

文章编号:1004-5929(2011)04-0329-07

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

赵伟杰, 刘 剑, 谭平恒*

(中国科学院半导体研究所半导体超晶格国家重点实验室, 北京 100083)

摘 要: 我们利用微机械剥离方法制备了三层石墨烯。在此基础上, 利用两室气体传输法, 以三氯化铁和钾为化学掺杂剂, 成功合成了三层石墨烯的一阶 p 型和 n 型插层化合物。三层石墨烯的高分辨率拉曼光谱具有独特的 2D 谱峰线形, 该线形可以用作指纹来鉴别三层石墨烯。三层石墨烯一阶插层化合物的拉曼光谱表明, 三氯化铁和钾的插层掺杂使得三层石墨烯的层间耦合作用严重减弱, 掺杂剂层之间的每一层石墨烯都具有重掺杂单层石墨烯的物理性质。具有纳米级厚度的多层石墨烯插层化合物的成功制备将为石墨烯在重掺杂情况下的基础物理研究和石墨烯的微纳光电子器件研究打下良好基础。

关键词: 石墨烯; 拉曼光谱; 双共振散射理论; 多层石墨烯插层化合物

中图分类号: O433.4 文献标识码: A

The Synthesis and Raman Characterization of N Type and P Type Intercalation Compounds from Trilayer Graphenes

ZHAO Wei-jie, LIU Jian, TAN Ping-heng*

(State Key Laboratory for Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductor, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract: We prepared trilayer graphene by the means of micromechanical cleavage. Trilayer graphene were intercalated into stage-1 anhydrous ferric chloride (FeCl_3) and potassium (K) intercalation compounds using a two-zone vapour transport method. The 2D band of trilayer graphenes has a distinct lineshape, which can be used as a fingerprint for characterizing trilayer graphenes. The Raman spectra of stage-1 trilayer graphene intercalation compounds indicate that each graphene layer between intercalant layers behaves as a decoupled heavily doped monolayer graphene. The multilayer graphene intercalation compounds with nano-scale thickness have great potential for investigations of fundamental physics and for their applications in electronics and photonics.

Key words: graphene; Raman spectroscopy; double resonance scattering theory; graphene-flake intercalation compounds

收稿日期: 2011-06-30; 收修改稿日期: 2011-09-09

基金项目: 国家自然科学基金 (10874177, 10934007)

作者简介: 赵伟杰 (1982-), 男, 山东烟台, 博士, 研究方向为石墨烯光电子学. E-mail: zhaowj@semi.ac.cn

通讯作者: 谭平恒, 男, 博士, 研究员, 研究方向为凝聚态物理. E-mail: phtan@semi.ac.cn

1 引言

石墨烯(graphene)是由单层碳原子组成的蜂窝状二维结构^[1-3]。石墨烯以一定的次序堆垛起来,就会形成多层石墨烯及石墨^[1-3]。单层和多层石墨烯具有独特的能带结构和新奇的物理性质;因此,它们不仅在凝聚态物理方面具有重要的科研价值,而且在微纳光电子学等诸多领域具有广泛的应用前景^[1-4]。石墨烯自 2004 年被制备成功以来迅速成为科学界研究的热点之一^[1],每年有数以千计的科研论文发表。近年来,随着石墨烯研究的不断发展和深入,已由基本物理性质的研究转向其物理性质的调控研究^[2, 3]。化学掺杂可以被有效地用来调控石墨烯的物理性质,进一步提高石墨烯在微纳光电子学等领域的应用价值^[2-8]。

利用客体原子或分子来逐层掺杂石墨这种母体材料而形成石墨插层化合物(Graphite In-

tercalation Compounds)的方法是石墨化学掺杂的一个重要方法^[9],其中这类客体原子或分子被称为插层剂(Intercalant)^[9]。插层剂跟近邻的碳原子层之间会发生载流子转移^[9]。根据载流子转移的类型,插层剂可以被分为两大类:施主型插层剂和受主型插层剂,其中前者向碳原子提供电子,而后者从碳原子掠取电子;所形成的插层化合物可分别称为 n 型和 p 型插层化合物^[9]。石墨插层化合物中最重要的概念是阶数(stage),其定义为两个相邻插层剂原子或分子层之间的碳原子层的层数^[9]。图 1 给出了 1~3 阶插层化合物的结构示意图。石墨插层化合物既保留了石墨良好的电学、光学和热学等方面的性质,又引入了一些新的物化特性,如超导特性、催化特性和光学特性等等。因此,石墨插层化合物具有广泛的应用前景,例如其可应用于:超导体、电极、储氢材料、显示器、电池和光学偏振器等^[9]。石墨插层化合物的研究已有近

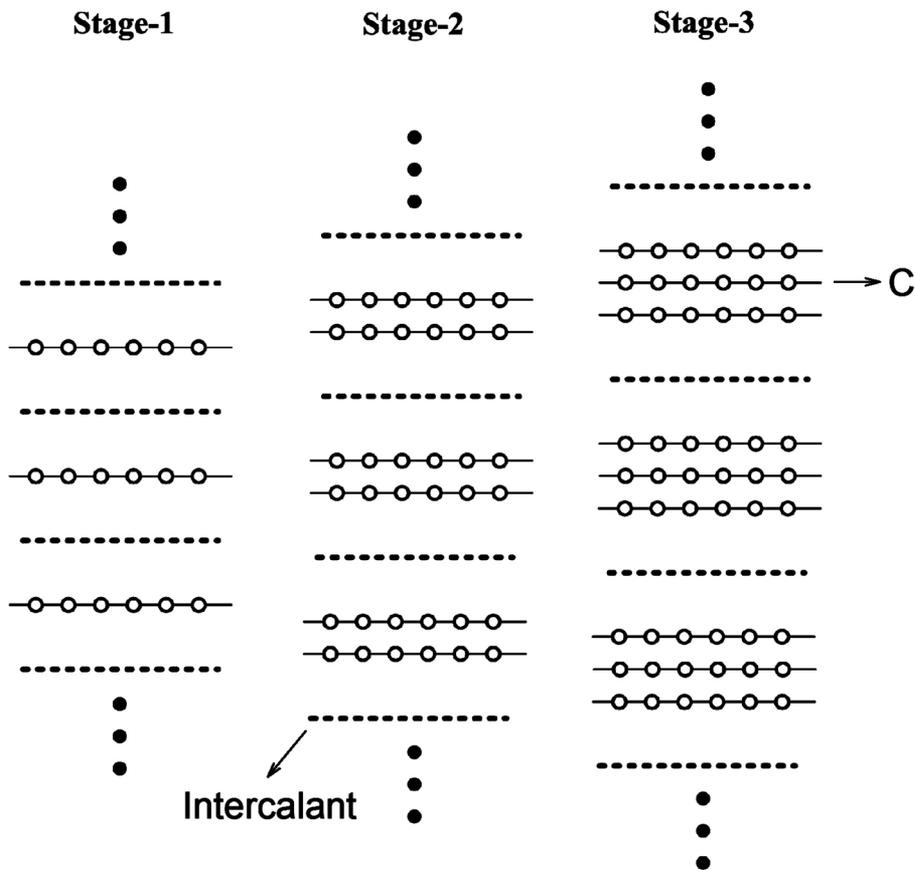


Fig. 1 Schematic of stage 1~3 graphite intercalation compounds

二百年的历史^[9]。但是,传统石墨插层化合物具有明显的缺点:厚度太厚和制备较困难。这些缺点严重降低了石墨插层化合物的实际应用价值。石墨烯的成功制备重新燃起了科学家们的研究插层化合物的热情^[5-8]。具有纳米级厚度的多层石墨烯插层化合物,既可以为基础物理研究提供很好的素材,又必将在微纳光电子学方面具有更好的实用前景。

石墨插层化合物阶数的表征方法主要有 X 射线衍射法和拉曼光谱法^[9]。单层和多层石墨烯具有纳米级别的厚度,而且其尺寸往往只有几个到几十微米,这使得使用 X 射线来表征多层石墨烯插层化合物时往往严重地受到衬底的影响,因此 X 射线衍射表征法将不再适用。拉曼光谱被广泛地利用来研究碳材料的拉曼光谱^[9-24],而且拉曼光谱法受衬底的影响较小,因此拉曼光谱可以无损高效地表征厚度为纳米级别的多层石墨烯插层化合物。本论文以三层石墨烯(trilayer graphene, 3LG)为特例,利用拉曼光谱研究了多层石墨烯插层化合物的独特物理性质。

2 实验装置和实验方法

本论文中所涉及到的拉曼光谱实验均是采用法国 Horiba Jobin Yvon 公司的 LabRam HR800 共焦显微拉曼光谱仪。拉曼光谱的分辨率为 $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ 。所使用的激发光源为 633 nm 激光(He-Ne 激光器)和 532 nm 激光(半导体泵浦固体激光器)。拉曼光谱测试时,为防止出现样品的加热效应^[15],所用激光功率均低于 1mW;所使用的拉曼光谱显微镜物镜包括 100 倍的短焦物镜(数值孔径为 0.90)和 50 倍的长焦物镜(数值孔径为 0.45)。石墨烯样品是通过微机械剥离方法制备的^[25]。所使用的石墨烯衬底为表面有约 293 nm 二氧化硅的硅片。我们首先通过原子力显微镜法和光学衬度法精确测定了石墨烯的层数,然后进行了拉曼光谱表征^[5,6]。本论文所使用的多层石墨烯和石墨的堆垛方式均为 AB 堆垛(Bernal stacking)。

我们以无水三氯化铁和钾为掺杂剂对三层石墨烯和石墨进行了化学掺杂。掺杂方法为传统的石墨插层化合物制备方法:“两室气体传输法”^[9]。具体实验方法为:(1)三氯化铁掺杂:将

石墨烯样品和三氯化铁分别置于玻璃容器的不同位置,用分子泵抽真空至 $1.5 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ 后将玻璃管密封,转移到加热炉,在 330°C 下充分反应 6 小时后取出石墨烯样品,样品温度降至室温后进行拉曼光谱测试。对石墨来说,由于其厚度较厚,反应时间为 30 小时。测量所用的显微镜物镜为 100 倍物镜。(2)钾掺杂:将石墨烯样品和钾放入具有光学窗口的玻璃容器,抽真空后密封,转移到加热炉在 200°C 下充分反应约半小时后降至室温,通过光学窗口对石墨烯样品进行拉曼光谱测试。拉曼实验所用显微镜物镜为 50 倍长焦物镜。

3 结果与讨论

在表征无水三氯化铁和钾插层的三层石墨烯样品以前,我们首先对 1~4 层石墨烯进行了

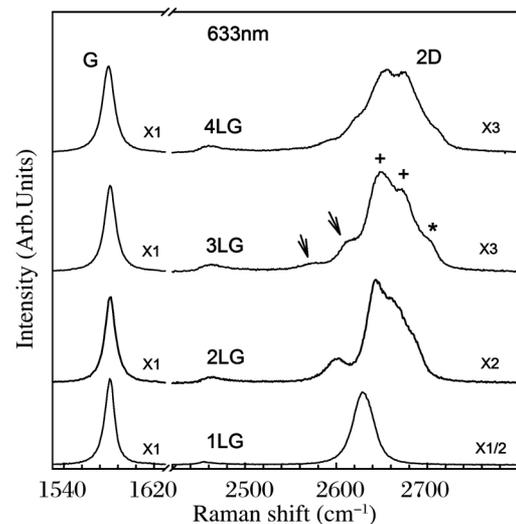


Fig. 2 Raman spectra of pristine one to four-layer graphenes (1~4 LG). The Raman features of the 2D band of 3LG are labeled by arrows, crosses and stars

高分辨率拉曼光谱表征,实验结果如图 2 所示。1~4 层石墨烯的 G 峰均位于 1581 cm^{-1} 附近,为单洛仑兹峰;而 2D 峰的峰形随石墨烯层数的增加变化很大。单层和双层石墨烯的 2D 峰峰形跟文献报道的峰形完全一致,分别可用一个和四个洛仑兹峰拟合^[16,17]。而三层和四层石墨烯的 2D 峰峰形更为复杂,但仍具有独特的结构。石墨的 2D 峰来源于谷间的双共振拉曼散射^[18-20,26],因此石墨及其相关碳材料的 Stokes

和 anti-Stokes 拉曼谱的 2D 峰具有不同的频率^[19-21]。碳材料 2D 峰的双共振拉曼散射与其电子能带结构和声子色散曲线密切相关,因此不同碳材料 2D 峰的激发光能量依赖关系不尽相同^[19-22]。石墨烯的电子能带结构随着层数的变化而变化;层数越多,电子能带结构越复杂。对于单层石墨烯来说,其能带具有一个价带和一个导带,因此双共振散射过程只有一种情况,导致它的 2D 峰为洛伦兹单峰^[16, 17]。与单层石墨烯的能带结构不同,三层石墨烯具有三个价带和三个导带^[27, 28],如图 3a 所示,根据选择定则其双共振散射过程总共有十五种情况(图 3a 中给出

了其中一种情况),即其 2D 峰总共有 15 个组份^[23],这导致其 2D 峰的峰型更复杂。我们根据双共振散射理论^[18, 19, 26]对三层石墨烯 2D 峰的 15 个组份进行了理论计算,计算结果显示三层石墨烯 2D 峰的 15 个组份间存在简并效应,最终可形成七个独立的子峰。因此,三层石墨烯的 2D 峰可由七个子峰来拟合,如图 3b 所示,拟合结果和实验结果符合的非常好。图 3a 中所示的双共振散射过程对应于图 3b 中峰位最低的子峰。因此,2D 峰的独特峰型可以被用作指纹来鉴别三层石墨烯。

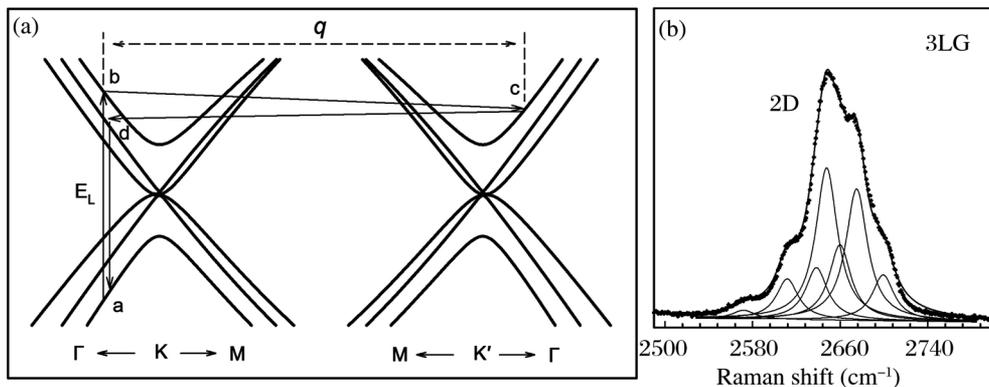


Fig. 3 (a) Electronic band structure of trilayer graphene (3LG) and the illustration of double resonance scattering for its 2D band. (b) The fit to the 2D band of trilayer graphene by seven Lorentzian peaks with the same full width at half maximum of about 25 cm^{-1}

我们以无水三氯化铁和钾为插层剂对三层石墨烯和石墨进行了插层化合物研究。三氯化铁是一种典型的受主型插层剂,它会跟石墨反应形成不同阶数的插层化合物^[9]。对于石墨的一阶三氯化铁插层化合物,其 G 峰为位于 1626 cm^{-1} 的单洛伦兹峰;二阶三氯化铁插层化合物的 G 峰为位于 1612 cm^{-1} 的单洛伦兹峰;而阶数大于二的三氯化铁插层化合物的 G 峰峰位更低且为双峰结构;因此可以通过 G 峰的峰位和峰形确定出三氯化铁插层化合物的阶数^[9]。如图 4a 所示,灰色线条为掺杂前三层石墨烯和石墨的 G 峰,均位于 1581 cm^{-1} 附近;掺杂后石墨的 G 峰蓝移到 1626 cm^{-1} ,表明已经形成了一阶插层化合物;三层石墨烯的 G 峰蓝移到 1624.6 cm^{-1} ,略小于一阶插层化合物的 G 峰峰位但远高于二阶插层化合物的 G 峰峰位^[9],而且其峰

形为单洛伦兹峰,这表明已形成了三层石墨烯的一阶三氯化铁插层化合物。由于三层石墨烯的碳原子层数很少,三氯化铁的去吸附效应和去插层效应对整体掺杂度的影响要大于石墨的情况,因此其 G 峰峰位略低于石墨一阶三氯化铁插层化合物的 G 峰峰位。多层石墨烯和石墨被掺杂成一阶三氯化铁插层化合物后,其 2D 峰峰形由多峰结构变为单峰结构,如图 4a 所示;这表明随着碳原子层之间的层间距变大(从 3.35 \AA 增大到 9.37 \AA)^[9],碳原子层间的耦合作用严重减弱,每个碳原子层都相当于独立的 p 型重掺杂的单层石墨烯。

钾是一种典型的施主型插层剂。对于石墨的一阶钾插层化合物来说,其 G 峰为位于 1500 cm^{-1} 附近具有 Breit-Wigner-Fano 线型(我们简称为 Fano 线型)的宽峰,同时在 560 cm^{-1}

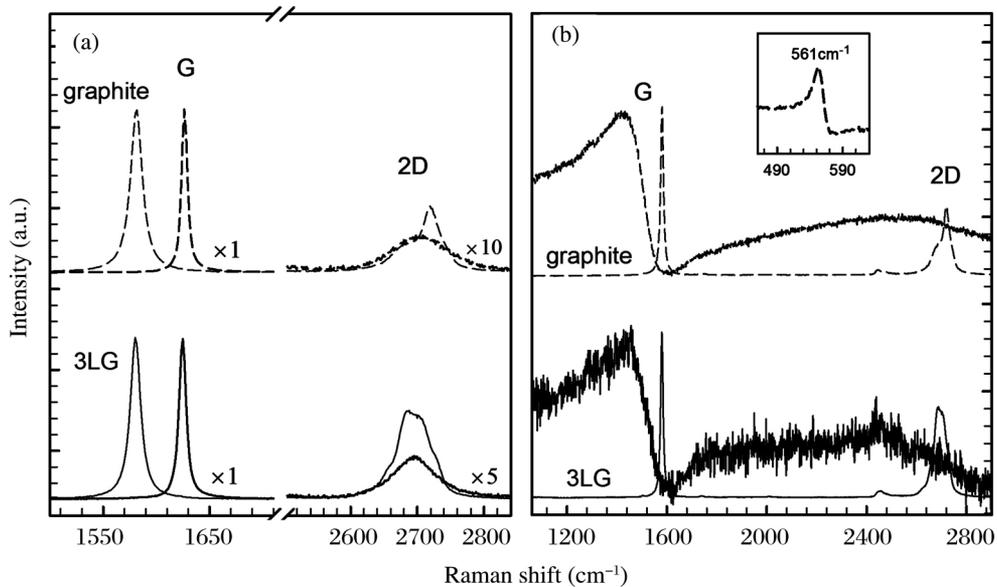


Fig. 4 Raman spectra of pristine (gray-solid lines) and intercalated (black-solid lines) 3LG, and pristine (gray-dashed lines) and intercalated (black-dashed) graphite with intercalants of (a) FeCl_3 and (b) K. The inset shows a Breit-Wigner-Fano band at 561cm^{-1} in K-intercalated graphite. The Raman spectra were excited by a 532 nm laser

附近也会出现具有 Fano 线型的宽峰(见图 4b 黑色短划线和插图);二阶钾插层化合物的 G 峰为位于 1599cm^{-1} 的单洛仑兹峰;阶数大于二的钾插层化合物的 G 峰为双峰结构;因此,同样可以通过 G 峰的峰位和峰形确定出钾插层化合物的阶数^[9]。图 4b 给出了钾掺杂前后三层石墨烯和石墨的拉曼光谱图。石墨掺杂后在 560cm^{-1} 和 1500cm^{-1} 附近出现了具有 Fano 线型的宽峰,这表明石墨已经形成了一阶钾插层化合物。在石墨的一阶钾插层化合物中,碳原子层的排列方式由 AB 堆垛变成了 AA 堆垛,因此一阶钾插层化合物整体可被看作是一种超晶格结构;位于 560cm^{-1} 附近的特征峰来源于形成超晶格后由布里渊区边缘 M 点折叠到布里渊区中心 Γ 点的 C_z 模^[9]。三层石墨烯掺杂后,在 1500cm^{-1} 附近也出现了类似于石墨一阶钾插层化合物所具有的 Fano 线型宽峰;由于在低波数范围内存在来源于硅衬底的很强的特征峰,因此在 560cm^{-1} 附近无法观察到清晰的具有 Fano 线型的宽峰。但由于三层石墨烯只有三层碳原子,如果存在不均匀掺杂或者阶数混合的状态,必然会出现更高阶钾插层化合物所对应的频率高于 1590cm^{-1} 的特征峰^[9]。三层石墨烯掺杂后被观察到与石

墨一阶钾插层化合物相似的位于 1500cm^{-1} 的特征峰说明三层石墨烯已经被插层形成了一阶的钾插层化合物。

最近的研究结果显示石墨的一阶钾插层化合物的电子能带结构跟相应重掺杂的单层石墨烯的能带结构一致^[29],即石墨一阶钾插层化合物中的每个碳原子层都相当于独立的 n 型重掺杂的单层石墨烯。如图 4b 所示,三层石墨烯和石墨的一阶钾插层化合物在 1500cm^{-1} 附近的具有 Fano 线型的宽峰几乎完全一致,表明其与母体材料的层数无关。因此,位于 1500cm^{-1} 附近的具有 Fano 线型的宽峰来源于 n 型重掺杂的单层石墨烯;其为平面内振动模式^[9]。石墨一阶钾插层化合物中 G 峰的 Fano 线型来源于独立的 E_{2g} 模式与连续的声音态或电子态之间的干涉散射^[9, 24]。早期的理论认为 Fano 线型来源于位于 1585cm^{-1} 的 E_{2g} 模式与连续的声音态之间的干涉散射^[24]。最新的理论计算结果显示,在石墨的一阶钾插层化合物中, E_{2g} 模式位于 1530cm^{-1} 附近^[30],这与我们的实验结果符合的很好。因此,G 峰的 Fano 线型应该来源于独立的 E_{2g} 模式与连续的电子态之间的相干散射,而不是 E_{2g} 模式与连续的多声子态之间的相干

散射。

4 结论

三层石墨烯的 2D 峰具有独特的峰形, 可以作为指纹来鉴别三层石墨烯。基于双共振散射理论的计算结果显示三层石墨烯的 2D 峰包含七个独立的子峰。在合适的反应条件下, 三层石墨烯可以被掺杂成一阶的三氯化铁插层化合物和钾插层化合物, 其中每个碳原子层都相当于独立的被重掺杂单层石墨烯。这种具有纳米级厚度的多层石墨烯一阶插层化合物的制备成功既为重掺杂石墨烯物理性质的研究提供了优良的素材, 又将提高插层化合物在微纳光电子学等领域的应用价值。

参考文献:

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666–669.
- [2] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene [J]. *Nature Materials*, 2007, 6(3): 183–191.
- [3] Geim A K. Graphene: Status and Prospects [J]. *Science*, 2009, 324(5934): 1530–1534.
- [4] Bonaccorso F, Sun Z, Hasan T, *et al.* Graphene photonics and optoelectronics [J]. *Nature Photonics*, 2010, 4(9): 611–622.
- [5] Zhao W J, Tan P H, Zhang J, *et al.* Charge transfer and optical phonon mixing in few-layer graphene chemically doped with sulfuric acid [J]. *Physical Review B*, 2010, 82(24): 245423.
- [6] Zhao W J, Tan P H, Liu J, *et al.* Intercalation of Few-Layer Graphite Flakes with FeCl_3 : Raman Determination of Fermi Level, Layer by Layer Decoupling, and Stability [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(15): 5941–5946.
- [7] Jung N, Kim N, Jockusch S, *et al.* Charge Transfer Chemical Doping of Few Layer Graphenes: Charge Distribution and Band Gap Formation [J]. *Nano Letters*, 2009, 9(12): 4133–4137.
- [8] Zhan D, Sun L, Ni Z H, *et al.* FeCl_3 -Based Few-Layer Graphene Intercalation Compounds: Single Linear Dispersion Electronic Band Structure and Strong Charge Transfer Doping [J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20:3504–3509.
- [9] Dresselhaus M S, Dresselhaus G. Intercalation compounds of graphite [J]. *Advances in Physics*, 2002, 51(1): 1–186.
- [10] 谭平恒, 余国滔, 黄福敏, 等. 碳纳米管和高取向热解石墨的拉曼光谱对比研究 [J]. *光散射学报*, 1996, 8(3): 125–130 (Tan Pingheng, Yue Kwok To, Huang Fumin, *et al.* A Comparative Raman Study of Carbon Nanotubes and the Highly Oriented Pyrolytic Graphite [J]. *The Journal of Light Scattering*, 1996, 8(3): 125–130).
- [11] 黄福敏, 余国滔, 谭平恒, 等. 碳纳米管的拉曼光谱及其温度效应 [J]. *光散射学报*, 1998, 10(1): 10–16 (Huang Fumin, Yue Kwok To, Tan Pingheng, *et al.* Raman Spectra of Carbon Nanotubes and Their Temperature Effect [J]. *The Journal of Light Scattering*, 1998, 10(1): 10–16).
- [12] 王玉芳, 蓝国祥. 碳纳米管的结构, 对称性及晶格动力学 [J]. *光散射学报*, 1999, 11(1): 36–45 (Wang Yufang, Lan Guoxiang. Structure, Symmetry and Lattice Dynamics of Carbon Nanotubes [J]. *The Journal of Light Scattering*, 1999, 11(1): 36–45).
- [13] 王玉芳, 张振生, 刘浩然, 等. 催化剂比例对单壁碳纳米管制备的影响 [J]. *光散射学报*, 2001, 13(2): 108–113 (Wang Yufang, Zhang Zhensheng, Liu Haoran, *et al.* Effect of Catalyst Concentration on the Synthesis of Single-walled Carbon Nanotubes [J]. *The Journal of Light Scattering*, 2001, 13(2): 108–113).
- [14] 郝志强, 王玉芳, 李利伟, 等. 高温下单壁碳纳米管的拉曼光谱研究 [J]. *光散射学报*, 2003, 15(3): 166–169 (Hao Zhiqiang, Wang Yufang, Li Liwei, *et al.* The Raman Research of Single Wall Carbon Nanotubes at High Temperature [J]. *The Journal of Light Scattering*, 2003, 15(3): 166–169).
- [15] Tan P H, Deng Y M, Zhao Q, *et al.* The intrinsic temperature effect of the Raman spectra of graphite [J]. *Applied Physics Letters*, 1999, 74(13): 1818–1820.
- [16] Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V, *et al.* Raman spectrum of graphene and graphene layers [J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97(18): 187401.
- [17] Ferrari A C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects [J]. *Solid*

- State Communications, 2007, 143(1-2): 47-57.
- [18] Saito R, Jorio A, Souza A G, *et al.* Probing phonon dispersion relations of graphite by double resonance Raman scattering [J]. Physical Review Letters, 2002, 88(2): 027401.
- [19] Tan P H, An L, Liu L Q, *et al.* Probing the phonon dispersion relations of graphite from the double-resonance process of Stokes and anti-Stokes Raman scatterings in multiwalled carbon nanotubes [J]. Physical Review B, 2002, 66(24): 245410.
- [20] Tan P H, Hu C Y, Dong J, *et al.* Polarization properties, high-order Raman spectra, and frequency asymmetry between Stokes and anti-Stokes scattering of Raman modes in a graphite whisker [J]. Physical Review B, 2001, 64(21): 214301.
- [21] Tan P H, Deng Y M, Zhao Q. Temperature-dependent Raman spectra and anomalous Raman phenomenon of highly oriented pyrolytic graphite [J]. Physical Review B, 1998, 58(9): 5435-5439.
- [22] Tan P H, Tang Y, Deng Y M, *et al.* Resonantly enhanced Raman scattering and high-order Raman spectra of single-walled carbon nanotubes [J]. Applied Physics Letters, 1999, 75(11): 1524-1526.
- [23] Malard L M, Pimenta M A, Dresselhaus G, *et al.* Raman spectroscopy in graphene [J]. Physics Reports-Review Section of Physics Letters, 2009, 473(5-6): 51-87.
- [24] Eklund P C, Subbaswamy K R. Analysis of Breit-Wigner Line-Shapes in the Raman-Spectra of Graphite-Intercalation Compounds [J]. Physical Review B, 1979, 20(12): 5157-5161.
- [25] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, *et al.* Two-dimensional atomic crystals [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2005, 102(30): 10451-10453.
- [26] Thomsen C, Reich S. Double resonant Raman scattering in graphite [J]. Physical Review Letters, 2000, 85(24): 5214-5217.
- [27] Partoens B, Peeters F M. From graphene to graphite: Electronic structure around the K point [J]. Physical Review B, 2006, 74(7): 075404.
- [28] Ohta T, Bostwick A, Mcchesney J L, *et al.* Interlayer interaction and electronic screening in multilayer graphene investigated with angle-resolved photoemission spectroscopy [J]. Physical Review Letters, 2007, 98(20): 206802.
- [29] Gruneis A, Attacilite C, Rubio A, *et al.* Angle-resolved photoemission study of the graphite intercalation compound KC_8 : A key to graphene [J]. Physical Review B, 2009, 80(7): 075431.
- [30] Saitta A M, Lazzeri M, Calandra M, *et al.* Giant nonadiabatic effects in layer metals: Raman spectra of intercalated graphite explained [J]. Physical Review Letters, 2008, 100(22): 226401.