

拉曼光谱在石墨烯表征中的应用

石墨烯是由高度结晶态石墨单层组成的一种高等新型材料，首次报导于 2004 年的《科学》杂志上。它是构建其它碳同素异形体（如富勒烯、碳纳米管或石墨）的基本单元（图 1）。石墨烯是由英国曼彻斯特大学物理系和俄罗斯琴诺格洛夫微电子科技研究所合作首次分离出来的。它具有优异的电子传输性能，其室温下的电子迁移速率高达 $15000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，因而是未来纳米电子器件的理想材料。

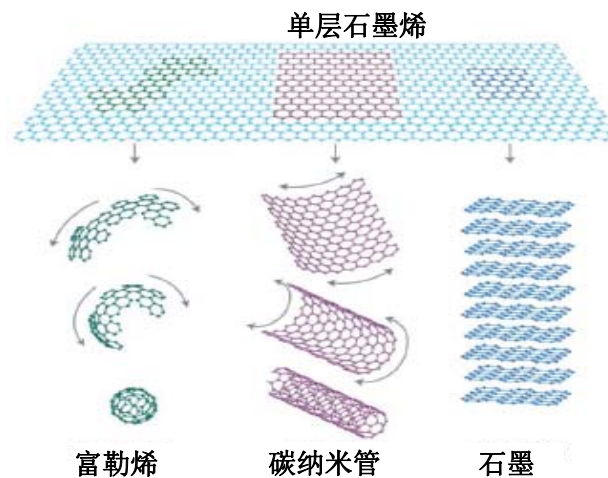


图 1 石墨烯是构建多种碳同素异形体（如富勒烯、碳纳米管及石墨）的基本单元^[1]

石墨烯具有优异的机械强度和热导率，其机械强度比钢铁高出 200 多倍。研制出运行速度高达太赫兹的新一代超高速纳米晶体管是石墨烯研究中的一个热门领域。由于特殊的尺寸和光学性质，石墨烯在绝大多数衬底上都很难观察到。

对于石墨烯器件研究来说，确定石墨烯层数以及缺陷对其特性的影响是至关重要的。事实证明，显微拉曼光谱是表征石墨烯上述两种特性的简单可靠方法。拉曼光谱对物质的结构敏感，它的高光谱分辨率和高空间分辨率以及无损分析等特征使其成为石墨烯领域标准而理想的分析工具。

石墨烯的拉曼光谱

石墨烯的拉曼谱图是由若干谱峰组成的，如图 2 所示。对这些拉曼谱峰已有较为准确的表征和理解。以下将对每个谱峰进行具体解析。

1) G 峰

石墨烯的主要特征峰，即 G 峰，是由碳原子的面内振动引起的，它出现在 1580cm^{-1} 附近（如图 2）。该峰对应力影响非常敏感，并能有效反映石墨烯层数。

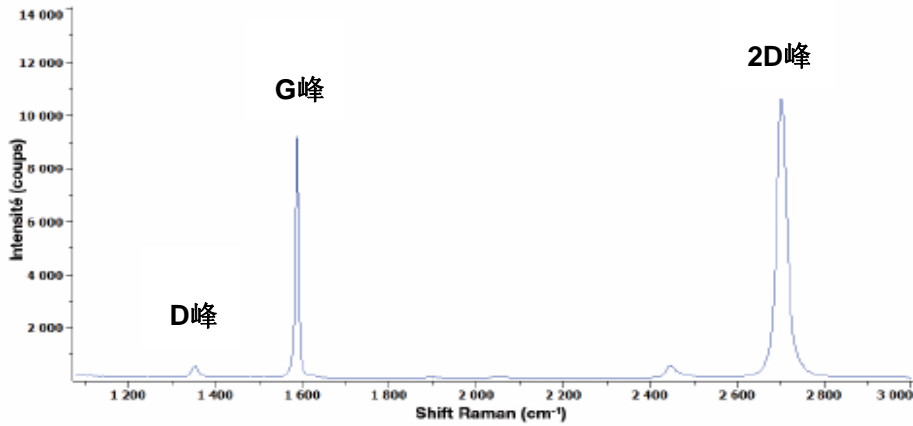


图 2：石墨烯的拉曼光谱

随着石墨烯层数 n 的增加，G 峰位置会向低波数移动，其位移与 $1/n$ 相关^[2]（图 3）。G 峰的形状没有显著变化（尽管 G 峰易受石墨烯层数影响，但用 2D 峰来表征石墨烯更为可取，其原因将在后面解释）。

此外，G 峰容易受掺杂影响，其峰位与峰宽可用于分析掺杂水平^[3]。

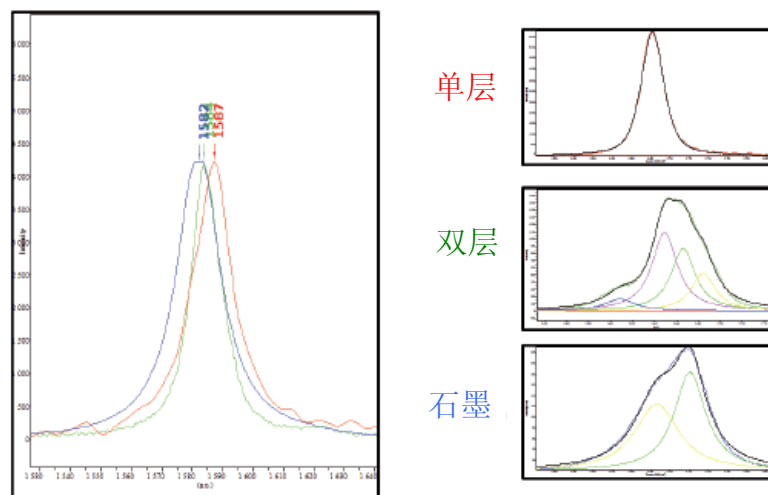


图 3 常用于表征石墨烯片层数的 G 峰和 2D 峰

2) D 峰

D 峰通常被认为是石墨烯的无序振动峰。该峰出现在 $1270-1450\text{ cm}^{-1}$ （见图 2，具体位置与激发波长有关^[4]），它是由远离布里渊区中心的晶格运动引起的，用于表征石墨烯样品中的缺陷或者边缘。

事实上，D 峰的形成以及 D 峰随激发波长改变的权威解释为双共振理论，该理论是由 Thomsen 最早提出的^[5]。

双共振理论认为电子的带内声子散射需要动量，这个动量容易从缺陷中获取，从而解释了 D 峰首先从缺陷晶体中发现的原因。

3) 2D 峰和 G' 峰

2D 峰，也称 G' 峰，是双声子共振拉曼峰。连接声子波矢量和电子能带的双共振过程使得 2D 峰频率极易受激发光波长影响^[4]。

对于 514 nm 的激发波长，2D 峰出现在 2700 cm^{-1} 附近（见图 2）。2D 峰也可以用作判断石墨烯片层数，但是它比 G 峰频移复杂。

图 3 为 2D 峰随石墨烯片层数变化的拉曼谱图。从图中可以看出，单层石墨烯的 2D 峰可以通过单个洛伦兹峰拟合，而双层石墨烯中出现 4 个拟合峰，分别代表四个可能的双共振过程。随着石墨烯层数增加，双共振过程也增加，其拉曼谱图形状越接近石墨，最后只出现 2 个峰^[6]。

石墨烯的拉曼成像

石墨烯通常很难通过光学定位，只用光学显微镜无法观测石墨烯片的层数或缺陷。拉曼成像具有高空间分辨率（优于 $0.5\mu\text{m}$ ），是获取石墨烯层数信息的一种快速可靠的工具。

Kirill Bolotin（范德堡大学）使用 XploRA 拉曼光谱仪上的 532nm 激发波长，对附着在 SiO_2/Si 衬底上的石墨烯样品进行了拉曼成像。以下将介绍两种常规数据处理方法：多变量建模和谱峰拟合。

1) 建模

使用 Labspec 5 软件中的建模功能可方便获取样品中双层（图 4 中绿线）和多层（图 4 中红线）石墨烯的分布。此建模功能是运用经典最小二乘法将谱图拟合出用户选择的各种纯组分光谱。有些样品边缘也有可能探测到 D 峰，因此在边缘获得的谱图

(粉红线) 被认为是第三种成分用于成像分析。

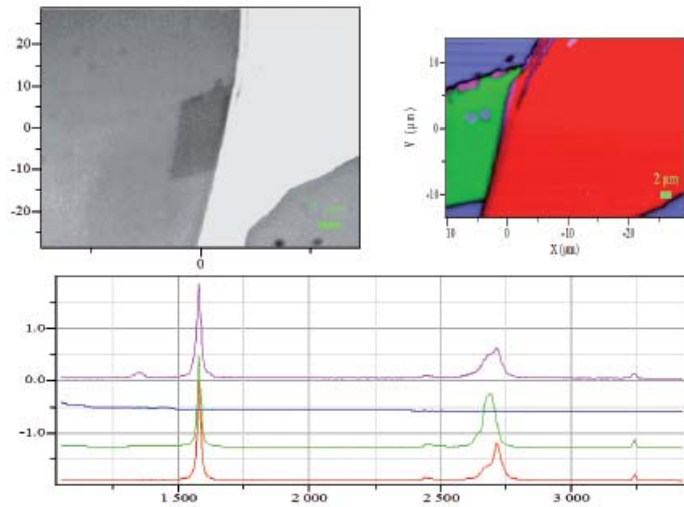


图 4 石墨烯的白光图像（左上图）、建模法获得的石墨烯片拉曼图像（右上图，绿色、红色、粉红色和蓝色分别代表双层石墨烯、多层石墨烯、边缘以及 SiO_2/Si 衬底）和各种纯组分的拉曼光谱（下图）。

2) 谱峰拟合

使用谱峰拟合也可以获取类似的拉曼成像图，成像分布可以基于多种谱图信息，如峰位、峰强、峰面积和峰宽。图 5 是谱峰拟合获得的石墨烯样品成像图。右边的拉曼成像是根据每条谱线的积分强度构建的。从石墨烯的特征谱图（左图）可以看出被拟合谱峰的中心位置有很大变化。这是由于峰位与石墨烯层数相关引起的，这使得对峰位进行拉曼成像变得非常有意义。

图 6 是谱峰拟合得到的三条洛伦兹谱线(红色、绿色和蓝色分别代表 2640cm^{-1} 、 2675cm^{-1} 和 2720cm^{-1} 峰位)峰位空间分布的拉曼图像。值得注意的是最高频率谱峰图像没有表现出变化(也即均相)，而其它两个峰的图像展示出了分布特性。特别是 2675cm^{-1} 峰位(绿色)显示了边缘效应，而最低频率谱峰在峰宽上有很大的差异(没有标出)。

上述实例展示了拉曼成像在表征石墨烯层数与均一性中的作用。

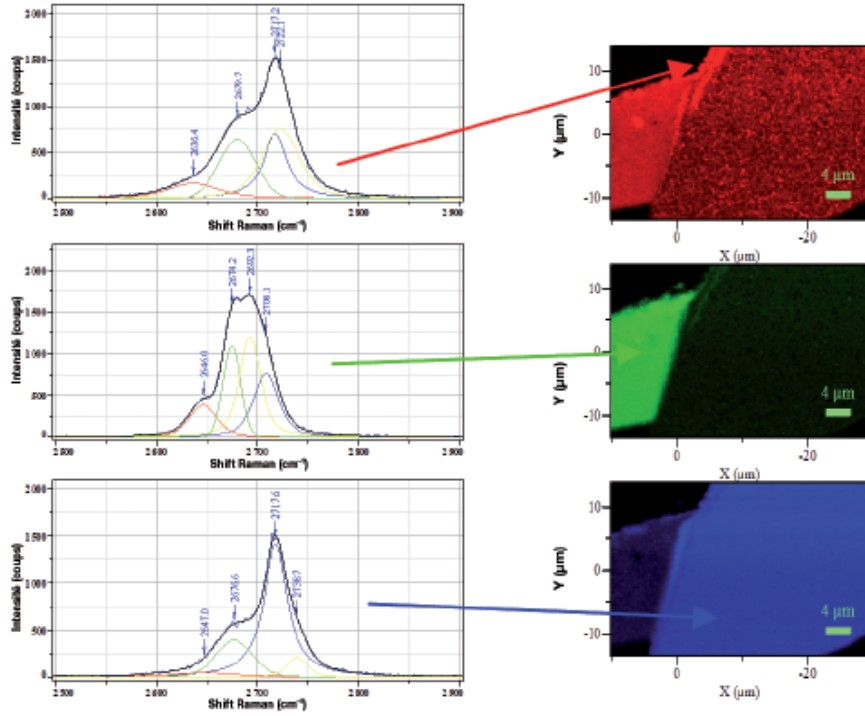


图 5 谱峰拟合得到的拉曼成像（右图）：每个图上的颜色强弱代表每个采集点的谱峰积分强度。左图是所对应采集点的拉曼谱峰拟合图。

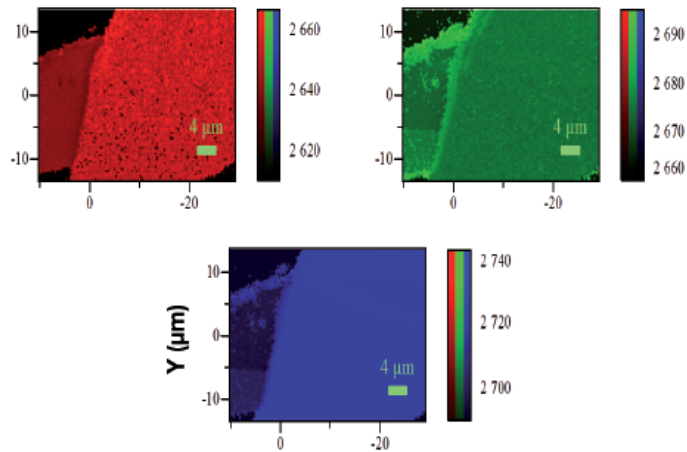


图 6 谱峰拟合得到的拉曼成像：每个图像上的颜色强度代表相应洛伦兹拟合峰位

3) 快速拉曼成像

上述拉曼成像是传统的点扫描模式下获取的。由于石墨烯的拉曼信号很强，可以在极短采集时间内获得谱图，因此它适用于 SWIFT™ 超快速成像。创新性的同步数据采集过程使得每张拉曼谱图采集时间可以小于 5ms，这极大地降低了成像所需的时间。

图 7 为 SWIFT 扫描模式下获得的石墨烯拉曼成像 (C. Glattli, 法国萨克莱)。总采集时间少于 1 分钟, 样品分析区域为 $20\mu\text{m}^2$, 采集到大约 1500 个谱图。从图中可以看出, 在白光图像上几乎观察不到的单层和多层石墨烯样品可以通过成像获得清晰的分布图。

将 SWIFT™ 超快速成像与独特的 DuoScan™ 大光斑成像模式联合使用, 可以在从未有过的短时间内对超大样品进行拉曼成像。

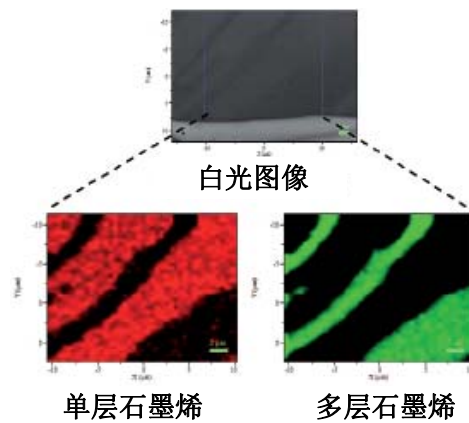


图 7 SWIFT 扫描模式下获得的石墨烯拉曼图像, 只用 20ms/点的扫描速度就可以极好地区分出单层石墨烯和多层石墨烯分布区域。

石墨烯作为拉曼衬底

最近, 北大张锦教授课题组的研究表明石墨烯可作为一种很有意义的衬底用于分析一些难表征的样品。事实上, 石墨烯不仅有助于抑制荧光, 而且对其表面上的样品具有拉曼增强效应。这两种效应将分别阐述如下。

1) 荧光抑制

图 8 比较了 Rhodamine 6G (R6G) 在溶液中和石墨烯上的拉曼谱图。R6G 在石墨烯表面的荧光背景强度要明显弱于溶液中的背景, 甚至比在 SiO_2/Si 衬底上的背景还要弱。这些初步研究结果如果能在其它样品上得到证实, 势必会吸引更多的拉曼光谱学家关注石墨烯。

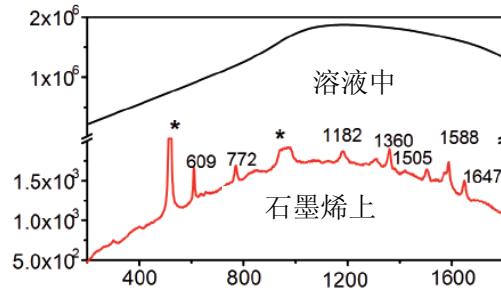


图 8 R6G 在水溶液中 (10 μm , 蓝色) 和单层石墨烯表面上 (红色) 的拉曼光谱图。所用激光是 514nm, 数据采集时间分别是 10s (蓝色) 和 50s (红色), 其中以*标记的拉曼峰来自于 SiO₂/Si 衬底, 1588cm⁻¹ 峰来自于石墨烯。

2) 石墨烯拉曼增强散射

从本质上说, 拉曼散射信号较弱, 因此一些拉曼增强技术越来越受到关注, 包括共振拉曼散射和表面增强拉曼散射等。

尽管拉曼散射在贵金属 (例如金、银或铜) 表面有很大的增强效应, 表面增强拉曼依然受到稳定性和重复性的限制。因此, 寻找一种廉价、化学惰性以及生物兼容性好的拉曼增强衬底极为重要, 而石墨烯就是一种具备上述特征的理想材料。

为了证明石墨烯的拉曼增强效应, 对石墨烯衬底和 SiO₂/Si 衬底上的拉曼信号进行了对比。酞菁(Pc)分子被真空蒸镀到不同的衬底上, 然后使用相同的测试条件对不同衬底上的样品进行拉曼分析。如图 9 所示, 石墨烯上的 Pc 拉曼强度要远高于 SiO₂/Si 上的强度。以上结果表明石墨烯可能具有拉曼增强效应。

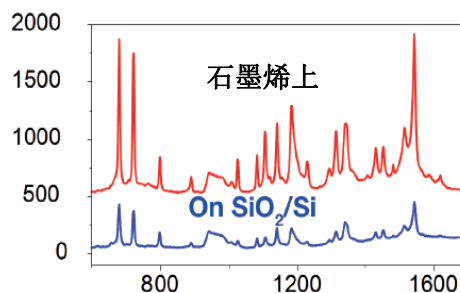


图 9 Pc 在石墨烯表面 (红色) 和 SiO₂/Si 表面 (蓝色) 的拉曼光谱图, 测试激光为 632.8 nm。

为了研究石墨烯层数对拉曼增强效应的影响, 我们测试了样品在不同层数石墨烯衬底上的拉曼谱图。

从图 10 可以看出, 石墨烯层数对拉曼散射增强效果有很大影响。拉曼信号随

着石墨烯层数的增加而减弱。

以上结果表明：使用单层石墨烯作为衬底不仅可以降低荧光背景，而且可以将拉曼信号增强 2-15 倍（取决于光谱特征）。

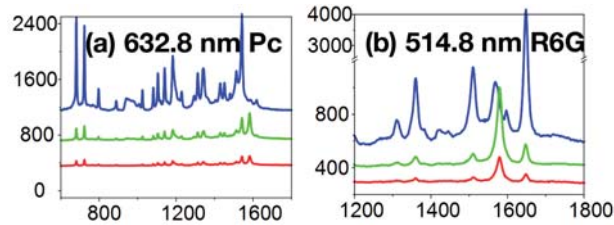


图 10 Pc (a) 和 R6G (b) 在不同层数石墨烯表面的拉曼光谱图。蓝色、绿色和红色分别代表样品在单层石墨烯、多层 (>5) 石墨烯和石墨上测得的拉曼谱图。

仪器

从本文给出的不同样品分析结果可以看出，用拉曼光谱有效表征石墨烯需要光谱仪具有一些特定的性能。高光谱分辨率可以检测到谱峰的微小位移或有效分开 2D 峰以获得石墨烯层数信息。在测试中需要可靠的峰位校正来修正各种潜在的变动影响，确保峰位的准确性。前面已经提过，峰位易受激发波长影响，因此使用不同波长的激光能获取更多的信息。

另外，需要选择合适的激光强度以避免烧毁样品。拉曼成像有助于定位不同层数的石墨烯片和探测边缘缺陷。最新开发出的快速成像方法（SWIFT™, DuoScan™）可以有效获取大面积样品图像并且极大地节省采集时间。值得关注的是 AFM 和拉曼联用可同时获取石墨烯的结构、机械性能和电性能信息。针尖增强拉曼光谱（TERS）也可用于分析石墨烯的纳米尺度性质以及表征局部缺陷是否存在。

结论

石墨烯是一种新型纳米材料，将来有可能部分取代微电路和电脑芯片中的硅。为了更好地理解石墨烯的品质特征，我们需要快速可靠的技术来准确测量它的性能。拉曼光谱已经成为研究这种优越材料的关键工具，同时还可以在石墨烯作为拉曼衬底来抑制荧光和增强弱拉曼信号方面开发出一些意想不到且引人注目的性能。

致谢

非常感谢法国原子能委员会萨克莱(CEA Saclay)中心的C. Glattli同意我们使用在他的样品上获得的拉曼成像谱图。同时也非常感谢北京大学化学与分子工程学院的张锦教授同意我们使用他在石墨烯增强拉曼散射上获得的最新结果。

参考文献

- [1] “The rise of graphene”, A. K. Geim and K. S. Novoselov, Nature Materials, 6, 183, 2007.
- [2] “Raman spectroscopy as a probe of graphene and carbon nanotubes”, M.S. Dresselhaus, Phil. Trans. R. Soc. A 28 vol. 366 no. 1863, 2008.
- [3] “Probing the Intrinsic Properties of Exfoliated Graphene: Raman Spectroscopy of Free-Standing Monolayers”, Stéphane Berciaud, Nano Lett, 9 (1), 2009.
- [4] “Raman Spectroscopy of Carbon Materials: Structural Basis Of Observed Spectra”, Y.Wang, D.C Alsmeyer and R. McCreery, Chem.Matter, 2, 1990.
- [5] “Double Resonant Raman Scattering in Graphite”, C. Thomsen and S. Reich, Phys. Rev. Lett.85, 5214 (2000).
- [6] “Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy”, M. S. Dresselhaus Nano Lett., 10 (3), 751–758 (2010).