

激光偏振拉曼的 CVD 多晶石墨烯表征

孟 帅^{1,2}, 姚齐峰^{1,2}, 张乾坤^{1,2}, 牛海莎^{1,2}, 祝连庆^{1,2*}

(1. 北京信息科技大学 仪器科学与光电工程学院, 北京 100192;
2. 北京信息科技大学 光电测试技术及仪器教育部重点实验室, 北京 100192)

摘要: 石墨烯具有优异的物理化学性质, 在 MEMS 器件、光电检测材料、柔性显示屏、新能源电池、复合材料等方面成为研究热点。目前大面积石墨烯制备主要依赖于化学气相沉积技术(chemical vapor deposition, CVD), 但其生长的晶体质量直接影响到电化学特性和实际应用, 因此需要一种快速而准确的表征方法。实验利用背向散射的偏振激光散射装置测量 CVD 生长的石墨烯拉曼光谱。通过分析实验获得的 300 nm SiO₂/Si 基底上的单层、五层和十层左右的石墨烯角分辨偏振拉曼光谱, 发现单层生长的石墨烯偏振特性与机械剥离单晶石墨烯一致; 随着层数的增加, G 峰偏振响应差异更加明显, 表现出明显的椭圆特性; 在不同石墨烯层数上的 D 峰也呈现出一定的偏振响应差异性。偏振拉曼测试结果表明目前 CVD 生长的缺陷和多晶特性与石墨烯层数呈现正相关特征。

关键词: 石墨烯; 偏振拉曼; 结构表征

中图分类号: TH741 文献标志码: A DOI: 10.3788/IRLA202049.0205007

Characterization of polycrystalline graphene based CVD by laser polarization Raman

Meng Shuai^{1,2}, Yao Qifeng^{1,2}, Zhang Qiankun^{1,2}, Niu Haisha^{1,2}, Zhu Lianqing^{1,2*}

(1. School of Instrument Science and Opto-electronics Engineering, Beijing Information Science and Technology University, Beijing 100192, China; 2. Key Laboratory of the Ministry of Education for Optoelectronic Measurement Technology and Instrument, Beijing Information Science & Technology University, Beijing 100192, China)

Abstract: Graphene has excellent physical and chemical properties, and has become a research hotspot in the fields of MEMS devices, photoelectric detection materials, flexible display screens, new energy batteries and composite materials. At present, the preparation of large area graphene mainly depends on chemical vapor deposition (CVD), but the crystal quality of graphene growth directly affects the electrochemical characteristics and practical applications, so a fast and accurate characterization method is needed. Raman spectra of graphene grown by CVD were measured by backscattering polarized laser scattering device. Angular resolved polarization Raman spectra of graphene on 300 nm SiO₂/Si substrates

收稿日期: 2019-10-11; 修订日期: 2019-11-21

基金项目: 高等学校学科创新引智计划(D17021); 教育部“长江学者与创新团队发展计划”项目(IRT_16R07); 北京市自然科学基金(1194021); 北京市属高等学校高层次人才引进与培养计划((IDHT20170510); 北京市教委科技一般项目(KM201811232005)

作者简介: 孟帅(1992-), 男, 硕士生, 主要从事激光拉曼光谱方面的研究。Email: 1530334895@qq.com

通信作者: 祝连庆(1963-), 男, 教授, 博士生导师, 博士, 主要从事光纤传感与激光器、精密测量与系统方面的研究。

Email: zhulianqing@sina.com

were analyzed. It was found that the polarization characteristics of graphene grown in single layer were consistent with those of mechanically stripped graphene. The polarization response of G peak was more distinct with the increase of the number of layers, showing obvious elliptical characteristics. In graphene samples with different layers, the defects in the samples showed obvious D peaks and polarization responses due to the increase of layers. The polarization states of the 2D peaks were not significantly different in different samples and were not affected by the number of layers. Polarization Raman measurements show that the defects and polycrystalline properties of CVD growth are positively correlated with the number of graphene layers.

Key words: graphene; polarized Raman; structural characterization

0 引言

石墨烯是一种由 sp^2 杂化碳原子构成的六边形二维材料。自从 2004 年发现以来,由于其具有优秀的性质,比如超高的电导率和非常好的热传导性能,较高的比表面积,极高的杨氏模量和抗拉强度,优异的光学性能等,有望在 MEMS 器件、光电检测材料、柔性显示屏、新能源电池、复合材料等广阔的领域得到应用^[1-2]。

目前石墨烯的大面积制备主要是依赖于化学气相沉积技术(chemical vapor deposition, CVD)。通过将反应物质在气态条件下发生化学反应后生成固态物质沉积,最后加热使其附着在固态基体表面。CVD 生长机理很复杂,反应中生成多种成分,也会产生一些中间成分,影响因素有很多,如:工艺方法(TCVD, ICVD, PCVD),反应条件(温度、压力、流量),触媒种类,气体浓度,衬基结构,温度梯度;炉内真空度等外延工艺有很多前后相继,彼此连贯的步骤。之后,经去铜、清洗、转移、烘烤、去 PMMA 和丙酮的湿法转移后,可得到单层和多层的石墨烯样品。因此,怎么样快速有效地评价得到的样品质量成为现今的研究方向之一。

拉曼光谱能无损快速地表征材料的晶体结构、电子能带结构和声子-电子耦合现象。其具有较高的分辨率,是二维材料检测最常应用的技术手段之一,在石墨烯的检测发展上做出了突出的贡献^[3-4]。典型的石墨烯拉曼峰包括在 $1\ 340\ \text{cm}^{-1}$ 附近的结构缺陷峰(D 峰)、在 $1\ 575\ \text{cm}^{-1}$ 附近的原子面内振动峰(G 峰)^[5]和在 $2\ 675\ \text{cm}^{-1}$ 附近的双声子共振峰(2D 峰)^[6]。通过分析 2D 峰与 G 峰的比值或对 2D 峰进行分峰可

以分析石墨烯的层数,G 峰与 2D 峰的平移可以分析石墨烯的掺杂类型和掺杂程度,D 峰的检测可以对石墨烯的缺陷密度进行定量研究^[7-10]。

在检测二维材料的拉曼光谱时,样品的拉曼光偏振态是一个重要的研究内容^[11-16]。在后向散射实验中,正常激光激发的单层石墨烯的双声子共振峰(2D 峰)表现为强极化的各向异性,而 G 峰表现为各向同性。在双层石墨烯的偏振拉曼光谱中也有相同的现象。

通过石墨烯的拉曼光偏振特性,分析 300 nm SiO_2/Si 基底上单层、五层、十层的多晶效应,评价 CVD 生长的石墨烯是否存在多晶态,其对样品质量的影响。经实验,石墨烯拉曼谱中的 G 峰偏振态、D 峰的偏振变化和 2D 峰的偏振度都能在一定程度上反映样品石墨烯的多晶态。

1 实验设置

实验设置如图 1 所示,偏振拉曼光谱装置使用后向散射测量,应用半导体的 532 nm 激光器作为激发光源,采用 ANDOR 的带有像增强功能的相机 ICCD(Intensified CCD)作为探测器。偏振拉曼测量装置中,激光使用半波片来改变激光偏振方向,之后通过二向分光镜分成两束,一束作为入射光激发样品的拉曼光,另一束通过偏振镜进入 ICCD 探测器,激光偏振方向如图 1 所示。偏振镜控制激光偏振光和样品散射光进入仪器,从激光垂直偏振开始,旋转半波片,测量 $0\sim 360^\circ$ 的激光偏振方向下,石墨烯拉曼散射光。

该实验中,石墨烯样品为金属基底上通过气相沉积法(CVD)制取,之后经过湿法转移,最终固化在

300 nm SiO₂/Si 衬底上的石墨烯样品。

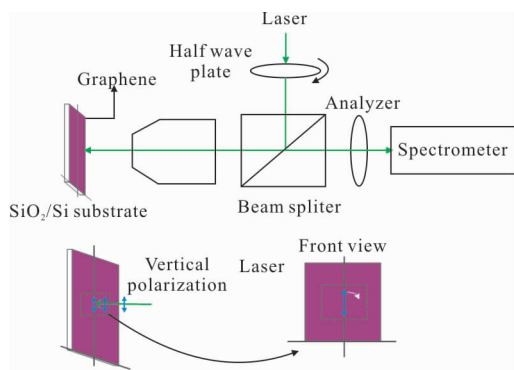


图 1 拉曼背向散射实验装置

Fig.1 Raman backscattering experimental device

2 实验结果及分析

图 2 为应用 532 nm 波长激光器激发时,单层石墨烯的典型拉曼光谱。两个突出的特征峰 G 峰和 2D 峰分别位于 1 581、2 678 cm⁻¹ 附近,而在 1 340、1 620 cm⁻¹ 附近并未发现可识别的 D 峰与 D' 峰。实验所得 G 峰与 2D 峰的拉曼位移基本符合石墨烯在 SiO₂/Si 衬底上的特征峰值位置^[10]。

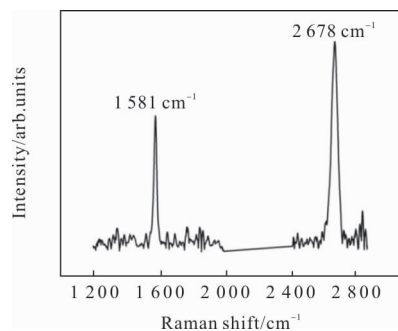


图 2 单层石墨烯拉曼特征峰

Fig.2 Raman characteristic peaks of monolayer graphene

其中 G 峰是由石墨烯的片层内部 sp² 的协同面内振动引起,和布里渊区中心的双重简并声子模有关,具有 E_{2g} 对称性。2D 峰(或称 G 峰)产生于第一布里渊区的二级双共振拉曼散射过程,是区域边界处面内横向光学声子。图中并未显示的 D 峰源于 K 点附件的声子分支且需要缺陷才能激活,2D 峰源于第一区边界处声子模的结合。由图 2 可知,单层石墨烯样品的完整性较好,具有明显的 G 峰与 2D 峰,其形状没有明显的差异,都是单一的尖锐的洛伦兹峰型,2D 峰的强度明显大于 G 峰。

图 3 为单层、五层、十层石墨烯的 G 峰和 2D 峰随层数的变化关系。从图 3 可以看到,随着石墨烯的层数改变,G 峰和 2D 峰的强度和宽度发生了明显的改变,并且由于 CVD 制法石墨烯的层数增多,其缺陷结构导致的 D 峰凸显了出来。

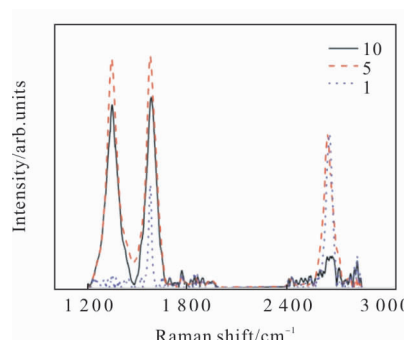


图 3 单层、五层、十层石墨烯拉曼特征峰

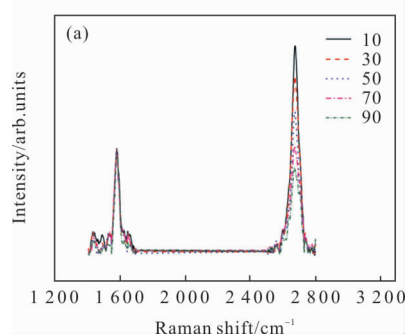
Fig.3 Raman characteristic peaks of monolayer, five-layer and ten-layer graphene

D 峰位于 1 350 cm⁻¹ 附近,是由带缺陷的石墨烯引起的。由于如今人们通过在打孔、用硼或氮掺杂或化学修饰^[3]等手段来打开石墨烯的带隙,D 峰的检测正好可以对石墨烯的缺陷密度做一定的定量分析。

单层石墨烯的 2D 峰单一且尖锐,具有完美的洛伦兹峰型。多层石墨烯的 2D 峰会有明显的展宽并且其强度不再高于 G 峰。当石墨烯层数多余 10 层时,2D 峰形状基本与石墨相同,不再具有表征石墨烯的特异性。当层数少于 5 层数时,可以根据对 2D 峰进行分峰判别石墨烯的层数。

图 4 为 532 nm 激光偏振方向改变下,单层石墨烯的 G 峰和 2D 峰的光谱偏振态图,其中 θ 可从 0°~360°进行变换,每隔 20°取一次光谱值。

单层石墨烯中 G 峰随偏振的变化较小,未有明显的变化趋势。而 2D 峰的强度随角度变化强度



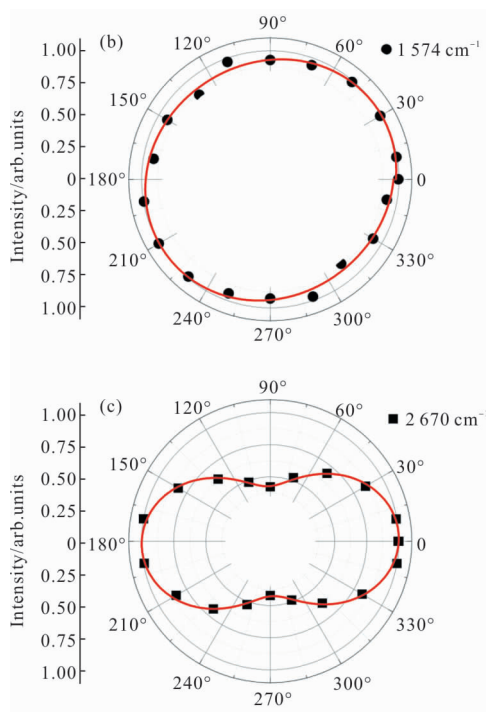


图 4 (a) 偏振激发下单层石墨烯特征峰偏振态图; (b) G 峰偏振态图; (c) 2D 峰偏振态图

Fig.4 (a) Characteristic peak polarization pattern of single-layer graphene under polarized laser excitation; (b) G peak polarization pattern; (c) 2D peak polarization pattern

有较大的变化趋势。其中,在 $\theta=k\pi(k=0,1,2,3\cdots)$ 时,2D 峰的强度达到最大值; $\theta=k\pi/2$ 时,2D 峰强度呈现最小值。说明在偏振的 532 nm 激光的激发下,对于 G 峰的拉曼光谱,受激光的偏振影响较小。2D 峰的拉曼光强度在激光偏振方向垂直时的最大;激光偏振方向平行时的 2D 强度最小。2D 峰是一个典型的具有偏振态的拉曼散射光。

图 5 为同样条件下的五层石墨烯拉曼光偏振态分布图。相对单层石墨烯,五层石墨烯的 G 峰和 2D 峰的强度都有了显著的增强,且峰的宽度也大大加宽。由于多层石墨烯的缺陷导致在 1344 cm^{-1} 附近的 D 峰也凸显出来。石墨烯的缺陷 D 峰在 $\theta=k\pi/2$ 时强度达到最小值;在 $\theta=k\pi$ 时,强度呈现最大值。其中 G 峰与单层相比可以看出其偏振态的趋势椭圆化更加明显。2D 峰的拉曼光在偏振态上变化与单层石墨烯相同,说明石墨烯层数的改变对两者影响较小。

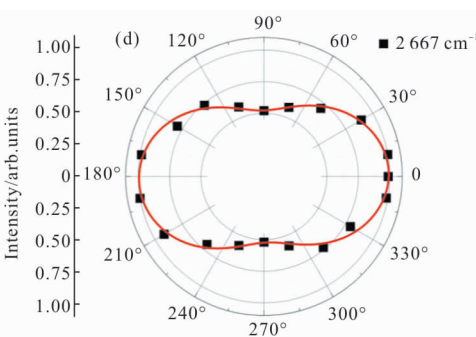
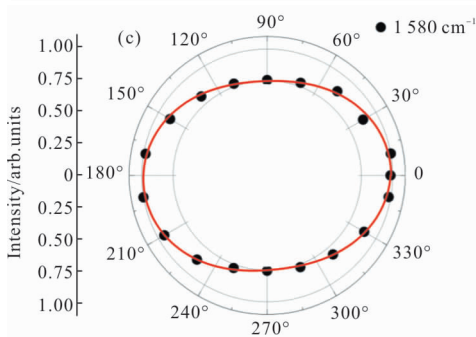
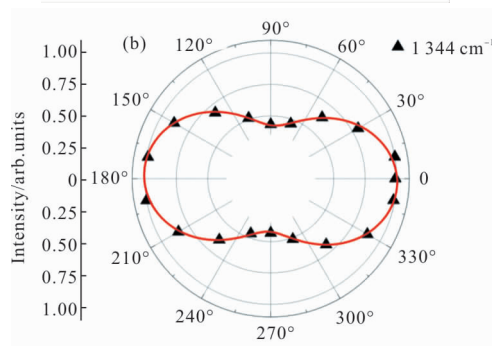
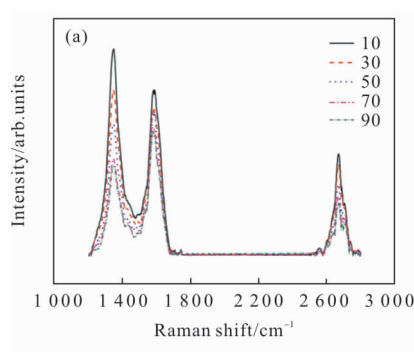


图 5 (a) 垂直光激发下五层石墨烯特征峰偏振态图; (b) D 峰偏振态图; (c) G 峰偏振态图; (d) 2D 峰偏振态图

Fig.5 (a) Five-layer graphene characteristic peak polarization pattern; (b) D peak polarization pattern; (c) G peak polarization pattern; (d) 2D peak polarization pattern under horizontal light excitation

图 6 为同样条件下的十层石墨烯拉曼光偏振态分布图。该实验中的十层石墨烯样品,2D 峰几乎不

可见,因此未给出,但 G 峰和 D 峰仍可清晰辨别。G 峰与 D 峰的拉曼光谱同五层样品相比,峰宽没有明显变化,且两者的偏振态变化与五层样品基本相同。

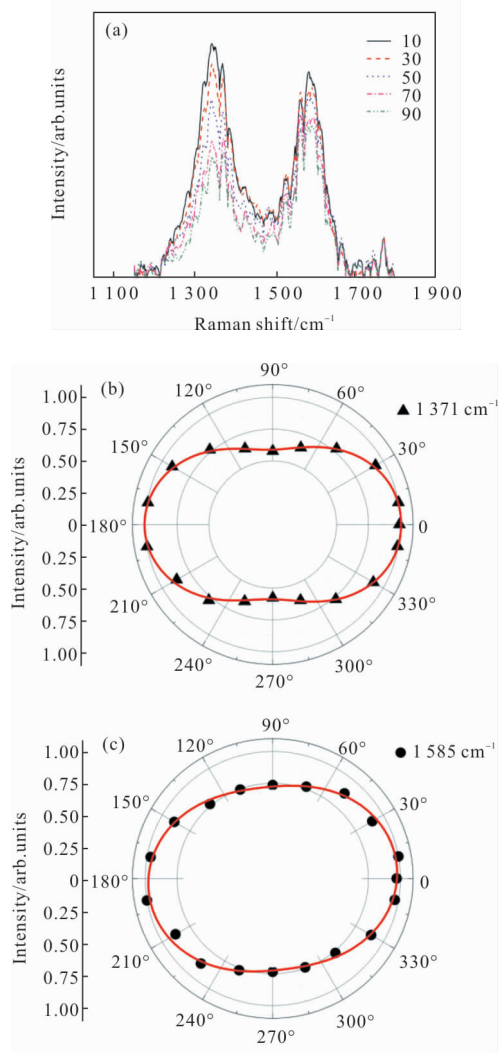


图 6 (a) 垂直光激发下十层石墨烯特征峰偏振态图;(b) D 峰偏振态图;(c) G 峰偏振态图

Fig.6 (a) Characteristic peak polarization pattern of 10-layer graphene under horizontal light excitation; (b) D peak polarization pattern; (c) G peak polarization pattern

从图 4(b)、图 5(c)和图 6(c)中可以明显看出,单层石墨烯的 G 峰变化程度最小,其基本无变化。五层和十层的 G 峰都有明显的椭圆化趋势。

石墨烯的 G 峰来源于 sp² 的面内协同振动,在表面形貌较完整的单层石墨烯中,G 峰不应该呈现明显的偏振态。这应当是实验中的石墨烯样品中存在较多的断裂边缘。由于使用 CVD 生长的石墨烯在其工艺工程中不可避免地受到衬底的应力作用,使

得石墨烯在生长过程中可能产生多出断裂,且在多层样品的转移过程中也可能有断裂产生。

石墨烯的断裂边缘可分为锯齿型边缘(Zigzag edges)和扶手型边缘(Armchair edges)。其中扶手型边缘对 G 峰强度的影响比锯齿型边缘更强,锯齿型边缘对 D 峰强度的影响比扶手型更强。因此入射激光的偏振方向与边缘的夹角也对 G 峰和 D 峰的强度有所影响^[13-14]。

而单层石墨烯的形貌完整,受激光偏振的影响较小,因此通过 G 峰的偏振态可一定程度上判断样品的质量。

在该次实验中,为量化偏振态,可用以下公式进行拟合:

$$I_G(x)=a+b\sin(\pi(x-d)/c) \quad (1)$$

式中: I_G 代表 G 峰的强度。该实验中三种样品的参数分别为单层样品 $c1=93, b1=0.04$; 五层样品 $c5=90, b5=0.12$; 十层样品 $c10=90, b10=0.15$ 。三种样品的参数中 b 变化说明了 G 峰的偏振态椭圆化随层数的增加而加深。多层样品中 G 峰具有明显偏振态的原因与石墨烯的层数有关,极有可能在 CVD 工艺和湿法转移下样品形貌遭到破坏,出现大量断裂边缘,使得 G 峰出现随激光偏振变化的特征。因此通过 G 峰可以在一定程度上判断样品是否存在多晶态。

图 5(b)、图 6(b)为在激光偏振下,五层、十层石墨烯中 D 峰的偏振变化。可以看出,D 峰的强度也有明显的变化趋势。在 $\theta=k\pi/2$ 时,D 峰的强度取得最小值;在 $\theta=k\pi$ 时,D 峰的强度达到最大。同样应用以下公式:

$$I_D(x)=a+b\cos^2(\pi(x-d)/c) \quad (2)$$

五层样品参数为 $c5=180, d5=-3.66$; 十层样品参数为 $c10=177, d10=2.39$ 。两种样品参数变化较小。

单层石墨烯的拉曼光谱中,D 峰几乎没有表现出来,说明单层石墨烯中的缺陷较少;五层与十层石墨烯中可以发现明显的增强的 D 峰,说明在多层石墨烯的生长和转移中,石墨烯中发生了多处损伤。D 峰与 G 峰的强度比通常用作表征石墨烯缺陷密度的重要参数。研究表明石墨烯的缺陷密度可以表示为^[15]:

$$n_D(\text{cm}^{-2})=(7.3\pm 2.2)\times 10^9 E_L^4(I_D/I_G) \quad (3)$$

式中： E_L 为激光的能量； I_D 为 D 峰的强度； I_G 为 G 峰的强度； n_D 为缺陷密度。该实验条件下，可以知道在激光激发斑处，缺陷延伸的方向性。

此外，石墨烯的边缘种类也影响 D 峰的强度大小。两种边缘中，扶手椅型的石墨烯边缘对 D 峰的贡献比锯齿型大。双共振理论可以解释这个现象，扶手椅型边缘的缺陷波矢可以将两个不都等价的 K 和 K' 点连接起来，满足动量守恒，双共振发生；对于锯齿型边缘来说，共振过程会被阻止，因此，锯齿型的边缘对 D 峰没有贡献，而扶手椅型的对 D 峰的影响较大。根据 D 峰的强度可以在一定程度上来判断石墨烯的边缘手性结构。在该实验样品中，D 峰明显可见且强度较强，可知扶手型边缘在样品的断裂边缘中占据数量优势^[16]。

2D 峰是由石墨烯的区域边界声子的二阶拉曼散射导致的。在线性偏振激光的激发下，Grüneis 等^[9]推导出，单位时间内的吸收和发射比率是正比于 $| \pm(P \times k) \cdot n |^2$ ，其中 P 是极化向量， k 是从 Dirac 开始测量的电子空穴动量的单位向量， n 是正交于石墨烯平面的单位向量。当极化向量 P 与空穴动量的单位向量 k 垂直的时候，光的吸收或者释放比率是最小值；而当他们是平行的时候，吸收和释放比率达到最大。

根据图 4(c)、图 5(d)可以看出，在激光偏振激发下，2D 峰的偏振态和石墨烯的层数没有显著的联系，单层、五层、十层的 2D 峰偏振变化趋势基本相同。本实验使用以下公式来量化 2D 峰的强度：

$$I_{2D}(x) = a + b \cos^2(\pi(x-d)/c) \quad (4)$$

十层石墨烯的 2D 峰显著减小，并且相对于单层石墨烯的 2D 峰有了明显的展宽，但强度较低偏振态变化不显著。在对单层与五层的样品量化后，单层参数为 $c_1=180$ ；五层参数为 $c_5=181$ 。单层和五层的参数值变化很小，说明 2D 峰的强度变化大体一致，即 2D 峰的偏振性与石墨烯的层数变化没有显著的联系。

3 结论

文中对化学气相沉积技术(CVD)生长的石墨烯样品进行检测，通过背向散射的拉曼偏振实验对样品进行表征。对 300 nm SiO_2/Si 衬底上的单层、五层

和十层石墨烯进行极化拉曼散射，得到了激光偏振激发下石墨烯特征峰角分辨的偏振态。

实验结果可知 CVD 生长的单层石墨烯偏振特性和机械剥离石墨烯的偏振特性基本一致。但是随层数的增加，其拟合参数 b 由 0.04 增大至 0.15，偏振差异显现增强，偏振态表现出明显的椭圆特性。在不同层的石墨烯样品中，由于层数的增多，样品中的缺陷表现出来形成了明显的 D 峰，并呈现了偏振响应的差异。2D 峰的偏振态在不同样品无明显差别，不受层数的影响。测试结果表明目前 CVD 生长的缺陷和多晶特性与石墨烯层数呈现正相关特征。

文中利用偏振激光拉曼技术能初步定量定性分析石墨烯的质量，其更具体地量化形式在今后可进一步研究。

参考文献：

- [1] Peng Longyao, Zhong Sencheng, Zhu Liguang, et al. Graphene -on -silicon based all -optically -driven terahertz wave intensity modulation [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2015, 44(3): 974-978. (in Chinese)
彭龙瑶, 钟森城, 朱礼国, 等. 基于硅基石墨烯的全光控太赫兹波强度调制系统研究 [J]. 红外与激光工程, 2015, 44(3): 974-978.
- [2] Ma Deyue, Li Xiaoxia, Guo Yuxiang, et al. Research on preparation and properties of graphene/copper nickel ferrite composites [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2018, 47(9): 0921002. (in Chinese)
马德跃, 李晓霞, 郭宇翔, 等. 石墨烯/铜镍铁氧体复合材料的制备及性能研究 [J]. 红外与激光工程, 2018, 47(9): 0921002.
- [3] Shi Yunsheng, Liu Bingqi, Yang Xing. Research on spectral characterization of superlubricity graphite surface [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2017, 25(6): 1513-1518. (in Chinese)
史云胜, 刘秉琦, 杨兴. 超润滑石墨表面的光谱表征研究 [J]. 光学精密工程, 2017, 25(6): 1513-1518.
- [4] Gong Shuang, Tian Jinrong, Li Kexuan, et al. Advances in new two-dimensional materials and its application in solid-state lasers [J]. *Chinese Journal of Optics*, 2018, 11(1): 18-30. (in Chinese)
公爽, 田金荣, 李克轩, 等. 新型二维材料在固体激光器中的应用研究进展 [J]. 中国光学, 2018, 11(1): 18-30.
- [5] Cong C, Yu T, Wang H. Raman study on G mode of

- graphene for determination of edge orientation [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(6): 3175–3180.
- [6] Casiraghi C, Hartschuh A, Qian H, et al. Raman spectroscopy of graphene edges[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(4): 1433–1441.
- [7] Chen Jian, Meng Wenchao, Ling Xiao. Multicolor fluorescent emission of graphene oxide and its application in fluorescence imaging[J]. *Chinese Journal of Optics*, 2018, 11(3): 377–391. (in Chinese)
陈健, 孟文潮, 凌泉. 氧化石墨烯的多色发光及其在荧光成像中的应用[J]. *中国光学*, 2018, 11(3): 377–391.
- [8] Chu Xueying, Sha Xue, Xu Mingze. Application of Raman scattering properties of transition metal dichalcogenides in immunoassays [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2018, 26(3): 572–577. (in Chinese)
楚学影, 沙雪, 徐铭泽. 过渡金属二硫化物拉曼散射在免疫检测中的应用[J]. *光学精密工程*, 2018, 26(3): 572–577.
- [9] Grüneis, A, Saito R, Samsonidze G G, et al. Inhomogeneous optical absorption around the Γ , K , point in graphite and carbon nanotubes [J]. *Physical Review B*, 2003, 67(16): 165402.
- [10] Hao Huanhuan, Liu Jingbing, Li Kunwei. Research progress on characterization of graphene structure by Raman spectroscopy [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2018, 46(5): 1–10. (in Chinese)
郝欢欢, 刘晶冰, 李坤威. 拉曼光谱表征石墨烯结构的研究进展[J]. *材料工程*, 2018, 46(5): 1–10.
- [11] Qin X, Chen X, Zhang F, et al. Polarized Raman scattering of epitaxial graphene prepared by thermal decomposition of SiC [J]. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2018, 7(3): M35–M40.
- [12] Liu X L, Zhang X, Lin M L, et al. Different angle-resolved polarization configurations of Raman spectroscopy: A case on the basal and edge plane of two-dimensional materials[J]. *Chinese Physics B*, 2017 (6): 426–433.
- [13] Yang R, Shi Z, Zhang L, et al. Observation of Raman G-peak split for graphene nanoribbons with hydrogen-terminated Zigzag edges[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(10): 4083–4088.
- [14] Enoki T, Fujii S, Takai K. Zigzag and armchair edges in graphene[J]. *Carbon*, 2012, 50(9): 3141–3145.
- [15] Li Bo, Zhou Lin, Wu Di, et al. Photochemical chlorination of graphene [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(7): 5957–5961.
- [16] You Y M, Ni Z H, Yu T, et al. Edge chirality determination of graphene by Raman spectroscopy [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(16): 163112.