

多层石墨烯的拉曼光谱表征

【本文作者：分析仪器事业部（AID）应用研发部 张丽文工程师】

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二维原子晶体，具有高电导率和热导率、高载流子迁移率、自由的电子移动空间、高强度和刚度等优势，将在微纳电子器件、光电检测与转换材料、结构和功能增强复合材料及储能等广阔的领域得到应用；在半导体产业、光伏产业、锂离子电池、航天、军工、新一代显示器等传统领域和新兴领域都将带来革命性的技术进步，一旦量产必将成为下一个万亿级的产业。

然而，石墨烯物理性质研究和器件应用的快速发展对材料的制备和表征提出了新的要求，自从石墨烯发现以来，各种表征方法被广泛地用于石墨烯材料的研究。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，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，在碳材料的发展过程中起到了至关重要的作用。利用拉曼分析我们可以判断石墨烯层数、堆落方式、边缘、边缘结构、张力和掺杂状态等结构和性质。

本文利用拉曼光谱研究了多层石墨烯的拉曼光谱，并基于石墨材料的共振拉曼散射机理指认样品各拉曼峰的物理根源。

石墨烯的理论基础：

理论计算表明，石墨烯的布里渊区中心包含六个光学模式，分别在 4200cm^{-1} 、 1580cm^{-1} 、 1350cm^{-1} 、 1620cm^{-1} 和高阶拉曼区 2700cm^{-1} (2D 峰)、 3250cm^{-1} (2D' 峰)、 4320cm^{-1} (2D+G 峰) 以及 1930cm^{-1} (D+D')。

G 峰产生于 sp^2 碳原子的面内振动，是与布里渊区中心双重简并的 $i\text{TO}$ 和 $i\text{LO}$ 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 $i\text{T}$ 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 $i\text{TO}$ 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 $100\text{cm}^{-1}/\text{eV}$ ，这也是双共振过程的特征。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 $i\text{LO}$ 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产生。

石墨碳材料在拉曼光谱中的主要特征是 G 峰、D 峰以及它的倍频峰 2D 峰。一阶 G 峰和 D 峰，分别在 1580 和 1350cm^{-1} 处。D 峰是由 sp^2 原子的声张膜引起的缺陷峰，代表材料中缺陷等杂质的密度，峰强越高则其中 sp^3 键等缺陷越多。D、G 峰的面积之比 D/G 随着芳香环数的增多而增多，D/G 越大，杂质峰浓度越高，越低越好。2D 带大约在 2700cm^{-1} ，与石墨烯的能带结构有关，这个峰的形状、位置、2D 波段的相对强度决定膜的层数，可以通过将其分峰来判断石墨烯的层数。

另外，石墨烯在 $1650 \sim 2300\text{cm}^{-1}$ 有一系列的和频与倍频信号，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，通过分析这些弱信号的拉曼光谱，可以获得石墨烯的层间堆垛方式、所处的环境温度、应力作用以及基底效应等信息。

不同的碳材料，其拉曼峰有着明显的差异，可以精确的反应晶体结构的变化，因此通过拉曼光谱对石墨烯研究对器件的制备有重要的意义。

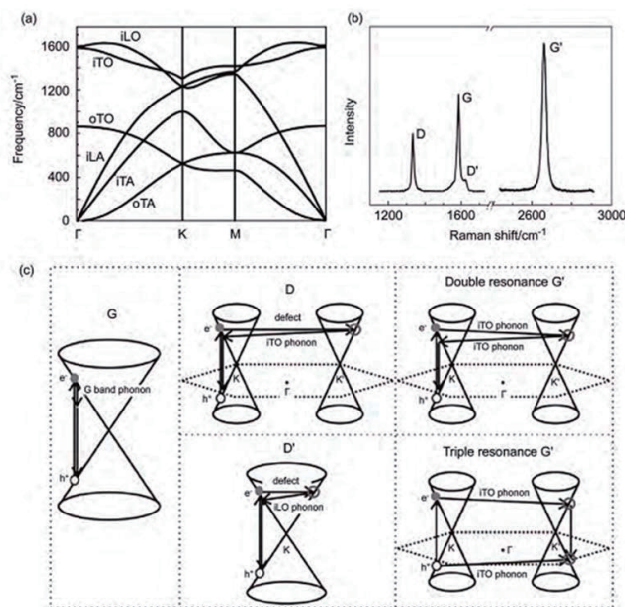


Figure 1 (a) Phonon dispersion relation in monolayer graphene. (b) typical Raman spectrum for monolayer graphene with 514.5 nm excitation and (c) Raman processes for the Raman features in graphene^[1]

实验设备:

样品: 多层石墨烯薄膜, 按照边缘、中间区域检测多个采样点。

试验设备: 显微共聚焦拉曼光谱仪系统 (型号 Finder Vista, 北京卓立汉光仪器有限公司); 激光器波长为 532nm; 光谱仪参数: 500 焦距, 光栅 1800g/mm; 狭缝宽度为 100um, 积分时间为 20s, 100X 物镜。

拉曼光谱分析:

对于多层石墨烯, 有两个典型的拉曼特征峰, 分别为 1582 cm^{-1} 的 G 峰、 2700 cm^{-1} 的 G' 峰; 对于含有缺陷的石墨烯样品或在石墨烯边缘, 会出现 1350 cm^{-1} 左右的缺陷 D 峰, 以及 1620 cm^{-1} 的 D' 峰。图 2 为多层石墨烯边缘区域、中心区域不同测试点的拉曼光谱图。从图中可以看出, 不同测试点的拉曼特征峰主要是位于 1350 cm^{-1} 、 2700 cm^{-1} 的拉曼特征峰形状和峰位稍许不同, 其余基本一致。

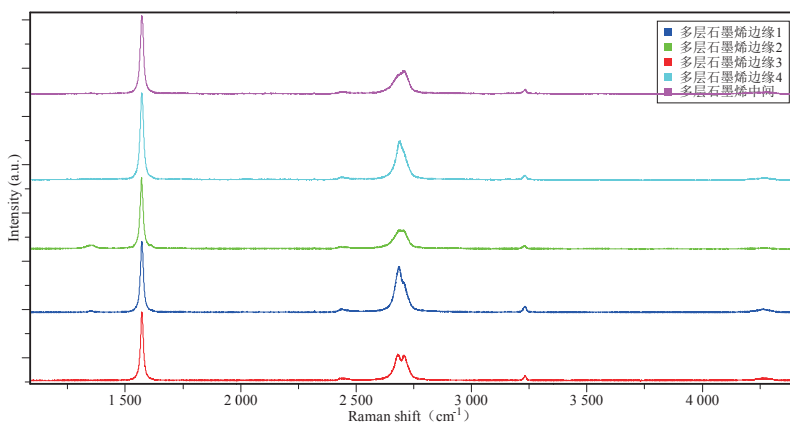


图2 多层石墨烯中心、边缘区域拉曼光谱图

拉曼光谱在表征石墨烯材料的缺陷方面具有独特的优势, 带有缺陷的石墨烯在 1350 cm^{-1} 附近会有拉曼 D 峰, 一般用 D 峰与 G 峰的强度比 (I_D/I_G) 以及 G 峰的半峰宽 (FWHM) 来表征石墨烯中的缺陷密度。D 峰强度越高则其中 sp^3 键等缺陷越多。D、G 峰的面积之比 D/G 随着芳香环数的增多而增多, D/G 越大, 杂质浓度越高。实验测得的 1350 cm^{-1} 、 1580 cm^{-1} 的拉曼光谱图如图 3 所示。

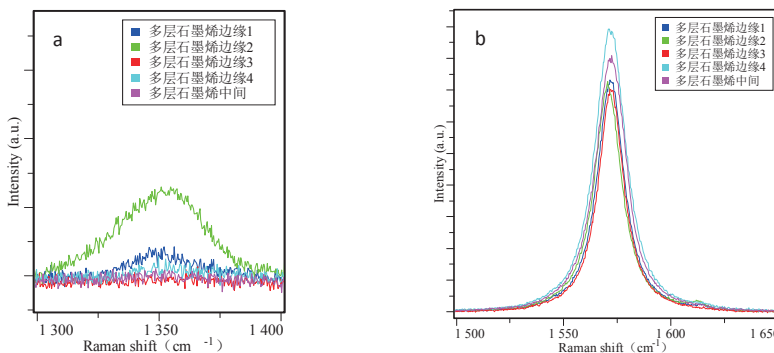


图3 1350 cm^{-1} 、 1580 cm^{-1} 的拉曼特征峰

从图 3a 可以分析, 多层石墨烯的 G 峰基本没有改变, 相对强度有些许差别, 但是, 在第二个测试区域出现了边缘缺陷效应, 可以确定通过 CVD 方法制备的石墨烯薄膜在边缘存在少量缺陷。

$$L_D^2 (\text{nm}^2) = \frac{(4.3 \pm 1.3) \times 10^3}{E_L^4} \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad \text{因此, 缺陷密度表示为:} \quad n_D (\text{cm}^{-2}) = (4.3 \pm 1.3) \times 10^9 E_L^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)$$

众所周知, 石墨烯是一种零带隙的二维原子晶体材料, 为了适应其快速应用, 人们发展了一系列方法来打开石墨烯的带隙, 例如: 打孔, 用硼或氮掺杂和化学修饰等, 这样就会给石墨烯引入缺陷, 从而对其电学性能和器件性能有很大的影响。拉曼光谱可以快速定性、定量的确定石墨烯的缺陷情况, 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。

AID-application note

G' 带大约在 2700cm^{-1} ，与石墨烯的能带结构有关，这个峰的形状、位置、G' 波段的相对强度决定膜的层数，可以通过将其分峰来判断石墨烯的层数。从图 4 中可以看出，本次制备的石墨烯的层数是不均匀的，呈现出杂乱无章的状态，中间区域相对于边缘区域层数较少。

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，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 3b)，与层数的倒数成线性关系：

$$\omega_g(n) = \omega_g(\infty) + \frac{\beta}{n} \text{ 其中, } \beta \approx 5.5\text{cm}^{-1}$$

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，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 (如图 3b)。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。在多层石墨烯中会有更多的碳原子被检测到，因此 G 峰强度可作为石墨烯层数的判断依据。

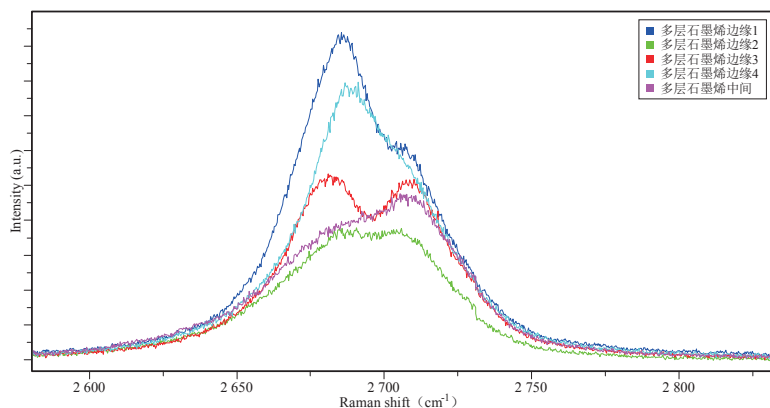
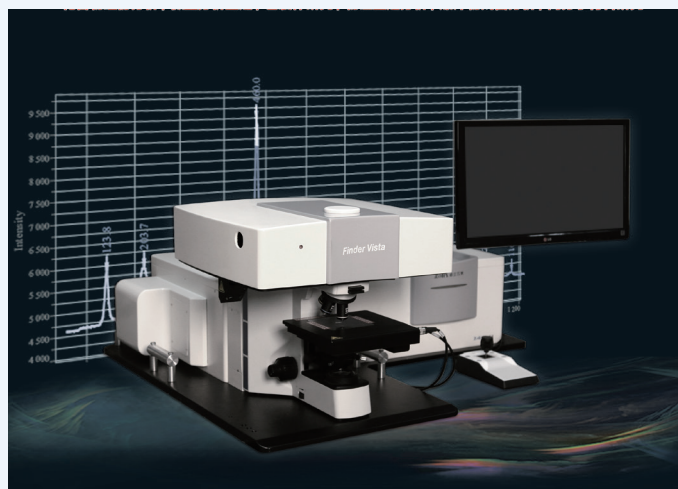


图4 2700cm^{-1} 的拉曼特征峰

结论:

本文利用 532nm 激发光源检测层石墨烯的拉曼光谱。通过对其拉曼光谱进行分析,可以快速准确地确定石墨烯的层数;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。拉曼光谱在石墨烯领域不仅仅止步于判断石墨烯的层数以及缺陷密度,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,利用石墨烯边缘 D 峰强度不仅可以判断边缘手性结构,也可以分析石墨烯的扭转结构。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。

石墨烯的拉曼光谱研究工作还有很长的路要走,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,人们对拉曼在石墨烯领域的应用认识将会更加的全面与深入。



参考文献:

- [1] 任桂知. 拉曼光谱研究碳纤维的微观结构及CNT/环氧树脂体系中缺陷周围的应力分布[D]. 上海, 东华大学.
- [2] Yunfei Xie, Yan Li, and Li Niu, etc. A novel surface-enhanced Raman scattering sensor to detect prohibited colorants in food by graphene/silver nanocomposite[J]. Talanta, 2012, 100:32-37.
- [3] K. Gopalakrishnan, Kota Moses, and Prashant Dubey, etc. A Raman study of the interaction of electron-donor and -acceptor molecules with chemically doped graphene[J]. Journal of Molecular Structure, 2012, 1023:2-6.
- [4] 吴娟霞, 徐华, 张锦. 拉曼光谱在石墨烯结构表征中的应用[J]. 化学学报, 2014, 72:301-308.
- [5] 党梅洁. 化学气相沉积法制备石墨烯及其光谱特性研究[D]. 北京, 首都师范大学, 2013.
- [6] 徐华. 石墨烯界面电荷转移的拉曼光谱研究[D]. 甘肃, 兰州大学, 2007.
- [7] 赵俊杰, 刘剑, 谭平恒. 三层石墨烯及其n型和p型插层化合物的制备和拉曼光谱表征[J]. 光散射学报, 2011, 23(4):329-335.
- [8] Crowther A. C.; Ghassaei A.; Jung N.; Brus L.E. Strong Charge-Transfer Doping of 1 to 10 Layer Graphene by NO₂ ACS Nano. 2012, 6, 1865.