in graphene^[30]

3 石墨烯的层数、边缘及缺陷态的拉曼光谱表征

3.1 石墨烯层数的拉曼光谱测定

图 2a 所示为 SiO₂ (300 nm)/Si 基底上 532 nm 激光激发下 1~4 层石墨烯的典型拉曼光谱图。从图中可以看出, 单层石墨烯的 G' 峰强度大于 G 峰, 并具有完美的单洛伦兹峰型, 随着层数的增加, G' 峰半峰宽增大且向高波数位移(蓝移)。G' 峰产生于一个双声子双共振过程, 与石墨烯的能带结构紧密相关。对于 AB 堆垛的双层石墨烯, 电子能带结构发生裂分, 导带和价带均由两支抛物线组成, 存在四种可能的双共振散射过程, 因此双层石墨烯的 G' 峰可以拟合为四个洛伦兹峰, 同样地, 三层石墨烯的 G' 峰可以用六个洛伦兹峰来拟合^[30](如图 2b)。不同层数石墨烯的拉曼光谱除了 G' 峰的差异, G 峰的强度也随着层数的增加而近似线性增加, 这是由于在多层石墨烯中会有更多的碳原子被检测到^[53]。因此 G 峰强度、G 峰与 G' 峰的强度比以及 G' 峰的峰型常被用来作为

石墨烯层数的判断依据。拉曼光谱用来测定石墨烯的层数具有一定的优越性, 其给出的是石墨烯的本征信息, 而不依赖于所用的基底。

理论上, 石墨烯在 SiO₂/Si 基底上的拉曼 G 峰强度随着层数的增加而线性增加, 其强度正比于激光穿透深度范围内的石墨烯层数。然而, 实验发现石墨烯的 G 峰强度在 10 层以内线性增加, 之后随着层数的增加反而开始变弱, 块体石墨的拉曼信号强度比双层弱, 与前面所述产生矛盾, 这一现象可用入射光的多级干涉和石墨烯中拉曼信号的多级反射来解释^[28,54-57]。考虑入射光通过空气进入石墨烯/SiO₂/Si 三层体系(如图 2c 插图), 入射光到达界面时, 如空气/石墨烯或者石墨烯/SiO₂ 界面, 一部分光被反射回去, 另外一部分则透射穿过石墨烯, 如此可以产生无数条光线。透射到石墨烯中的所有光线发生干涉会产生一个电场分布, 而 G 峰强度正是依赖于这一电场分布, 在某一确定深度 y 处的总电场可以看作是透射光强度的叠加。另外, 还需考虑石墨烯中的拉曼散射光线在界面处的多级反射。图 2c 为 G 峰强度

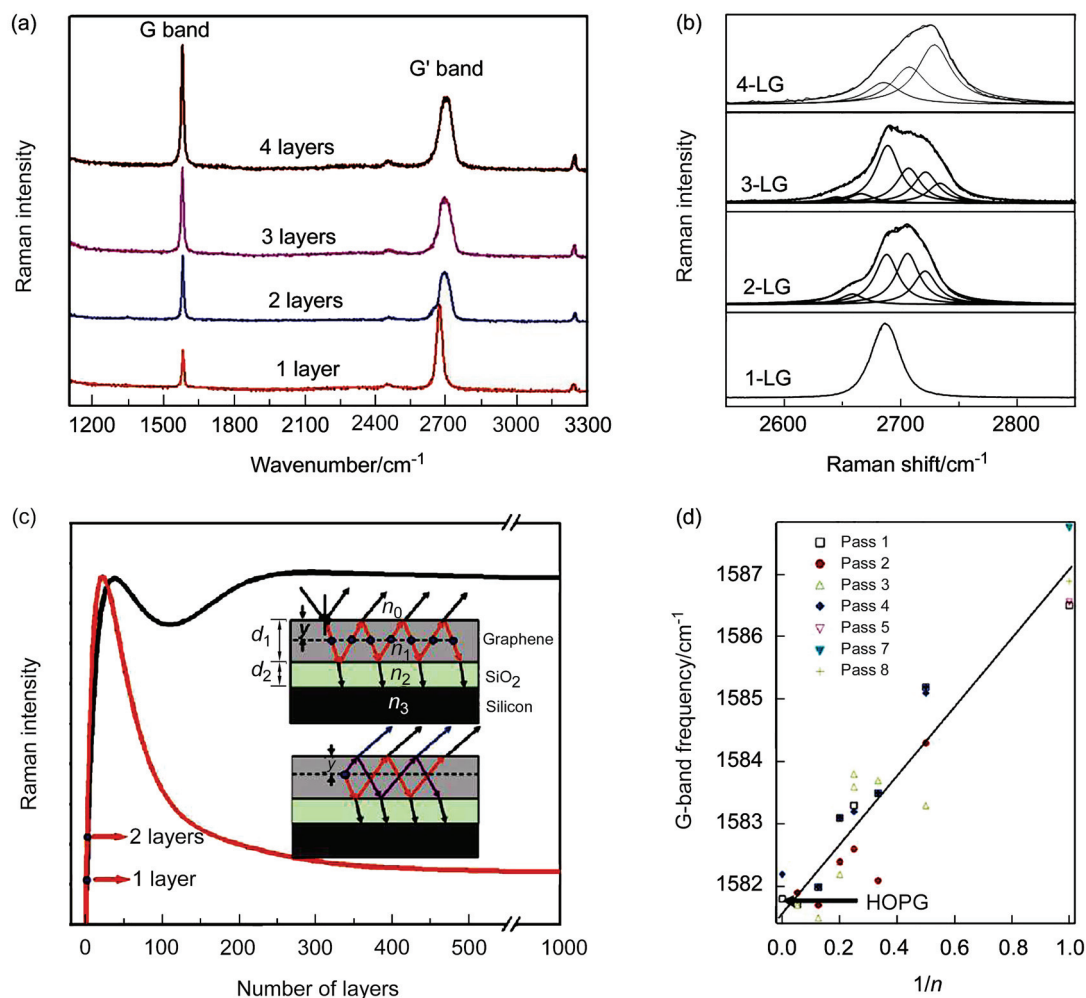


图 2 (a) 1, 2, 3, 4 层石墨烯的拉曼光谱^[6]、(b) 1~4 层石墨烯的拉曼 G' 峰^[30]、(c) 石墨烯拉曼 G 峰强度随层数的变化关系^[29]和(d) G 峰频率随层数的变化关系^[53]

Figure 2 (a) Raman spectra of graphene with 1, 2, 3, 4 layers^[6], (b) Raman G' band of graphene with 1~4 layers^[30], (c) Raman G band intensity as a function of the number of layers^[29] and (d) G band frequency vs $1/n$ ^[53].

与石墨烯层数关系的理论计算结果, 图中黑色曲线为未考虑拉曼散射光线在石墨烯中的多级反射的结果, 可以看出, G 峰在 38 层时最强, 而块体石墨的 G 峰要比单层 (SLG) 和双层石墨烯 (BLG) 强很多, 这与实验结果不符. 红色曲线为考虑多级反射之后的结果, 在 22 层时散射强度最大, 块体石墨的拉曼强度较双层弱, 与实验结果较好的吻合. 因此, 考虑石墨烯中拉曼散射光的多级反射是很有必要的. 在少层范围内, 可以通过拉曼光谱比较快速准确地判断石墨烯的层数. 另外, G 峰频率随层数增加向低波数位移(如图 2d), 与层数的倒数成线性关系^[51], $\omega_G(n) = \omega_G(\infty) + \beta/n$, 其中 $\beta \approx 5.5 \text{ cm}^{-1}$.

3.2 石墨烯缺陷类型和缺陷密度的拉曼光谱定量分析

石墨烯是一种零带隙的二维原子晶体材料, 以石墨烯为沟道的 FET 器件开关比较低, 因此人们发展了一系列方法来打开石墨烯的带隙, 比如: 在石墨烯上打孔、用硼或氮掺杂石墨烯^[58,59]和化学修饰石墨烯^[60~66]等.

这样会给石墨烯引入缺陷, 前面提到, 带有缺陷的石墨烯在 1350 cm^{-1} 附近会有拉曼 D 峰, 因此检测 D 峰的强度就可以对缺陷密度等做一些定量的分析.

D 峰与 G 峰的强度比通常被用作表征石墨烯中缺陷密度的重要参数^[63]. 假设石墨烯中的缺陷为一个零维的点缺陷, 两点之间的平均距离为 L_D , 通过计算拉曼光谱 D 峰与 G 峰的强度比 I_D/I_G 就可以对 L_D 进行定量, 从而可以估算出石墨烯中的缺陷密度. 如图 3a 所示, I_D/I_G 随着 L_D 的减小而增大, 在 $L_D \approx 3 \text{ nm}$ 时达到最大, 在这个过程中, I_D 正比于激光斑点下缺陷的数量, I_G 正比于激光斑点下的面积, 因此有以下关系: $I_D/I_G \propto 1/L_D^2$. 而当两个缺陷之间的距离小于声子发生散射前电子-空穴对的平均运动距离时, 这些缺陷对 D 峰的贡献将不再独立, 这一距离大约为 $v_F/v_D \approx 3 \text{ nm}$, v_F 为 K 点附近石墨烯的费米速度. 当 $L_D < 3 \text{ nm}$ 时, sp^2 碳区域将会变得很小, 直至六元环打开, 此时 G 峰强度急剧减小. 对于一个给定的 L_D , I_D/I_G 随着激光能量的增加而减小. 研究表

明 I_D/I_G , L_D 和激光能量 E_L 之间存在如下关系^[63]:

$$L_D^2 (\text{nm}^2) = \frac{(4.3 \pm 1.3) \times 10^3}{E_L^4} \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (1)$$

因此, 缺陷密度可以表示为^[63]:

$$n_D (\text{cm}^{-2}) = (7.3 \pm 2.2) \times 10^9 E_L^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right) \quad (2)$$

含有缺陷的石墨烯, 还会出现位于 1620 cm^{-1} 附近的 D'峰. D 峰和 D'峰分别产生于谷间和谷内散射过程, 其强度比 I_D/I_D' 与石墨烯表面缺陷的类型密切相关. 当缺陷浓度较低时, D 峰和 D'峰强度均随着缺陷密度的增加而增强, 与缺陷密度成正比, 当缺陷浓度增加到一定程度时, D 峰强度达到最大, 然后开始减弱, 而 D'峰则保持不变. 研究表明, 对于 sp^3 杂化产生的缺陷, I_D/I_D' 最大, 约为 13; 对于空位类型的缺陷, 这一比值约为 7; 而对于石墨烯边缘类型的缺陷, 这一比值最小, 仅约 3.5. 综上所述, 拉曼光谱是一种判断石墨烯缺陷类型和缺陷密度的非常有效的手段^[67].

3.3 石墨烯边缘手性的拉曼光谱指认

根据其取向与晶格结构的空空间关系, 石墨烯边缘可以被分为两种基本类型, 分别为锯齿型(zigzag)和扶手椅型(armchair). 石墨烯的拉曼 D 峰与其边缘结构密切

相关^[68,69], 扶手椅型边缘对 D 峰的贡献比锯齿型大, 这可以通过双共振理论来解释, 扶手椅型边缘的缺陷波矢可以将两个不等价的 K 和 K'点连接起来, 满足动量守恒, 双共振过程可以发生, 而对于锯齿形边缘, 共振过程则会被禁阻. 因此, D 峰通常会被用来识别石墨烯的边缘手性^[70].

对于机械剥离的石墨烯, 两个平滑的边缘倾向于形成整数倍于 30° 的夹角^[70], 即石墨烯边缘的碳原子有 zigzag 或者 armchair 结构, 不难得出, 对于相邻的成 30° , 90° , 150° 的两个边缘具有不同的手性, 而成 60° 或者 120° 夹角的相邻两个边缘则有着相同的手性结构. 图 3b 所示为边缘成 30° 和 90° 夹角的两个石墨烯样品的拉曼成像, 根据其边缘 D 峰的强度可以得到如图所示的石墨烯边缘手性结构.

石墨烯边缘拉曼 D 峰的产生还与入射激光的偏振方向有关^[71], 对于 zigzag 边缘, 在平行和垂直于边缘方向的偏振激光作用下, D 峰信号均比较弱, 对于 armchair 边缘, 当激光偏振方向与边缘平行时, 可以产生较强的 D 峰, 而当两者垂直时, 则仅能检测到很弱的拉曼 D 峰信号. 图 3c 为一个石墨烯样品边缘处所检测到的拉曼光谱图, 图中所标数字为激光偏振方向与边缘之间的夹角, 随着角度的减小, D 峰强度逐渐增大, 而 G 峰强度并未发生明显变化, 因此, D 峰强度对激光偏振方向的

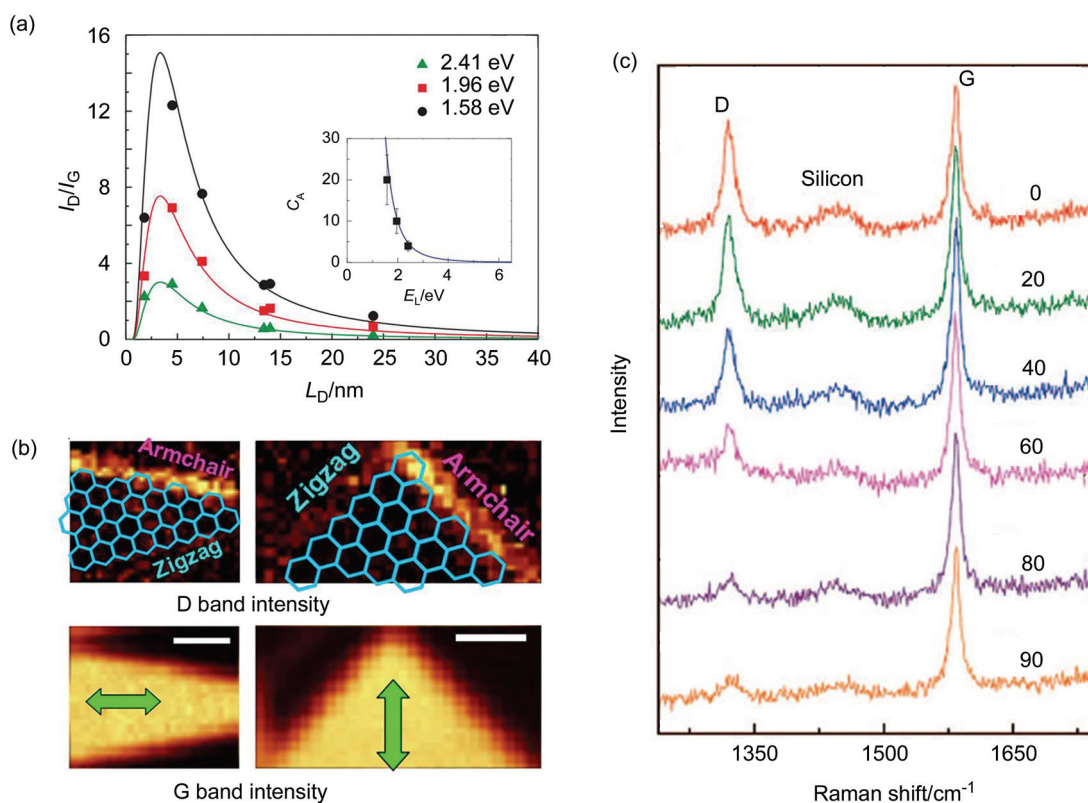


图 3 (a)三个不同能量的激光作用下 I_D/I_G 随 L_D 的变化关系^[72], (b) 30° 和 90° 夹角的石墨烯边缘拉曼成像(其中箭头方向为激光的偏振方向)^[70]和(c)石墨烯边缘的拉曼光谱对入射激光偏振方向的依赖性^[68]

Figure 3 (a) I_D/I_G as a function of L_D for three different incident laser energy^[72], (b) Raman imaging results from edges with angles 30° and 90° (the laser polarization is indicated by the arrows)^[70] and (c) Raman spectra of one edge measured for different incident polarization^[68]

依赖性表现为如下形式^[68]:

$$\frac{I_D}{I_G} = A + B \cos^2 \theta \quad (3)$$

4 石墨烯的堆垛和掺杂效应对拉曼特征的影响

4.1 ABA 和 ABC 堆垛石墨烯的拉曼光谱

对于少层石墨烯,其晶格对称性与层间的堆垛方式有着很大的关系,堆垛方式的变化会对其电子能带结构、层间屏蔽、自旋-轨道耦合等性质产生显著的影响.机械剥离的三层石墨烯通常被认为具有 ABA 堆垛方式,因为其具有更高的热稳定性,但是 Lui 等^[73]通过对大量的机械剥离的三层石墨烯进行研究发现,在平常机械剥离的三层石墨烯中,有些样品是具有 ABC 堆垛方式的,即使对于厚度均匀的三层石墨烯,也会有约 15% 的 ABC 堆垛的区域.研究表明,ABA 堆垛的三层石墨烯是半金属性质的,电场可以调节其能带重叠程度,而 ABC 堆垛的三层石墨烯则是半导体,通过施加栅压即可以调节其带隙^[74,75].拉曼光谱是一种可以快速准确地表征其堆垛方式以及空间分布的手段.

研究表明,这两种堆垛方式的三层石墨烯的拉曼 G 峰和 G' 峰的半峰宽不同,拉曼光谱的空间分辨率较高,通过二维面 mapping 即可对三层石墨烯样品进行堆垛方式进行成像^[51,73,76].图 4a 所示为三层石墨烯 ABA 和 ABC 堆垛区域的拉曼 G 峰区域,从图中可以看出,ABC 堆垛方式的拉曼 G 峰相对 ABA 堆垛略微向低波数位移,且半峰宽较小,拉曼峰表现的更加尖锐,插图为一个三层石墨烯样品的 G 峰半峰宽成像,图中上下两部分表现出比较明显的差异,ABC 堆垛的区域半峰宽更小一些,这是由于 ABC 堆垛的三层石墨烯的电子-声子相互作用更弱,增加了 G 峰产生过程中参与散射的声子寿命.

这两种堆垛方式的三层石墨烯的 G 峰频率和半峰宽有差异,ABC 堆垛石墨烯的 G 峰的略微红移主要是由于其声子带结构的微小差异.G' 峰是与 iTO 声子发生两次散射的双共振过程,与石墨烯的能带结构紧密相关,因此 G' 峰可以更灵敏的反映出石墨烯的堆垛方式.两种

堆垛方式的三层石墨烯样品的拉曼 G' 峰如图 4b 所示,可以看出 ABC 堆垛的三层石墨烯的 G' 峰会更加的不对称,半峰宽较大,且肩峰更强.插图中可以看出,两种堆垛方式的 G' 峰半峰宽差异更加明显.

同样的,上面所述的 G 峰和 G' 峰差异也会表现在两种堆垛方式的四层石墨烯(ABCA 和 ABAB)上,通过相同的方法即可以指出其堆垛方式.

4.2 扭转双层石墨烯的拉曼光谱

对于 AB 堆垛的双层石墨烯,上层石墨烯中的一个碳原子位于下层石墨烯六元环的中心,而当这两层石墨烯之间发生扭转,堆垛方式随之发生变化,使得其电子能带结构与 AB 堆垛的双层石墨烯有着显著的差异.大量的研究表明,扭转的双层石墨烯由于层间耦合较弱其 K 点附近仍然保持了单层石墨烯线性的色散关系^[3,77-81],而当扭转角小于 1.5° 左右时,这个线性的色散关系会被破坏,能带结构会变为抛物线型^[3].

共振拉曼光谱不仅可以给出石墨烯层数的信息,还可以用来检验石墨烯的堆垛方式.图 5a 给出了单层石墨烯及其折叠区域(即扭转的双层石墨烯)的拉曼谱图,在 514.5 nm 激光激发下,折叠区域的 G' 峰半峰宽较单层石墨烯更小,频率向高波数位移,当激光波长减小至 488 nm 时,两者差异几乎消失了,这是由于扭转的双层石墨烯层间耦合较弱,其电子色散曲线并未发生裂分,其 G' 峰仍表现为单个的洛伦兹峰型^[82].如图 5b 所示,与扭转的双层石墨烯类似,少层石墨烯经折叠之后,其拉曼光谱仍然保持了未折叠区域的光谱特征^[41].

大多数扭转的双层石墨烯的拉曼光谱仍然保持了单层石墨烯的拉曼特征,G' 峰表现为单个的洛伦兹峰型,且其强度大于 G 峰.但对于某些扭转角,在某一特定波长的激光激发下,G 峰强度会极大地增强,其强度会达到单层石墨烯的数十倍^[38,83,84].图 5c 为 633 nm 激光激发下,单层石墨烯和扭转角为 3°, 7°, 10°, 27° 的双层石墨烯的拉曼谱图.与单层石墨烯相比,扭转的双层石墨烯的 G 峰半峰宽较大(约 2~6 cm⁻¹),强度对角度有着较强的依赖性,G 峰强度在扭转角为 10° 左右时达到最大,

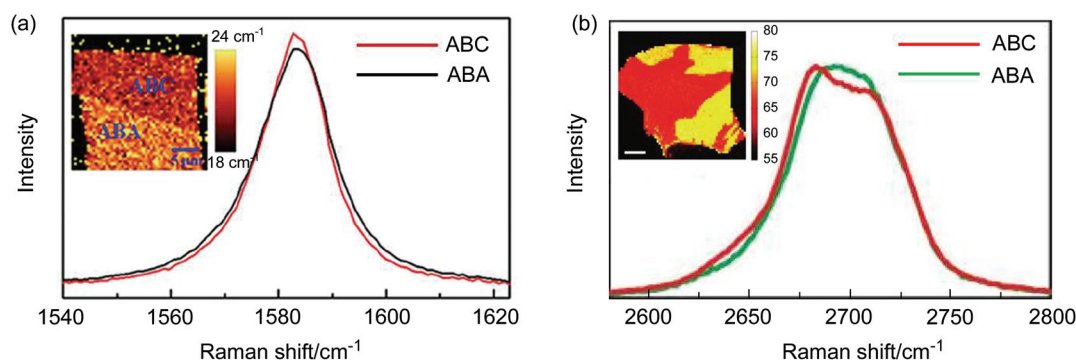


图 4 ABA 和 ABC 堆垛的三层石墨烯的(a) G 峰和(b) G' 峰拉曼光谱^[51,73](插图分别为(a) G 峰和(b) G' 峰的半峰宽拉曼 mapping 图)
Figure 4 Raman spectra of the (a) G and (b) G' mode for ABA- and ABC-stacked trilayer graphene^[51,73] (insets are the Raman images of FWHM for (a) G and (b) G' band, respectively)

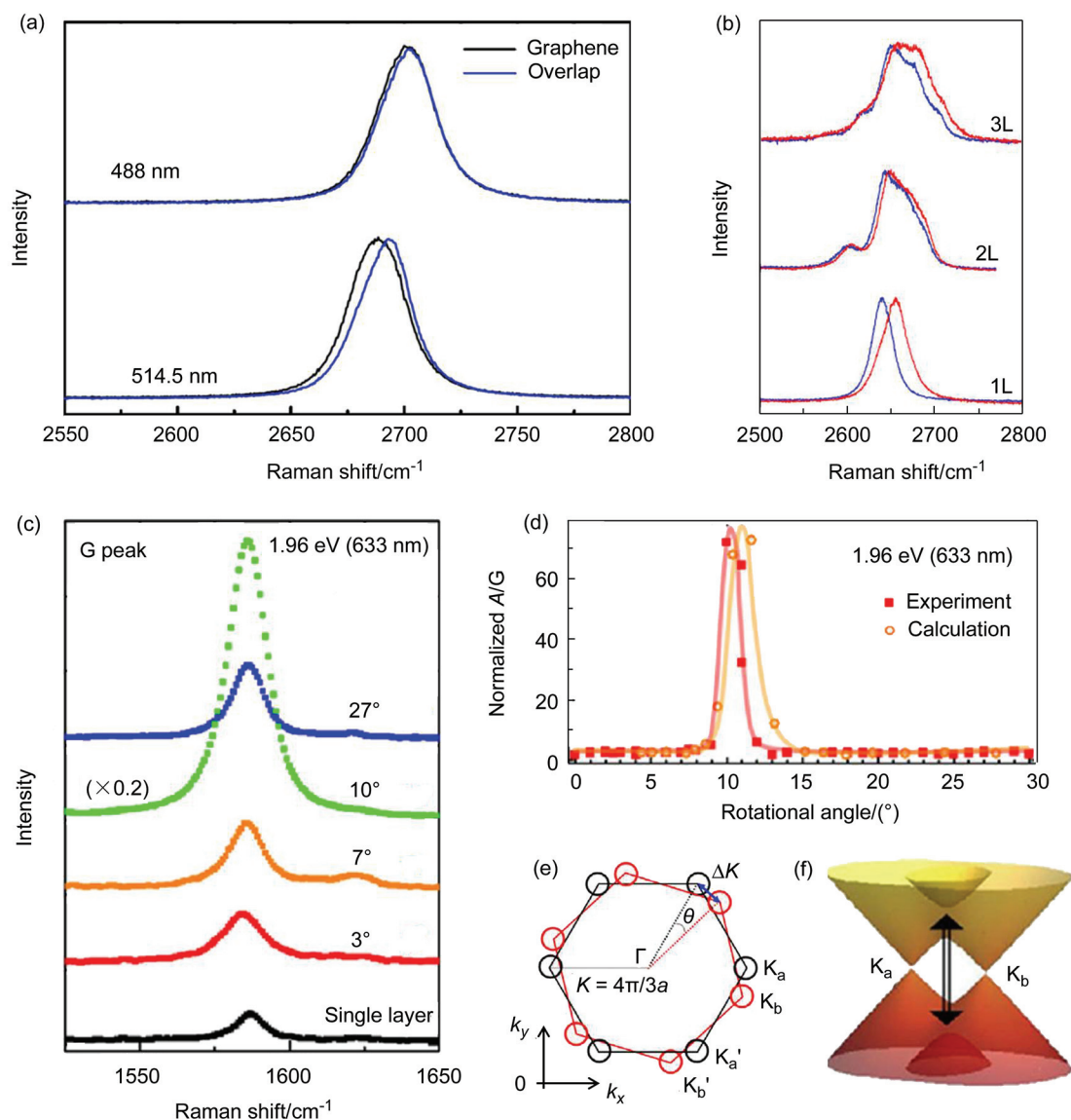


图 5 (a) 488 和 514.5 nm 激光激发下石墨烯(黑线)及其折叠区域(蓝线)的拉曼光谱^[82]、(b) 1~3 层石墨烯(蓝色谱图)及其折叠区域(红色谱图)的拉曼光谱^[41]、(c) 不同扭转角度的非 AB 堆垛的双层石墨烯和单层石墨烯的拉曼 G 峰^[85]、(d) G 峰强度随扭转角度的变化关系^[85]、(e) 扭转角度为 θ 的双层石墨烯的第一布里渊区示意图^[85]和(f)对 G 峰强度有贡献的拉曼散射过程^[85]

Figure 5 (a) Raman spectra of graphene (black lines) and misoriented bilayer graphene at 488 and 514.5 nm^[82], (b) Raman spectra of the G' mode for graphene and two, and three Bernal stacked layers (blue lines) and their folding (red lines)^[41], (c) Graphene Raman G-peak for rotated double-layer with different twist angle and single-layer graphene^[85], (d) dependence of G-peak integral intensity on the rotation angle^[85], (e) Brillouin zone (BZ) of rotated double-layer graphene misoriented by θ ^[85] and (f) some processes that contribute to the Raman G-peak amplitude^[85]

与理论计算结果相吻合(图 5d)。扭转石墨烯的 G' 峰的峰强、峰位和半峰宽对扭转角度也有很强的依赖性^[85]。

扭转角为 θ 的双层石墨烯的第一布里渊区示于图 5e 中, 上下两层石墨烯的能带发生重叠, 在狄拉克锥重叠的区域形成了范霍夫奇点(如图 5f), 其导带和价带范霍夫奇点的能量差随扭转角发生变化^[86]。对于某一给定的激光能量, 这一能量差与激光能量相等时的临界扭转角计算如下^[85]:

$$\theta_c = \frac{3aE_{\text{laser}}}{\hbar v_f 4\pi} \quad (4)$$

其中 $a = 2.46 \text{ \AA}$ 为石墨烯的晶格常数, \hbar 为约化的普朗克常数, $v_f = 10^6 \text{ m/s}$ 为单层石墨烯的费米速度。当激光波长为 633 nm (能量为 1.96 eV) 时, 临界扭转角为 $\theta_c = 10^\circ$, 与实验结果吻合较好。当满足上述条件时, 石墨烯的拉曼 G 峰将会由于上下两层石墨烯之间的耦合得到极大的增强。而当扭转角大于临界值时, 所有的光激发只会发生在一个个孤立的狄拉克锥结构中, 拉曼光谱将会与单层石墨烯类似。

对于扭转的双层石墨烯, 除了以上所说的拉曼 G 峰和 G' 峰之间的差异, 还会有一些特殊的拉曼特征峰的出现, 即位于 1375 cm^{-1} 附近的 R 峰和位于 1620 cm^{-1} 附

近的 R'峰^[87-89], 分别对应 TO 和 LO 声子模. 跟 D 峰类似, 这两个振动峰也是双共振散射过程. 两层石墨烯之间发生扭转形成超晶格时, 其倒易空间的扭转矢量可以表示为上下两层石墨烯晶格的倒易矢量之差^[80]:

$$\Delta k(\theta) = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \left\{ \begin{aligned} &[-(1-\cos\theta) - \sqrt{3}\sin\theta] \hat{k}_x + \\ &[-\sqrt{3}(1-\cos\theta) + \sin\theta] \hat{k}_y \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

其中 \hat{k}_x 和 \hat{k}_y 为单位波矢. R 峰是一个谷间散射过程, 而 R'峰则是谷内散射过程, 入射激光与这两个振动峰之间的共振关系表示如下^[80]:

$$E_L^{\text{inter}}(\theta) = \hbar v_F \frac{4\pi}{3a} \sqrt{12 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) - 2\sqrt{3} \sin\theta + 1} \quad (6)$$

$$E_L^{\text{intra}}(\theta) = \hbar v_F \frac{8\pi}{\sqrt{3}a} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (7)$$

对于不同的扭转角, R 峰和 R'峰会出现在不同的位置, 而对于某一特定的扭转角, 其峰位将不随激光波长而发生变化. 扭转的双层石墨烯由于层间耦合会产生一个微扰势, 这一微扰势可以转化为光激发电子的动量, 产生一个具有对称选择性的双共振拉曼散射过程. 因此, 石墨烯超晶格的对称性可以通过拉曼光谱得以检测.

4.3 掺杂石墨烯的拉曼光谱表征

除了石墨烯本身的晶体结构会影响其拉曼光谱外,

基底的电荷掺杂作用也会对其产生影响. 大量的研究表明, 无论是 n 型还是 p 型掺杂, 单层石墨烯的拉曼 G 峰均随其科恩异常效应(Kohn anomaly)减弱而向高波数位移, 而 G'峰在 n 型掺杂时向低波数位移, p 型掺杂时向高波数位移^[12,23]. 由于通过栅压调制的方法对石墨烯进行掺杂具有可逆性与可控性, 本小节将主要介绍门电压对石墨烯拉曼光谱的调节. 通过施加门电压调节石墨烯费米能级的位置^[90,91], 来主动调节电子声子耦合程度, 可改变石墨烯的拉曼光谱特征^[12], 如图 6a 所示.

如图 6b, 6c, 通过在石墨烯表面施加垂直电场, 并原位地观察其拉曼光谱随电场强度大小和方向变化而变化的过程, 可以研究电场效应下的石墨烯拉曼光谱. 在外加门电压的调节下, 石墨烯费米能级(E_F)变化的过程中其拉曼光谱显示出明显的变化. 石墨烯拉曼光谱在电场诱导的掺杂中显示出以下特征: (1) G 峰峰位随费米能级的绝对值 $|E_F|$ 的增大而增大, 并且在高浓度掺杂时达到饱和; (2) G 峰半峰宽随 $|E_F|$ 的增大而减小, 并且在电子-声子能带高于声子能量时达到饱和; (3) G'峰的峰位随 p-掺杂使 $|E_F|$ 的增大而增大, 而随 n-掺杂使 $|E_F|$ 的增大而减小.

除了以上石墨烯拉曼光谱与掺杂的定性关系外, 石墨烯 G 峰峰位与其费米能级 $|E_F|$ 之间存在以下的定量关系^[91]:

$$\hbar\Delta\omega = \frac{\hbar A \langle D_F^2 \rangle_F}{\pi M \omega_0 (\hbar v_F)^2} |\epsilon_F| = \alpha' |\Delta E_F| \quad (8)$$

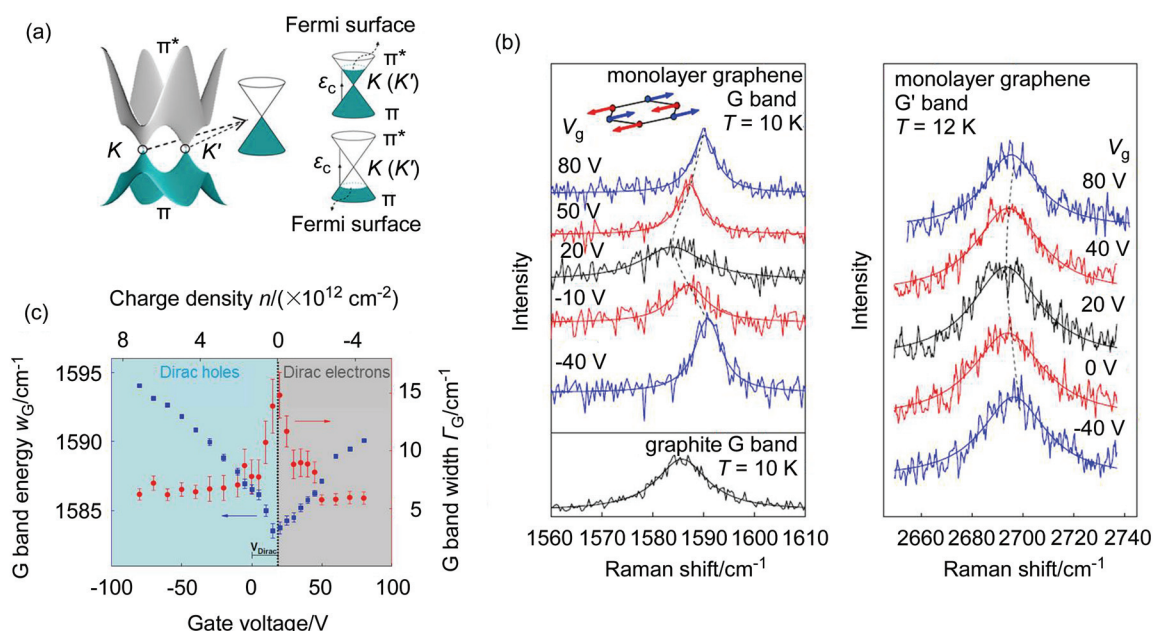


图 6 (a)石墨烯费米能级变化与其电子声子耦合的关系示意图, (b) G 峰(左)和 G'峰(右)随门电压调控的变化关系和(c) G 带峰位(蓝点)和半峰宽(红点)与石墨烯载流子密度、门电压之间的关系^[12]

Figure 6 (a) Schematic diagrams for the relation between Fermi level of graphene and the electron-phonon coupling, (b) evolution of the G band (left) and G' band (right) of a graphene monolayer with gate voltage V_g and (c) G band position (blue) and width (red) as a function of carriers density and gate voltage^[12]

其中 $\langle D_F^2 \rangle = 45.6 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$ 是 E_{2g} 振动模的形变势, M 是碳原子的质量, ω_0 是本征石墨烯拉曼光谱 G 峰的频率值, v_F 是石墨烯的费米加速度, $\alpha' = 4.39 \times 10^{-3}$. 通过以上关系, 我们可以利用石墨烯的拉曼光谱特征变化来定性和定量外界掺杂以及电场效应掺杂对石墨烯载流子浓度的影响.

5 外界环境对石墨烯拉曼光谱的影响

5.1 石墨烯拉曼光谱的温度依赖性

石墨烯的 G 峰与长波光学声子相关, 对外界环境的变化响应灵敏. 当石墨烯所处的外界温度发生变化时, 其 G 峰峰位也会随之而发生变化^[23,42,92]. 图 7a, 7b 分别为单、双层石墨烯的拉曼 G 峰位随外界温度的变化关系, 从图中可以看出, 在所测量的温度范围内, 当温度

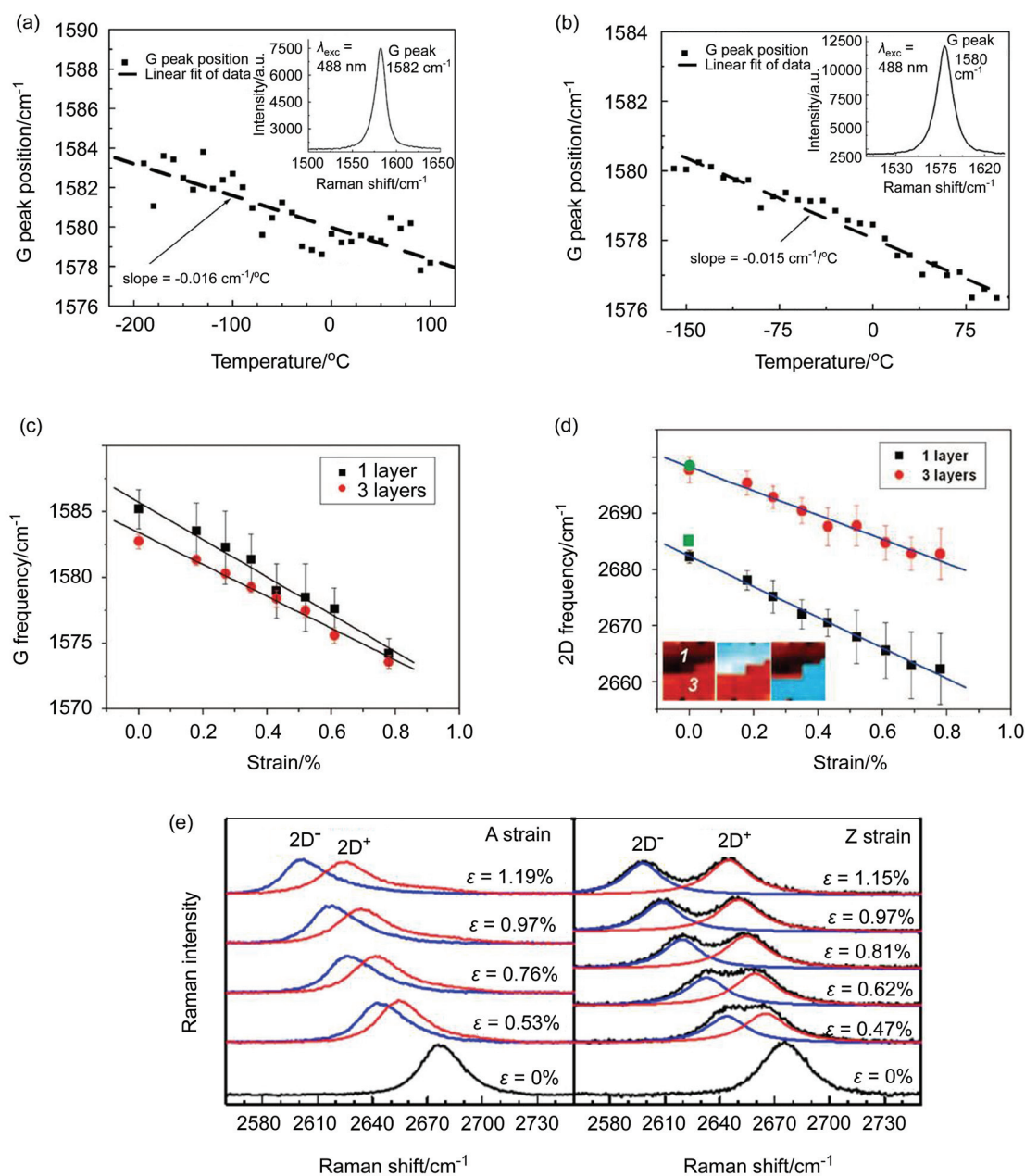


图 7 单层(a)和双层(b)石墨烯拉曼 G 峰峰位的温度依赖性^[42]、单层和三层石墨烯(c) G 峰和(d) G'峰位随应力的变化关系^[43]和(e)单层石墨烯 G'峰在应力作用下的裂分现象^[46]

Figure 7 Temperature dependence of the G peak frequency for the single (a) and bilayer (b) graphene^[42], the G band (c) and G' band (d) frequency of single-layer and three-layer graphene under uniaxial strain^[43] and (e) evolutions of the G' bands of A-strain (left) and Z-strain (right) samples as a function of uniaxial strain^[46]

升高时, 石墨烯的拉曼 G 峰向低波数位移, 与温度成线性关系, 因此, G 峰位移的温度依赖性^[42]可以表示为:

$$\omega = \omega_0 + \chi T \quad (9)$$

式中 ω_0 为温度 T 外延到 0 K 时 G 峰的拉曼位移, 对于单层和双层石墨烯取值分别为 1584 和 1582 cm^{-1} , χ 为一阶温度系数, 表示当样品温度升高 1 °C 或者 1 K 时 G 峰位移的变化值, 单、双层石墨烯的一阶温度系数分别为 $-(1.62 \pm 0.20) \times 10^{-2}$ 和 $-(1.54 \pm 0.06) \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}/\text{K}$. 尽管 G 峰位移随样品所处温度向低波数位移, 但其半峰宽在所测量温度范围内并未发生变化.

5.2 石墨烯拉曼光谱的应力响应

石墨烯的拉曼特征峰对应力有着更加丰富的响应^[45,46,93]. 图 7c, 7d 为单层和三层石墨烯的 G 峰和 G'峰位移随应力的变化关系. 可以看出, 当石墨烯受到应力作用时, 其 G 峰和 G'峰均向低波数位移, 与所受应力成线性关系^[38], 对于单层石墨烯, G 峰和 G'峰的应力系数分别为 (-14.2 ± 0.7) 和 $(-27.8 \pm 0.8) \text{ cm}^{-1}/\%$, 而三层石墨烯则为 (-12.1 ± 0.6) 和 $(-21.9 \pm 1.1) \text{ cm}^{-1}/\%$. 当应力释放之后, 其特征峰频率会蓝移回其未受应力之时的峰位(如图 7d 中绿点所示), 即在一定条件下, 应力对石墨烯拉曼位移的影响是可逆的, 应力作用下石墨烯拉曼特征峰的红移可以归结于其碳-碳键的拉伸. del Corro 等^[45]通过更加深入的研究进一步证明, 石墨烯在受到拉伸应力时, 拉曼特征峰向低波数位移, 而在压缩应力下, 则会由于碳原子间距离的减小而向高波数位移.

石墨烯 G'峰的散射过程涉及到布里渊区 K 点附近的电子态和 TO 声子, 当石墨烯受到应力作用时, 应力引起的电子能带结构和声子色散的各向异性可以很好地表现在其 G'峰上. 当施加的应力增加时, 单层石墨烯的拉曼 G'峰会发生裂分^[94,95], 各组分均向低波数位移, 且对施加应力的方向有明显的依赖性.

图 7e 为不同方向的应力作用下单层石墨烯的拉曼 G'峰, 其中 A-strain 和 Z-strain 分别表示应力方向沿着石墨烯的 armchair 和 zigzag 晶格方向. 左图中, 蓝线和红线分别为激光偏振方向沿着 armchair 和 zigzag 方向时的拉曼光谱, 右图为激光偏振方向与 zigzag 方向成 50° 时的拉曼谱图. 当石墨烯受到应力作用时, G'峰发生裂分, 随着应力的增大均向低波数方向位移, 且位移速率有所不同, 对于 A-strain, 位移速率分别为 -63.1 和 $-44.1 \text{ cm}^{-1}/\%$, Z-strain 则分别为 -67.8 和 $-26.0 \text{ cm}^{-1}/\%$. 由于 G'峰与电子能带结构和声子色散相关, 通过其两部分强度随着激光偏振方向的依赖性, 可以对石墨烯中拉曼散射过程有一个更加深入的理解. 同样地, 石墨烯的 G 峰在应力作用下也会由于对称性的破坏而发生裂分, 且对激光偏振方向具有一定的依赖性, 因此可以通过偏振拉曼对石墨烯的晶格方向进行指认^[41].

研究表明, 当石墨烯受到 1% 左右的拉伸应力时会产生约 300 meV 的带隙^[43], 因此可以通过施加应力对石

墨烯的带隙进行可控调节, 从而使其在电子器件方面得到更加广泛的应用.

5.3 石墨烯拉曼光谱的热效应

在石墨烯的拉曼光谱研究中, 激光通过光学显微镜的物镜聚焦到石墨烯表面, 会产生一定的热效应, 进而会对石墨烯的拉曼光谱产生影响. 因此, 通过测量不同激光功率下石墨烯拉曼 G 峰的位移, 利用其对温度的敏感性可以得知样品表面的局域温度变化, 从而计算其热导率^[96,97].

首先对机械剥离的悬空单层石墨烯的热导率进行计算. 当激光聚焦在样品表面时, 石墨烯上产生的热可以在石墨烯上横向传播, 即使只有很小一部分激光功率被石墨烯吸收, 也会由于局域温度的变化对其拉曼 G 峰产生影响. 通过截面 S 的热传导率可以表示为 $\partial Q / \partial t = -K \oint \nabla T \cdot dS$, 其中 Q 为时间 t 内转移的总热量, T 为绝对温度. 拉曼 G 峰的位移与温度成线性关系^[87], 热导率为 $K = (1/2\pi h)(\Delta p / \Delta T) = \chi_G (1/2\pi h)(\delta\omega / \delta P)^{-1}$, h 为单层石墨烯的厚度, Δp 为激光功率的变化, ΔT 为由于激光功率的变化而引起的局域温度的变化, $\delta\omega$ 为样品表面热功率变化 δP 引起的石墨烯 G 峰的位移. 以最低的激光功率下 G 峰位移为参考, 图 8a 给出了单层石墨烯 G 峰位移的变化值对样品表面总吸收功率的依赖关系. 根据图中数据计算出, 室温下悬空的单层石墨烯样品的热导率平均值集中在 $(4.84 \pm 0.44) \times 10^3 \sim (5.30 \pm 0.48) \times 10^3 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$, 石墨烯的这一热导率可以跟碳纳米管相比拟, 使得其有望作为热控材料应用在光电子学以及生物工程学领域中.

上面对热导率的计算过程是基于以下两个假设: (1) 激光诱发的热点远小于悬空的石墨烯尺寸; (2) 这一热点与石墨烯的宽度相比拟. 计算中忽略了从石墨烯到 SiO_2 基底上的热损失, 认为在刻痕两边 SiO_2 基底上的单层石墨烯的热导率与悬空部分相同. 但研究表明, SiO_2 基底上石墨烯的热导率明显小于悬空的石墨烯. 因此, Cai 等^[97]通过改进实验方法, 更准确地测量到 CVD 生长的大面积单层石墨烯在 SiO_2 基底上的热导率为 $(370 + 650 / -320) \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 悬空的石墨烯在 350 K 和 500 K 时的热导率分别为 $(2500 + 1100 / -1050)$ 和 $(1400 + 500 / -480) \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$.

5.4 单层石墨烯拉曼光谱的基底依赖性

由于石墨烯在 SiO_2/Si 基底上的光学可见性, 大多数对石墨烯拉曼光谱的研究都是在此基底上实现的. 然而, 不同的基底适用于不同的应用研究, 对石墨烯与基底之间的相互作用有一个清晰透彻的理解对于发展石墨烯的潜在应用和器件加工是至关重要的. 这里主要介绍单层石墨烯在不同基底上的拉曼光谱, 主要是基于以下两个原因: (1) 单洛伦兹峰型的 G'峰特征可以快速准确识别单层石墨烯; (2) 单层石墨烯对石墨烯与基底之间的

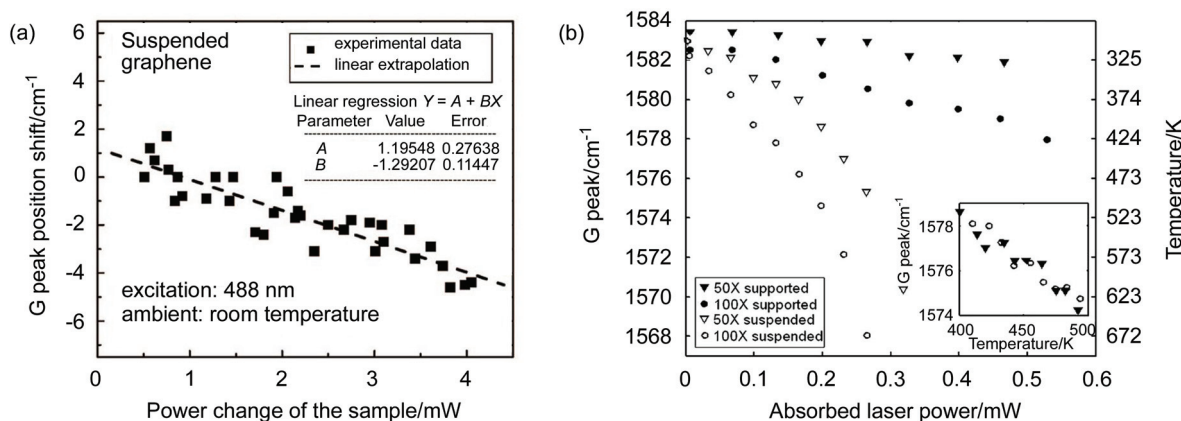


图 8 (a) 机械剥离的悬空的单层石墨烯的拉曼 G 峰峰位对样品上功率改变值的依赖性^[96]和(b)室温下, CVD 生长的单层石墨烯在 SiO₂ 基底上与悬空时的拉曼 G 峰位移和样品上所测量的温度随着激光功率的变化关系^[97]

Figure 8 (a) Shift in G peak spectral position vs power change of the sample^[96] and (b) the G peak shift (left axis) and temperature (right axis) measured on the supported graphene and at the center of the suspended graphene as a function of the absorbed laser power when the stage temperature is kept at room temperature^[97]

相互作用响应更加灵敏。

图 9 给出了不同基底上单层石墨烯的拉曼光谱, 其中包括: 透明基底(玻璃和石英)、柔性基底(聚二甲硅氧烷 PDMS)、导电材料(NiFe 和重掺杂硅基底)、SiC 和 SiO₂/Si 基底^[42]。表 1 总结了在这些基底上其特征拉曼 G 峰和 G' 峰的峰位和半峰宽。可以看出, 在 SiO₂/Si、石英、PDMS、Si、玻璃和 NiFe 基底上石墨烯的 G 峰峰位和半峰宽接近, 分别为(1581 ± 1)和(15.5 ± 1) cm⁻¹, 这一微小差异在电子、空穴掺杂而引起的波动范围之内, 说明机械剥离的石墨烯与基底的相互作用较弱, 不会影响其物理结构, G 峰产生于长波光学声子(TO 和 LO), 面外振动不会与面内振动相耦合。而 SiC 基底上外延生长的单层石墨烯(EMG)的 G 峰与 G' 峰的强度比明显不同于机械剥离的样品, 且分别向高波数位移约 11 和 34 cm⁻¹, 这是基底引起的应力效应所致, 在 EMG 与 SiC 基底之间存在一层具有蜂窝状晶格结构的碳原子, 以共价键形式与基底相结合, 改变了基底的晶格常数与电学特性,

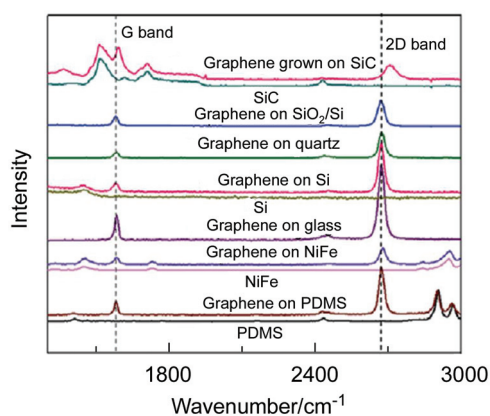


图 9 不同基底上单层石墨烯的拉曼光谱^[47]

Figure 9 Raman spectra of SLG on different substrates^[47]

正是石墨烯与这一碳层之间的晶格错配对 EMG 产生的压缩应力导致其拉曼 G 峰的位移。

表 1 同时也给出了单层石墨烯在不同晶面的蓝宝石和透明导电薄膜 ITO 基底上的拉曼特征信息。在蓝宝石(0001)晶面上单层石墨烯的 G 峰较其他晶面上有明显的蓝移, 这是由于石墨烯与不同晶面的蓝宝石基底界面处的水分子局域密度不同, 这一水层对石墨烯空穴掺杂引起其 G 峰蓝移程度的不同。与此相反, ITO 基底上单层石墨烯的 G 峰和 G' 峰有明显的红移, 说明 ITO 基底上单层石墨烯的晶格常数有所增加, 但是产生这一现象的原因目前尚不明确。

表 1 单层石墨烯在不同基底上的拉曼 G 峰和 G' 峰的峰位与半峰宽^[36,47,98]

Table 1 G band and G' band positions and their full width at half maximum (FWHM) for single layer graphene on different substrates^[36,47,98]

Substrate	G band		G' band	
	Position/cm ⁻¹	FWHM/cm ⁻¹	Position/cm ⁻¹	FWHM/cm ⁻¹
SiC	1591.5	31.3	2710.5	59.0
SiO ₂ /Si	1580.8	14.2	2676.2	31.8
Quartz	1581.9	15.6	2674.6	29.0
Si	1580	16	2672	28.3
PDMS	1581.6	15.6	2673.6	27
Glass	1582.5	16.8	2672.8	30.8
NiFe	1582.5	14.9	2678.6	31.4
GaAs	1580	15	—	—
Sapphire (0001)	1590.3	8.0	2678.4	28
Sapphire (11-20)	1586.4	10	2677.6	27
Sapphire (1-102)	1585.8	11	2677.1	29
ITO plate	1576	—	2665	—

6 石墨烯的和频与倍频拉曼特征及其结构依赖性

6.1 石墨烯的振动性质及其二阶拉曼特征

前面主要介绍了石墨烯的典型拉曼特征, 以及石墨烯本身的晶格结构和外界环境因素对其拉曼特征峰的影响, 并详细分析了其产生的原因. 我们不禁会问, 石墨烯除了以上所述的这些拉曼特征信号, 还会有别的特征峰的出现呢?

为了回答这一问题, 我们首先需要详细分析其振动性质. 单层石墨烯属于六角晶系, 其布拉维原胞中只有两个碳原子, 对应的空间群 D_{6h} . 对其晶格振动进行对称性分类, 得到 Γ 点的不可约表示^[99-102]为:

$$\Gamma^{\text{graphene}} = A_{2u} + B_{2g} + E_{1u} + E_{2g} \quad (10)$$

其简正振动模式对应的原子相对运动如图 10 所示.

对于光的散射, 需满足的选择定则为: $\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1 = \pm \mathbf{q}$. 由于入射光波矢(\mathbf{k}_1)与散射光波矢(\mathbf{k}_2)相对于布里源区的基矢 \mathbf{q} 很小, 因此参与光的一级拉曼散射的晶格振动模, 其波矢 $\mathbf{q} \approx 0$ (石墨烯中的布里源区中心 Γ 点附近). 在 Γ 点的不可约表示中, A_{2u} 和 E_{1u} 分别表示垂直和平行于石墨烯平面的平移运动, B_{2g} 为非光学活性的声子模, 是碳原子垂直于石墨烯平面的振动模, E_{2g} 为双简并的拉曼活性的光学振动模, 碳原子的运动方向平行于石墨烯平面. 单层石墨烯也只有 E_{2g} 是具有拉曼活性的, 即实验中所检测到的 G 峰.

对于 n 层的 AB 堆垛石墨烯, 当 n 为偶数时, 与双层石墨烯(D_{3d})有相同的对称性; 当 n 为奇数时, 与三层石墨烯(D_{3h})对称性相同. 它们对称性的主要区别在于偶数层的石墨烯没有水平镜像平面对称性, 而奇数层的石墨烯缺少反演对称操作^[103]. 少层石墨烯每个原胞中含有 $2n$ (n 为层数)个原子, 有 $6n$ 个振动模, 不可约表

示^[100,102]为:

$$\Gamma_{\text{even}}^{\text{vib}} = nA_{1g} + nA_{2u} + nE_u + nE_g \quad (11)$$

$$\Gamma_{\text{odd}}^{\text{vib}} = (n-1)A_1' + (n+1)A_2'' + (n+1)E' + (n-1)E'' \quad (12)$$

因此, 偶数层石墨烯含有 $2n$ 个拉曼活性模(nA_{1g} 和 nE_g)和 $2n-2$ 个红外活性模 $[(n-1)A_{2u} + (n-1)E_u]$, 奇数层石墨烯有 $3n-2$ 个拉曼活性模 $[(n-1)A_1' + (n-1)E' + nE'']$ 和 $2n$ 个红外活性模($nA_2'' + nE''$).

三维块体石墨属于 D_{6h}^4 ($P6_3/mmc$) 空间群, 每个原胞中包含四个碳原子^[99,100,102,105,106]. 其布里源区中心 Γ 点的不可约表示为

$$\Gamma^{\text{graphite}} = 2A_{2u} + 2B_{2g} + 2E_{1u} + 2E_{2g} \quad (13)$$

其简正振动模式对应的原子相对运动如图 10 所示. 石墨布里源区中心 Γ 点对应的振动模式可由单层石墨烯的振动模式同相位或反相位组合而成, 因此块体石墨 Γ 点对应的简正振动模式包含两个双简并的拉曼活性振动模(位于 42 cm^{-1} 的 E_{2g} 和位于 1582 cm^{-1} 的 E_{2g2}), 一个双简并的红外活性振动模(位于 1588 cm^{-1} 的 E_{1u}), 一个非简并的红外活性振动模(位于 868 cm^{-1} 的 A_{2u}), 和两个双简并的非光学活性模(位于 127 cm^{-1} 的 B_{2g1} 和位于 870 cm^{-1} 的 B_{2g2}), 其中 E_{2g1} , E_{2g2} 和 E_{1u} 为面内光学声子模, A_{2u} , B_{2g1} 和 B_{2g2} 为面外光学声子模. 单层石墨烯和块体石墨的一阶振动模列于表 2 中.

石墨烯的 G' 峰是一种双共振散射过程, 通过分析其峰型、峰强和半峰宽, 可以快速识别单层、双层和扭转石墨烯. 对于少层石墨烯, 除了其典型的拉曼特征, 还会有一些基于双共振拉曼散射过程的二阶振动的出现, 在这些拉曼散射过程中, 涉及到两个声子的色散过程, 在拉曼光谱中表现为和频与倍频拉曼信号.

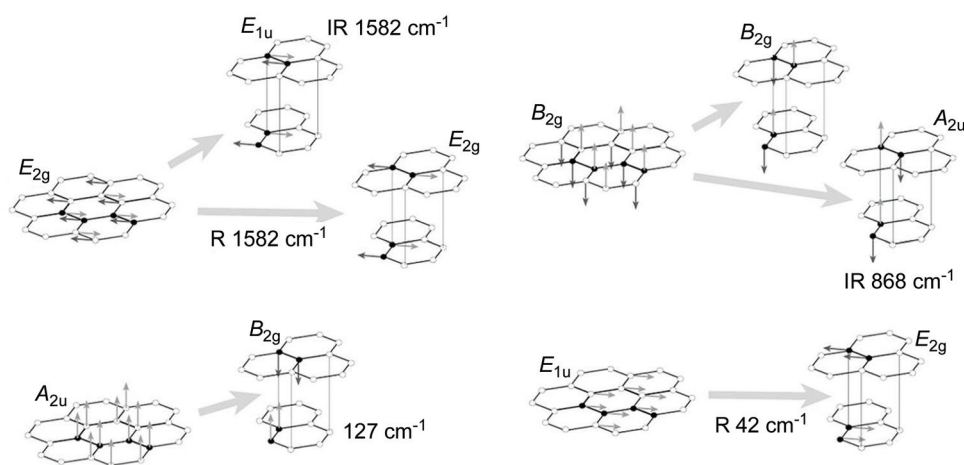


图 10 石墨烯和块体石墨的声子模^[104]
Figure 10 Phonon modes for graphene and 3D graphite^[104]

表2 单层石墨烯和石墨的一阶振动谱^[99]Table 2 First-order spectrum vibrational modes in graphene and graphite^[99]

Graphene	E_{2g} Raman $\approx 1587 \text{ cm}^{-1}$ in plane		B_{2g} silent $\approx 870 \text{ cm}^{-1}$ out of plane	E_{1u} acoustic (T_x, T_y)			A_{2u} acoustic (T_z)	
Graphite	E_{1u} IR $\approx 1587 \text{ cm}^{-1}$	E_{2g2} Raman $\approx 1582 \text{ cm}^{-1}$ G-band	B_{2g2} silent $\approx 870 \text{ cm}^{-1}$	E_{2u} IR $\approx 868 \text{ cm}^{-1}$	E_{2g1} Raman $\approx 42 \text{ cm}^{-1}$	E_{1u} acoustic (T_x, T_y)	B_{2g1} silent $\approx 127 \text{ cm}^{-1}$	A_{2u} Acoustic (T_z)

石墨烯的和频与倍频拉曼信号涉及到以下声子模: 面内横向光学声子模 $i\text{TO}$ 、面内横向声学声子模 $i\text{TA}$ 、纵向光学声子模 LO 、纵向声学声子模 LA 、面外横向光学声子模 $o\text{TO}$ 、面外声学 ZA 和层间呼吸 ZO' 声子模。 ZA 和 ZO' 均为面外振动模, 同一层石墨烯中的两个碳原子同向运动, ZA 为相邻的两层石墨烯中的碳原子同向运动, 而 ZO' 则为反向运动^[107]。

石墨烯的和频与倍频拉曼信号可以分为以下几类: (1) 层间呼吸振动模的倍频信号^[108] $2\text{ZO}'$; (2) 位于 $1600 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ 频率范围内产生于谷内共振散射过程的和频与倍频信号^[48,50], 包含 LOZA 、 LOZO' 和 $2o\text{TO}$ (M 峰); (3) 位于 $1800 \sim 2300 \text{ cm}^{-1}$ 频率范围内的和频信号^[24,48,49], 有 $i\text{TOLA}$ 、 LOLA 、 $i\text{TALO}-$ 、 $i\text{TALO}+$ 和 $i\text{TOTA}$ 。其中前两类由于涉及到石墨烯的层间振动而不会出现在单层石墨烯中, 只有第三类和频拉曼信号可以在单层石墨烯上检测到。根据双共振拉曼散射原理, 这些和频与倍频信号均具有能量色散效应(图 11c, 11f 所示), 即在不同的激光能量作用下, 其峰位会发生位移。层间呼吸振动模 ZO' 及其倍频拉曼在下一部分中详细介绍, 此处不再赘述。表 3 给出了 532 nm 激光激发下石墨烯的二阶和频与倍频拉曼信号的归属、峰位、涉及到的声子、能量色散系数。

6.2 石墨烯和频与倍频拉曼信号的层数依赖性

单双层石墨烯由于其能带结构的不同导致其拉曼 G' 峰的显著差异。同样地, 当石墨烯层数增加时, 其和频与倍频信号的峰型、峰位和半峰宽也在发生变化。

面外声学 ZA 和光学 $o\text{TO}$ 模在单层石墨烯中是非拉曼活性的, 单层石墨烯不存在层间呼吸振动模 ZO' , 因此 LOZA 、 LOZO' 和 M 峰不会出现在单层石墨烯的拉曼谱图中^[50]。一般对石墨烯拉曼光谱的研究是基于 SiO_2 基底上的石墨烯样品进行研究的, 而这一基底的存在会明显地抑制 LOZA 和频信号, 此处不做详细介绍。2~6 层 AB 堆垛的石墨烯在 $1640 \sim 1810 \text{ cm}^{-1}$ 频率范围内的拉曼光谱示于图 11a 中, 可以看出, LOZO' 和频信号均由多个拉曼子峰组成, 每一个子峰均随层数的增加向高波数位移(如图 11b)。由于石墨烯的电子能带结构的变化会影响双共振散射中的拉曼选律, 同时少层石墨烯的层数会直接影响材料的层间呼吸模 ZO' , 从而改变和频 LOZO' 的峰型和峰位, 因此, 该和频信号对石墨烯的层数具有较高的依赖性。在少层石墨烯中, 倍频信号 M 峰表现为两个洛伦兹峰 $\text{M}+$ 和 $\text{M}-$ (如图 11d 所示), 双层石墨烯的 $\text{M}-$ 峰相对于少层石墨烯向低波数位移约 20

cm^{-1} 。与 G' 峰类似, 当石墨烯层数增加时, M 峰也会随着其电子能带结构的变化而变化, 峰位向高波数位移^[48]。

类似地, 其余的和频拉曼信号也随石墨烯层数的增加而发生位移, 遵循以下关系^[49](图 11e): $\omega(n) = \omega(\infty) + \beta/n$, n 为石墨烯的层数, β 为一常数。这一层数依赖性是由石墨烯层间堆垛引起的范德瓦尔斯相互作用的改变而产生的, 进一步说明了这些和频信号对石墨烯电子能带结构的高响应度。另外, 少层石墨烯的和频与倍频拉曼信号强度对其层数也具有一定的依赖性。

6.3 堆垛效应对石墨烯和频与倍频拉曼特征的影响

通常机械剥离的三层石墨烯有约 15% 的 ABC 堆垛区域, ZO' 为层间呼吸振动模, 易受层间耦合强度的影响, 使得 ABA 和 ABC 堆垛的石墨烯的和频拉曼信号 LOZO' 有所不同。如图 11a 所示, LOZO' 和频信号同样由多个洛伦兹峰组成, AB 和 ABC 堆垛的石墨烯的拉曼光谱明显不同。对于 AB 堆垛的石墨烯, 高频子峰明显较强, 子峰数量随层数增加而增加, 峰位向主峰方向位移, 而 ABC 堆垛的石墨烯, 和频信号由更多的子峰组成, 且子峰的半峰宽和峰位也不同于 AB 堆垛的石墨烯。堆垛效应对 LOZO' 和频拉曼信号的依赖性由石墨烯层间耦合的变化引起^[50,51]。

扭转的双层石墨烯保持了单层石墨烯线性的电子能带结构, 其 G' 峰仍然表现为完美的单洛伦兹峰型。 M 峰为 $o\text{TO}$ 声子的倍频拉曼信号, 是石墨烯层间较强的耦合作用所引起的, 扭转石墨烯的层间耦合较弱, AB 堆垛方式的破坏导致 $o\text{TO}$ 声子模成为了非拉曼活性的振动模, 使得 M 峰在扭转石墨烯中受到抑制而无法检测到, 因此, M 峰的出现与否可以用来判断双层石墨烯的堆垛方式^[48]。石墨烯第一布里渊区 K 点附近的 $o\text{TO}$ 和 LO 声子的和频 $i\text{TALO}+$ 作为 $i\text{TALO}-$ 的肩峰位于 1880 cm^{-1} 附近, 这一新的和频信号不会出现在扭转的双层石墨烯的拉曼光谱中, 也可以作为石墨烯堆垛方式的判断依据。

研究表明, 扭转的双层石墨烯的拉曼光谱中位于 $1650 \sim 2300 \text{ cm}^{-1}$ 频率范围内的和频信号相对于 AB 堆垛的双层石墨烯向高波数位移, 具有更大的积分强度, 这是由于扭转石墨烯受到更大的压缩应力所致^[49]。另外, 扭转的双层石墨烯的 $i\text{TALO}-$ 与 $i\text{TALO}+$ 信号的强度比 BLG 小, 说明 $i\text{TALO}+$ 和频信号对于石墨烯层间相互作用的响应更加灵敏。

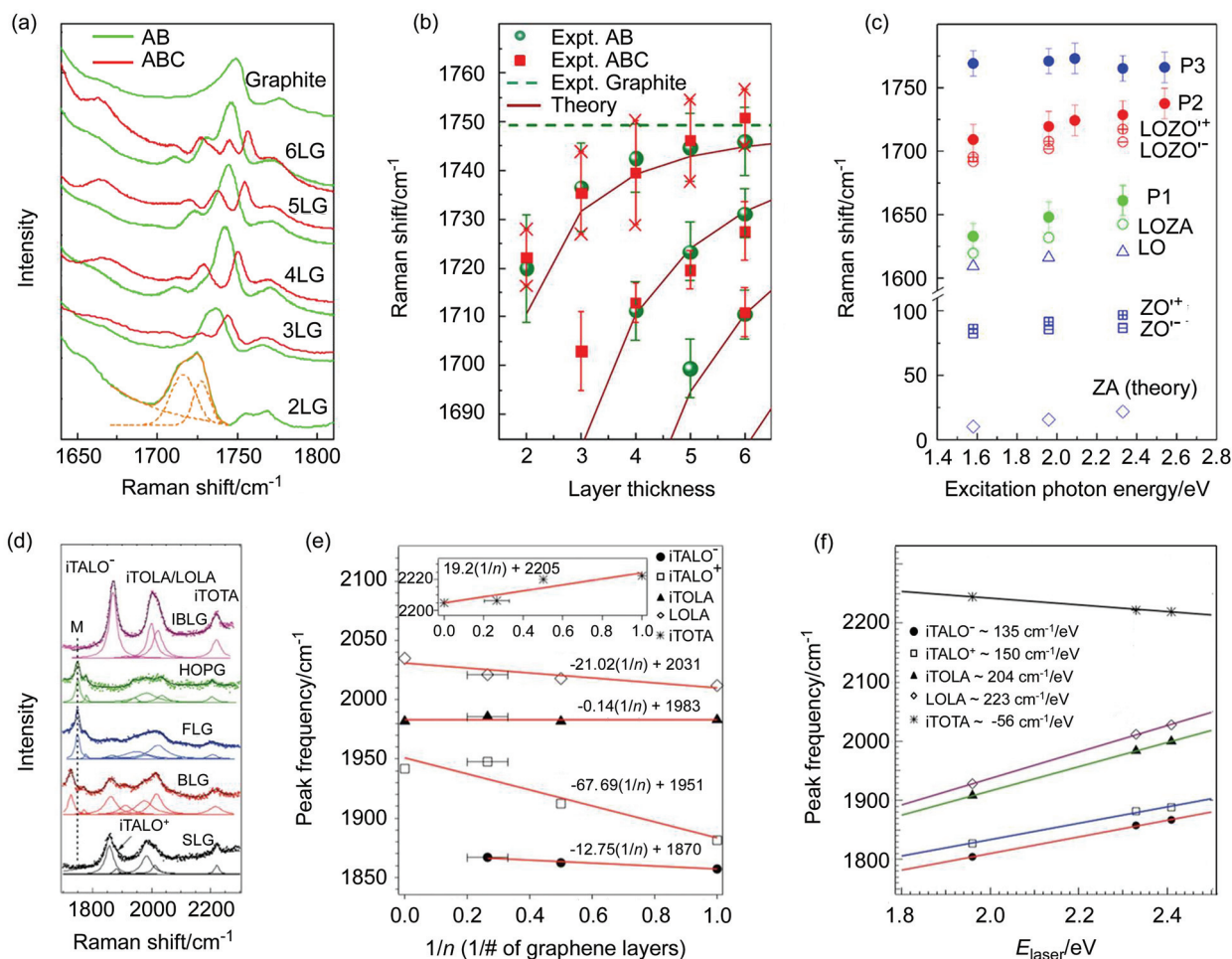


图 11 AB 和 ABC 堆垛的少层石墨烯在 $1640\sim 1810\text{ cm}^{-1}$ 频率范围内的(a)拉曼光谱及(b)其峰位随层数的变化关系^[50]、(c)双层石墨烯的和频与倍频信号的色散关系^[50]、(d)不同石墨烯样品在 $1650\sim 2300\text{ cm}^{-1}$ 频率范围内的拉曼光谱^[49]和不同拉曼信号位移随(e)层数与(f)激光能量的变化关系^[49]。

Figure 11 (a) Raman spectra in the range of 1640 to 1810 cm^{-1} for AB and ABC stacked FLG, and (b) the energy of the subpeaks in the LOZO' band as a function of layer thickness^[50], (c) the frequency of different Raman peaks as a function of E_{exc} in BLG^[50], (d) Raman spectra between 1650 and 2300 cm^{-1} from different graphene samples^[49] and the peak frequencies of different Raman modes as designed in (d) vs (e) $1/n$, and (f) laser energy in SLG^[49]

表 3 532 nm 激光作用下石墨烯的和频与倍频拉曼信号的峰位及能量色散^[48-50,107,108]

Table 3 Peak frequencies and energy dispersions for the combination and overtone Raman modes in graphene under 532 nm laser excitation^[48-50,107,108].

Peak frequency/ cm^{-1}	Mode	Phonons	Dispersion/ $(\text{cm}^{-1}/\text{eV})$
1655^a	LOZA	LO+ZA	38
1730^a	LOZO'	LO+ZO'	29
1750^a	M	2oTO	-10
1860^b	iTALO-	iTA+LO	135
1880^b	iTALO+	oTO+LO	150
1970^b	iTOLA	iTO+LA	204
2030^b	LOLA	LO+LA	223
2220^b	iTOTA	iTO+iTA	-56

^a The peaks position were taken from graphite. ^b The peaks position were taken from SLG.

7 石墨烯的低频拉曼特征及其结构依赖性

块体石墨在低波数范围有一个拉曼活性的剪切模(位于 42 cm^{-1} 的 E_{2g})和一个非光学活性的呼吸模(位于 127 cm^{-1} 的 B_{2g}), 在偶数层石墨烯中将表现为 E_g 和 A_{1g} ,

而在奇数层石墨烯中表现为 E' 和 A''_2 . 然而, 这些低波数的拉曼振动在实验中却很难检测到, 主要是基于以下两个原因^[109]: (1) 这些拉曼振动的能量较低, 超出了一般拉曼光谱仪的检测极限; (2) 一般对石墨烯拉曼光谱的

研究都是基于 SiO₂/Si 基底上的石墨烯样品, 入射光可以激发掺杂 Si 基底的载流子, 会产生一个很强的背景, 而这一频率范围内的拉曼振动峰强度比 G 峰弱两个数量级左右, 使得在拉曼测量中很难检测到少层石墨烯的低波数信号. 在下面的介绍中, 剪切模和呼吸模分别表示为 C 峰和 ZO'(或者 LBM)模.

Tan 等^[109]通过对仪器的改进, 利用交叉偏振的方法抑制了 Si 基底的背景, 成功检测到了少层石墨烯的剪切振动模, 并利用斯托克斯和反斯托克斯线相结合的方法校正其峰位, 发现这一振动模的峰位与石墨烯的层数息息相关, 双层石墨烯的剪切模位于 31 cm⁻¹, 11 层石墨烯位于 42.7 cm⁻¹, 而块体石墨则位于 43.5 cm⁻¹. 图 12a 给出了不同层数石墨烯的剪切拉曼谱图, AB 堆垛的石墨烯样品的 C 峰与层数具有如下关系:

$$Pos(C)_N = \frac{1}{\sqrt{2\pi c}} \sqrt{\frac{\alpha}{\mu}} \sqrt{1 + \cos\left(\frac{\pi}{N}\right)} \quad (14)$$

上式中, $\mu = 7.6 \times 10^{-27} \text{ kg} \cdot \text{\AA}^{-2}$ 为单位面积中单层石墨烯的质量, c 为光速, N 为石墨烯的层数, $\alpha = 12.8 \times 10^{18} \text{ N} \cdot \text{m}^{-3}$ 为单位面积的层间耦合力常数. 从图 12b 中可以看

出, G 峰峰位几乎不随层数而发生变化, 而 C 峰峰位却随着层数的增加而增加. 从上一部分介绍中可知, 对于 N 层石墨烯, 有 $N-1$ 个剪切振动模, 实验中所检测到的 C 峰即为最高频率的拉曼活性的剪切振动模.

低能层间振动模与石墨烯层数密切相关, 层间振动包括剪切模和呼吸模(LBMs). 目前对于层间呼吸振动模的测量主要是通过其倍频或与其他声子模的和频而实现的. 尽管很多工作从理论计算方面对其进行了细致的研究, 但实验测量方面的研究却少之又少, Lui 等^[50]通过其与面内纵向光学声子模 LO 的和频研究了层间呼吸模对石墨烯层数、激发光能量以及堆垛方式的依赖性, 并结合理论计算做了较为详细的解释. 近期的工作^[108]通过其倍频信号研究了这一层间呼吸振动模, 在 145~220 cm⁻¹ 频率范围内, 双层石墨烯的 2ZO'呼吸模表现为位于 180 cm⁻¹ 左右的双峰特征, 随着激光能量的增加, 其峰位向高波数位移, 且其组成部分更加分裂, 其倍频模产生于谷内双共振过程.

2 到 20 层石墨烯和块体石墨的倍频 2ZO'拉曼光谱示于图 12c 中, 对于不同层数的石墨烯, 其拉曼峰位与线型均有所不同, 随着层数的增加, 2ZO'曼峰的数量也

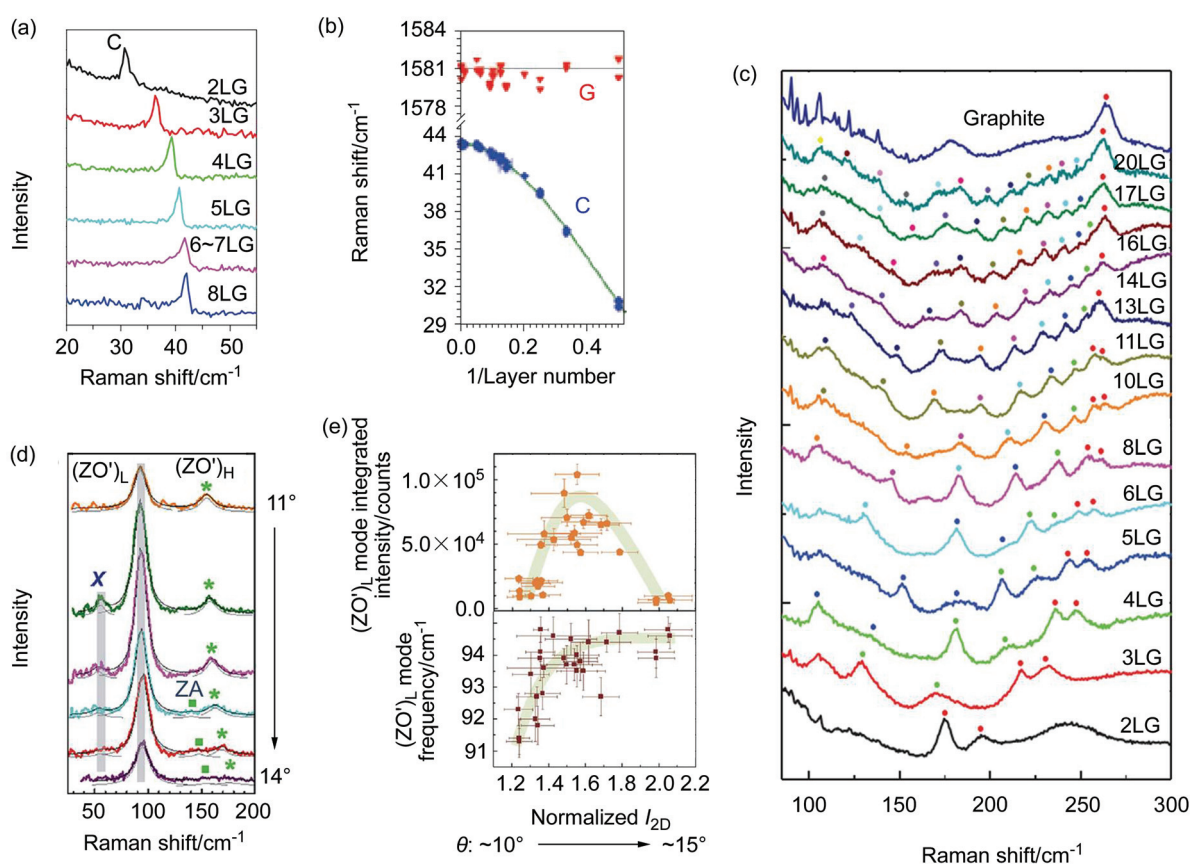


图 12 (a) C 峰和 G 峰拉曼光谱以及(b)其峰位对层数的依赖性^[27,109]、(c) 2 到 20 层石墨烯及石墨的 2ZO'拉曼光谱^[108]、(d)不同扭转角的双层石墨烯的 ZO'拉曼光谱^[110]和(e) ZO'强度和峰位对扭转角度的依赖关系^[110]

Figure 12 Raman spectra (a) and fits of the C and G peaks (b) as a function of number of layers^[27,109], (c) the 2ZO'-mode Raman spectra for FLG with $N = 2$ to 20 and for the bulk graphite^[108], (d) ZO' Raman modes for bilayer graphene with different twisting angles^[110] and (e) integrated intensity and frequency of the ZO' mode as a function of twist angle^[110]

在增加, 其光谱的线型也在逐渐的接近于块体石墨. 因此, 呼吸振动的倍频信号 $2ZO'$ 被用来准确表征石墨烯的层数. 对于 N 层石墨烯, 第 n 个层间呼吸模的峰位可以表示如下:

$$\omega_N(n) = \omega_0 \sin[(N-n)\pi/2N] \quad (15)$$

ω_0 为石墨的光学声子模的频率, 即 $\omega_0/\sqrt{2}$ 即为相应的双层石墨烯的 LBM 频率. 这一倍频模的研究对于认识石墨烯层间相互作用具有重要的作用.

尽管目前的研究尚没有直接观察到层间呼吸振动模的信号, 但是对于扭转的双层石墨烯, 由于其层间堆垛方式的变化引起的能带结构变化, 使得 ZO' 信号强度极大地增强而在实验中得以检测. 扭转角度在 $11^\circ \sim 14^\circ$ 范围内的双层石墨烯的 ZO' 拉曼信号示于图 14d 中, 从图中可以看出, 在这一角度范围内, 出现了位于 94 cm^{-1} 左右的 ZO' 振动模, 其强度和峰位会随着扭转角度而发生变化(图 12e), 其强度随角度的变化关系与 G 峰类似, 可以通过双共振理论来解释. 当两层石墨烯之间发生扭转时, 其低能电子能带结构可以表示为两个狄拉克锥的叠加, 只有当其扭转角度接近于临界值时, 这一层间呼吸模才能被检测到, 其共振增强机理与 G 峰类似, 其强度和峰位对扭转角的依赖性可以用来表征其两个狄拉克锥的重叠程度^[110].

8 总结和展望

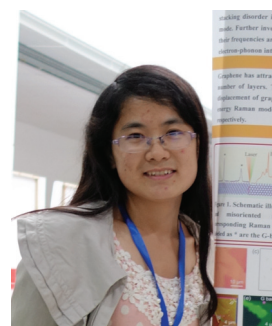
全面地介绍了石墨烯的一些基本拉曼特征及其物理过程. 通过对其拉曼光谱的测量, 可以快速准确地确定石墨烯的层数, 随着石墨烯层数的增加, 其电子能带结构发生裂分, 导致其拉曼 G' 峰由单层的单洛伦兹峰型变成少层石墨烯的多个洛伦兹峰的叠加, 其 G 峰强度在一定范围内线性增加. 边缘和缺陷态的存在会导致其拉曼 D 峰的出现, 利用其 D 峰与 G 峰的强度比可以定量研究石墨烯中的缺陷密度, 根据石墨烯的晶格结构和双共振拉曼散射过程的跃迁选律, 扶手椅型的边缘结构由于其满足双共振过程而表现出较强的 D 峰, 而这一共振过程在锯齿型边缘则会被禁阻, 从而利用石墨烯边缘的 D 峰强度即可以判断其边缘手性结构. 对于机械剥离的石墨烯通常会有约 15% 的样品具有 ABC 的层间堆垛方式, 与 ABA 堆垛的石墨烯相比, 这一堆垛方式的拉曼 G 峰向低波数位移, 半峰宽较小, G' 峰变宽. 而当双层石墨烯发生层间扭转之后, 其能带结构则保持了单层石墨烯线性的色散关系, 使其拉曼光谱表现出单层石墨烯的特征, 当激发光能量与这一石墨烯样品的导带与价带的范霍夫奇点之间的能量差发生共振时, 其 G 峰会极大地增强, 扭转石墨烯 G' 峰的峰位、峰强和半峰宽也会随着扭转角度发生着规律性的变化. 另外, 外界环境的变化也会对石墨烯的拉曼光谱产生影响, 例如温度、应力以及石墨烯所处的基底等等.

石墨烯除了其典型的拉曼特征以外, 还有一些产生

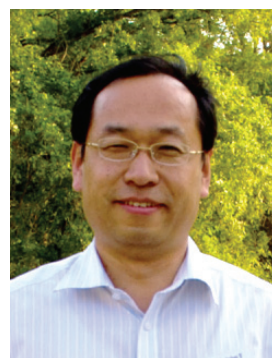
于双共振拉曼散射过程的二阶和频与倍频拉曼特征, 这些拉曼特征对石墨烯的层数和堆垛方式响应灵敏, 更进一步地反映了石墨烯中的声子色散、电子-声子相互作用以及电子能带结构, 通过对其进行分析理解, 可以更加深入的认识石墨烯拉曼特征的物理过程. 最后, 对目前为止不易检测到的石墨烯的低频拉曼特征进行了讨论与分析, 总结了其峰位随层数的变化规律, 使得石墨烯拉曼光谱的研究向前迈进了一大步.

石墨烯拉曼光谱的研究还有很长的路要走, 在这条道路上还会遇到许多科学与技术上的问题, 相信随着广大科研工作者的进一步深入地研究与分析, 这些难题将会逐个被解决, 人们对石墨烯的认识将会更加的全面与深入.

作者简介



吴娟霞, 1987 年出生, 在读博士生. 2010 年毕业于兰州大学物理科学与技术学院, 获得理学学士学位. 2010 年进入北京大学前沿交叉学科研究院纳米科学与技术研究中心攻读五年制博士学位, 导师为张锦教授. 主要研究二维原子晶体的拉曼光谱.



张锦, 北京大学教授、长江学者特聘教授, 2007 年国家杰出青年基金获得者, 1997 年获兰州大学博士学位, 之后在英国利兹大学从事博士后研究工作, 2000 年 5 月到北京大学工作. 主要从事碳纳米材料的控制合成、应用及其拉曼光谱学研究, 已发表 SCI 收录论文 150 余篇. 荣获 2001 年度中国化学会青年化学奖、第九届霍英东青年教师优选项目资助(2003 年)、2005 年度教育部“新世纪优秀人才资助计划”、2007 年教育部自然科学奖一等奖(第二完成人)、2008 年国家自然科学奖二等奖(第二完成人)和 2011 年全国百篇优秀博士学位论文指导

教师。现担任《化学学报》和《光散射学报》编委以及 Carbon 杂志的 Editor。

References

- [1] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, *306*, 666.
- [2] Ling, X.; Xie, L. M.; Fang, Y.; Xu, H.; Zhang, H. L.; Kong, J.; Dresselhaus, M. S.; Zhang, J.; Liu, Z. F. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 553.
- [3] Morell, E. S.; Correa, J. D.; Vargas, P.; Pacheco, M.; Barticevic, Z. *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 121407.
- [4] Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183.
- [5] Mermint, N. D. *Phys. Rev.* **1968**, *176*, 250.
- [6] Ni, Z. H.; Wang, Y. Y.; Yu, T.; Shen, Z. X. *Nano Res.* **2008**, *1*, 273.
- [7] Zhang, C. H.; Fu, L.; Zhang, Y. F.; Liu, Z. F. *Acta Chim. Sinica* **2013**, *71*, 308. (张朝华, 付磊, 张艳峰, 刘忠范, 化学学报, **2013**, *71*, 308.)
- [8] Ling, X.; Zhang, J. *Acta Phys-Chim. Sin.* **2012**, *28*, 2355. (凌曦, 张锦, 物理化学学报, **2012**, *28*, 2355.)
- [9] Du, X.; Skachko, I.; Barker, A.; Andrei, E. Y. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 491.
- [10] Bolotin, K. I.; Sikes, K. J.; Jiang, Z.; Klima, M.; Fudenberg, G.; Hone, J.; Kim, P.; Stormer, H. L. *Solid State Commun.* **2008**, *146*, 351.
- [11] Avouris, P.; Chen, Z. H.; Perebeinos, V. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 605.
- [12] Yan, J.; Zhang, Y. B.; Kim, P.; Pinczuk, A. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 166802.
- [13] Lee, C.; Wei, X. D.; Kysar, J. W.; Hone, J. *Science* **2008**, *321*, 385.
- [14] Dai, J.; Lang, M. D. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1237. (戴静, 郎美东, 化学学报, **2012**, *70*, 1237.)
- [15] Xu, H.; Wu, J. X.; Chen, Y. B.; Zhang, H. L.; Zhang, J. *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 2446.
- [16] Gilje, S.; Han, S.; Wang, M.; Wang, K. L.; Kaner, R. B. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3394.
- [17] Standley, B.; Bao, W. Z.; Zhang, H.; Bruck, J.; Lau, C. N.; Bockrath, M. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3345.
- [18] Sun, D.; Aivazian, G.; Jones, A. M.; Ross, J. S.; Yao, W.; Cobden, D.; Xu, X. D. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 114.
- [19] Song, J. C. W.; Rudner, M. S.; Marcus, C. M.; Levitov, L. S. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4688.
- [20] Liu, Y.; Cheng, R.; Liao, L.; Zhou, H. L.; Bai, J. W.; Liu, G.; Liu, L. X.; Huang, Y.; Duan, X. F. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 579.
- [21] Gabor, N. M.; Song, J. C. W.; Ma, Q.; Nair, N. L.; Taychatanapat, T.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Levitov, L. S.; Jarillo-Herrero, P. *Science* **2011**, *334*, 648.
- [22] Fang, N.; Liu, F.; Liu, X. R.; Liao, R. X.; Miao, L.; Jiang, J. J. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 2197. (方楠, 刘凤, 刘小瑞, 廖瑞娴, 缪灵, 江建军, 化学学报, **2012**, *70*, 2197.)
- [23] Ferrari, A. C. *Solid State Commun.* **2007**, *143*, 47.
- [24] Mafra, D. L.; Kong, J.; Saito, R.; Dresselhaus, M. S.; Araujo, P. T. *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 195434.
- [25] Kuzmany, H.; Pfeiffer, R.; Hulman, M.; Kramberger, C. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **2004**, *362*, 2375.
- [26] Costa, S.; Borowiak-Palen, E.; Kruszynska, M.; Bachmatiuk, A.; Kalenczuk, R. J. *Mater. Sci-Poland* **2008**, *26*, 433.
- [27] Ferrari, A. C.; Basko, D. M. *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 235.
- [28] Ling, X.; Zhang, J. J. *Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 2835.
- [29] Gupta, A.; Chen, G.; Joshi, P.; Tadigadapa, S.; Eklund, P. C. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2667.
- [30] Malard, L. M.; Pimenta, M. A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Phys. Rep.* **2009**, *473*, 51.
- [31] Park, J. S.; Reina, A.; Saito, R.; Kong, J.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Carbon* **2009**, *47*, 1303.
- [32] 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. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 187401.
- [33] Graf, D.; Molitor, F.; Ensslin, K.; Stampfer, C.; Jungen, A.; Hierold, C.; Wirtz, L. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 238.
- [34] Voggu, R.; Das, B.; Rout, C. S.; Rao, C. N. R. *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, *20*, 472204.
- [35] Lee, J.; Novoselov, K. S.; Shin, H. S. *ACS Nano* **2011**, *5*, 608.
- [36] Das, A.; Chakraborty, B.; Sood, A. K. *B. Mater. Sci.* **2008**, *31*, 579.
- [37] Ni, Z. H.; Liu, L.; Wang, Y. Y.; Zheng, Z.; Li, L. J.; Yu, T.; Shen, Z. X. *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 125404.
- [38] Havener, R. W.; Zhuang, H. L.; Brown, L.; Hennig, R. G.; Park, J. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3162.
- [39] Podila, R.; Rao, R.; Tsuchikawa, R.; Ishigami, M.; Rao, A. M. *ACS Nano* **2012**, *6*, 5784.
- [40] Kalbac, M.; Frank, O.; Kong, J.; Sanchez-Yamagishi, J.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Jarillo-Herrero, P.; Dresselhaus, M. S. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 796.
- [41] Poncharal, P.; Ayari, A.; Michel, T.; Sauvajol, J. L. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 195417.
- [42] Calizo, I.; Balandin, A. A.; Bao, W.; Miao, F.; Lau, C. N. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2645.
- [43] Ni, Z. H.; Yu, T.; Lu, Y. H.; Wang, Y. Y.; Feng, Y. P.; Shen, Z. X. *ACS Nano* **2008**, *2*, 2301.
- [44] Huang, M. Y.; Yan, H. G.; Heinz, T. F.; Hone, J. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4074.
- [45] del Corro, E.; Taravillo, M.; Baonza, V. G. *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 033407.
- [46] Yoon, D.; Son, Y. W.; Cheong, H. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 155502.
- [47] Wang, Y. Y.; Ni, Z. H.; Yu, T.; Shen, Z. X.; Wang, H. M.; Wu, Y. H.; Chen, W.; Wee, A. T. S. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 10637.
- [48] Cong, C. X.; Yu, T.; Saito, R.; Dresselhaus, G. F.; Dresselhaus, M. S. *ACS Nano* **2011**, *5*, 1600.
- [49] Rao, R.; Podila, R.; Tsuchikawa, R.; Katoch, J.; Tishler, D.; Rao, A. M.; Ishigami, M. *ACS Nano* **2011**, *5*, 1594.
- [50] Lui, C. H.; Malard, L. M.; Kim, S.; Lantz, G.; Laverge, F. E.; Saito, R.; Heinz, T. F. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5539.
- [51] Cong, C. X.; Yu, T.; Sato, K.; Shang, J. Z.; Saito, R.; Dresselhaus, G. F.; Dresselhaus, M. S. *ACS Nano* **2011**, *5*, 8760.
- [52] Thomsen, C.; Reich, S. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 5214.
- [53] Wang, Y. Y.; Ni, Z. H.; Shen, Z. X.; Wang, H. M.; Wu, Y. H. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 043121.
- [54] Yoon, D.; Moon, H.; Son, Y. W.; Choi, J. S.; Park, B. H.; Cha, Y. H.; Kim, Y. D.; Cheong, H. *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 125422.
- [55] Ni, Z. H.; Wang, H. M.; Kasim, J.; Fan, H. M.; Yu, T.; Wu, Y. H.; Feng, Y. P.; Shen, Z. X. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2758.
- [56] Roddaro, S.; Pingue, P.; Piazza, V.; Pellegrini, V.; Beltram, F. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2707.
- [57] Casiraghi, C.; Hartschuh, A.; Lidorikis, E.; Qian, H.; Harutyunyan, H.; Gokus, T.; Novoselov, K. S.; Ferrari, A. C. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2711.
- [58] Wang, H.; Zhou, Y.; Wu, D.; Liao, L.; Zhao, S. L.; Peng, H. L.; Liu, Z. F. *Small* **2013**, *9*, 1316.
- [59] Wei, D. C.; Liu, Y. Q.; Wang, Y.; Zhang, H. L.; Huang, L. P.; Yu, G. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1752.
- [60] Burgess, J. S.; Matis, B. R.; Robinson, J. T.; Bulat, F. A.; Perkins, F. K.; Houston, B. H.; Baldwin, J. W. *Carbon* **2011**, *49*, 4420.
- [61] Grassi, R.; Low, T.; Lundstrom, M. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4574.
- [62] Balog, R.; Jorgensen, B.; Nilsson, L.; Andersen, M.; Rienks, E.; Bianchi, M.; Fanetti, M.; Laegsgaard, E.; Baraldi, A.; Lizzit, S.; Slijivancanin, Z.; Besenbacher, F.; Hammer, B.; Pedersen, T. G.; Hofmann, P.; Hornekaer, L. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 315.
- [63] Li, B.; Zhou, L.; Wu, D.; Peng, H. L.; Yan, K.; Zhou, Y.; Liu, Z. F. *ACS Nano* **2011**, *5*, 5957.
- [64] Liao, L.; Song, Z. H.; Zhou, Y.; Wang, H.; Xie, Q.; Peng, H. L.; Liu, Z. F. *Small* **2013**, *9*, 1348.
- [65] Ma, W. S.; Zhou, J. W.; Lin, X. D. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 1463. (马文石, 周俊文, 林晓丹, 化学学报, **2011**, *69*, 1463.)
- [66] Lai, C. W.; Sun, Y.; Yang, H.; Zhang, X. Q.; Lin, B. P. *Acta Chim. Sinica* **2013**, *71*, 1201. (来常伟, 孙莹, 杨洪, 张雪勤, 林保平, 化学学报, **2013**, *71*, 1201.)
- [67] Eckmann, A.; Felten, A.; Mishchenko, A.; Britnell, L.; Krupke, R.; Novoselov, K. S.; Casiraghi, C. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3925.
- [68] Casiraghi, C.; Hartschuh, A.; Qian, H.; Piscanec, S.; Georgi, C.; Fasoli, A.; Novoselov, K. S.; Basko, D. M.; Ferrari, A. C. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1433.
- [69] Krauss, B.; Nemes-Incze, P.; Skakalova, V.; Biro, L. P.; von Klitzing, K.; Smet, J. H. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4544.
- [70] You, Y. M.; Ni, Z. H.; Yu, T.; Shen, Z. X. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 163112.
- [71] Cancado, L. G.; Pimenta, M. A.; Neves, B. R. A.; Dantas, M. S. S.; Jorio, A. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 247401.
- [72] 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. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3190.

- [73] Lui, C. H.; Li, Z. Q.; Chen, Z. Y.; Klimov, P. V.; Brus, L. E.; Heinz, T. F. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 164.
- [74] Craciun, M. F.; Russo, S.; Yamamoto, M.; Oosting, J. B.; Morpurgo, A. F.; Tarucha, S. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 383.
- [75] Lui, C. H.; Li, Z. Q.; Mak, K. F.; Cappelluti, E.; Heinz, T. F. *Nat. Phys.* **2011**, *7*, 944.
- [76] Zhang, W. J.; Yan, J. X.; Chen, C. H.; Lei, L.; Kuo, J. L.; Shen, Z. X.; Li, L. *J. Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2074.
- [77] dos Santos, J. M. B. L.; Peres, N. M. R.; Castro, A. H. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 256802.
- [78] Wang, Z. F.; Liu, F.; Chou, M. Y. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3833.
- [79] Luican, A.; Li, G. H.; Reina, A.; Kong, J.; Nair, R. R.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Andrei, E. Y. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 126802.
- [80] de Laissardiere, G. T.; Mayou, D.; Magaud, L. *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 125413.
- [81] Latil, S.; Meunier, V.; Henrard, L. *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 201402.
- [82] Poncharal, P.; Ayari, A.; Michel, T.; Sauvajol, J. L. *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 113407.
- [83] Ni, Z. H.; Wang, Y. Y.; Yu, T.; You, Y. M.; Shen, Z. X. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 235403.
- [84] Hwang, J. S.; Lin, Y. H.; Hwang, J. Y.; Chang, R. L.; Chattopadhyay, S.; Chen, C. J.; Chen, P. L.; Chiang, H. P.; Tsai, T. R.; Chen, L. C.; Chen, K. H. *Nanotechnology* **2013**, *24*, 015702.
- [85] Kim, K.; Coh, S.; Tan, L. Z.; Regan, W.; Yuk, J. M.; Chatterjee, E.; Crommie, M. F.; Cohen, M. L.; Louie, S. G.; Zettl, A. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 246103.
- [86] Yan, W.; Liu, M. X.; Dou, R. F.; Meng, L.; Feng, L.; Chu, Z. D.; Zhang, Y. F.; Liu, Z. F.; Nie, J. C.; He, L. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 126801.
- [87] Carozo, V.; Almeida, C. M.; Ferreira, E. H. M.; Cancado, L. G.; Achete, C. A.; Jorio, A. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4527.
- [88] Lu, C. C.; Lin, Y. C.; Liu, Z.; Yeh, C. H.; Suenaga, K.; Chiu, P. W. *ACS Nano* **2013**, *7*, 2587.
- [89] Gupta, A. K.; Tang, Y. J.; Crespi, V. H.; Eklund, P. C. *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 241406.
- [90] Xu, H.; Xie, L. M.; Zhang, H. L.; Zhang, J. *ACS Nano* **2011**, *5*, 5338.
- [91] Xu, H.; Chen, Y. B.; Zhang, J.; Zhang, H. L. *Small* **2012**, *8*, 2833.
- [92] Apostolov, A. T.; Apostolova, I. N.; Wesselinowa, J. M. *J. Phys.: Condens. Matter* **2012**, *24*, 235401.
- [93] Zabel, J.; Nair, R. R.; Ott, A.; Georgiou, T.; Geim, A. K.; Novoselov, K. S.; Casiraghi, C. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 617.
- [94] Narula, R.; Bonini, N.; Marzari, N.; Reich, S. *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 115451.
- [95] Mohr, M.; Maultzsch, J.; Thomsen, C. *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 201409.
- [96] Balandin, A. A.; Ghosh, S.; Bao, W. Z.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; Lau, C. N. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 902.
- [97] Cai, W. W.; Moore, A. L.; Zhu, Y. W.; Li, X. S.; Chen, S. S.; Shi, L.; Ruoff, R. S. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1645.
- [98] Tsukamoto, T.; Yamazaki, K.; Komurasaki, H.; Ogino, T. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 4732.
- [99] Kostic, R.; Miric, M.; Radic, T.; Radovic, M.; Gajic, R.; Popovic, Z. V. *Acta Phys. Pol., A* **2009**, *116*, 718.
- [100] Wang, H.; Wang, Y. F.; Cao, X. W.; Feng, M.; Lan, G. X. *J. Raman. Spectrosc.* **2009**, *40*, 1791.
- [101] Michel, K. H.; Verberck, B. *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 094303.
- [102] Saha, S. K.; Waghmare, U. V.; Krishnamurthy, H. R.; Sood, A. K. *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 165421.
- [103] Malard, L. M.; Guimaraes, M. H. D.; Mafra, D. L.; Mazzoni, M. S. C.; Jorio, A. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 125426.
- [104] Reich, S.; Thomsen, C. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **2004**, *362*, 2271.
- [105] Eklund, P. C.; Holden, J. M.; Jishi, R. A. *Carbon* **1995**, *33*, 959.
- [106] Yan, J. A.; Ruan, W. Y.; Chou, M. Y. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 125401.
- [107] Sato, K.; Park, J. S.; Saito, R.; Cong, C. X.; Yu, T.; Lui, C. H.; Heinz, T. F.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 035419.
- [108] Lui, C. H.; Heinz, T. F. *Phys. Rev. B* **2013**, *87*, 121404.
- [109] 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. *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 294.
- [110] He, R.; Chung, T.-F.; Delaney, C.; Keiser, C.; Jauregui, L. A.; Shand, P. M.; Chancey, C. C.; Wang, Y.; Bao, J.; Chen, Y. P. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 3594.

(Zhao, C.)