

在不同应力下石墨烯中拉曼谱的 G 峰劈裂的变化*

陈东猛[†]

(中国石油大学物理科学与技术学院, 东营 257061)

(2009 年 7 月 12 日收到; 2010 年 3 月 30 日收到修改稿)

应用计及五阶近邻的力常数模型, 研究了单轴应力下的石墨烯和芳香烃分子三明治型贴层的石墨烯中拉曼谱的 G 峰劈裂. 计算结果表明对称性的降低解除了 G 峰对应的在 Γ 点的面内的纵波光学模声子和横波光学模声子能量简并, 从而 G 峰劈裂为 G^+ 和 G^- 两个峰. 在单轴应力作用下, C—C 键的伸长致使力常数减小, 软化了面内的光学模声子, 导致两个 G 峰都红移; 芳香烃分子对石墨烯产生的沿分子长短边方向不同的应力作用, 使得 G 峰对应的两支光学模声子的频率一支发生蓝移, 而另一支发生红移. 这解释了两种应力情况下石墨烯的拉曼谱实验中 G 峰不同的劈裂现象.

关键词: 力常数模型, 石墨烯, 拉曼 G 峰劈裂

PACC: 6300, 7830

1. 引 言

石墨烯 (graphene) 是具有蜂窝状晶体结构的碳原子单层. 自从 2004 年实验上发现这种材料^[1]以来, 由于其特殊的性质, 引起了广泛的兴趣. 它的电荷载流子的无质量的相对论狄拉克费米子的特征, 反常的量子霍尔效应, 以及甚至在室温下就具有弹道运输的特征等^[2], 使得石墨烯为基础研究和实际应用研究提供了一个广阔的平台.

应力作用是一种有效的改变材料性质的途径, 例如微电子技术中, 利用拉伸硅基片的方法来提高迁移率. 理论上最近提出利用拉伸作用在 K 点打开能隙, 从而使石墨烯由半金属变为更加实用的半导体的方案^[3-8]. 对外延生长的石墨烯不可避免的受到衬底的应力作用^[9,10], 而对吸附了分子的石墨烯也会受到分子的吸附作用. 应力作用将改变声子的振动频率, 而拉曼谱则是广泛应用于测量石墨烯声子的主要技术^[11]. 利用拉曼谱不仅可以区分石墨样品的层数^[11], 还可确定掺杂的数量和无序的存在与否^[12,13]及热导^[14]等. 最近人们测量了在单轴拉伸应力下的^[3,15]以及三明治型上下面均匀吸附芳香烃 1,3,6,8 四苯磺酸钠 (TPA) 分子^[16]的石墨烯的拉曼谱. 实验表明, 原本无应力时在 Γ 点的面内的能量

简并的两支光学模声子 (纵波支 LO 和横波支 TO) 对应的 G 峰 ($1580-1590 \text{ cm}^{-1}$), 在应力作用下劈裂成为两个峰 G^+ 和 G^- . 并且, 在单轴拉伸应力下, G^+ 和 G^- 两个峰都发生红移, 两峰间的劈裂随应力的增大而单调增加; 而贴层 TPA 分子的石墨烯 G^- 出现较大的红移, 而 G^+ 发生蓝移. 两种应力下的石墨烯的拉曼谱 G 峰表现出明显的不同的劈裂方式. 目前还缺乏理论上对该现象的解释. 应用计及五阶近邻的力常数模型^[17], 本文指出应力下石墨烯对称性的降低导致了 G 峰的劈裂, 而 TPA 贴层分子对石墨烯层产生的拉伸应力导致的 C—C 键的变化方式不同于单轴应力的作用, 使得两种应力下出现了不同的 G 峰的劈裂现象.

2. 力常数模型和计算方法

力常数模型是研究石墨烯声子谱的有效方法^[17-20]. 该模型是用力常数参数来表示原子间相互作用势, 从而通过调节力常数参数得到声子色散关系. 为简单起见, 我们先以每个原胞包含一个原子的简单晶格为例介绍力常数模型中计算声子色散关系的动力学矩阵. 设晶体的原胞数为 N , 原子质量为 M . t 时刻 l 原胞中原子的瞬时位置为

$$\mathbf{X}_l(t) = \mathbf{R}_l + \mathbf{u}_l(t), \quad (1)$$

* 中国石油大学 (华东) 科研启动基金 (批准号: Y081815) 资助的课题.

[†] E-mail: dmchen@upc.edu.cn

\mathbf{R}_l 为原子的平衡位置, $\mathbf{u}_l(t)$ 则代表此原子的位移. 在简谐近似下, 原子的运动方程表示为

$$M\ddot{\mathbf{u}}_n = - \sum_m \Phi(\mathbf{R}_n, \mathbf{R}_m) \cdot \mathbf{u}_m, \quad (2)$$

式中 $\Phi(\mathbf{R}_n, \mathbf{R}_m)$ 表示原子 n 与 m 耦合的 3×3 的力常数张量. 晶格的平移对称性使得方程的解满足布洛赫特征 $\mathbf{u}_n^q(t) = \mathbf{A}e^{iq \cdot \mathbf{R}_n} e^{-i\omega t}$, 其中 \mathbf{A} 是振动模, ω 为振动频率, q 为波矢. 将布洛赫特征解代入(2)式, 运动方程变为

$$\omega^2 \mathbf{M} \mathbf{A} = \sum_m \Phi(\mathbf{R}_n, \mathbf{R}_m) e^{iq \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)} \mathbf{A}, \quad (3)$$

令 $\mathbf{D}(\mathbf{q}) = 1/M \sum_m \Phi(0, \mathbf{R}_m) e^{iq \cdot \mathbf{R}_m}$, 上式可简化为

$$\mathbf{D}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{A} = \omega^2 \mathbf{A}, \quad (4)$$

$\mathbf{D}(\mathbf{q})$ 即为动力学矩阵, 是厄米的. 对每一个波矢 q 对角化动力学矩阵 $\mathbf{D}(\mathbf{q})$, 即可得到本征值 $\omega^2(\mathbf{q})$ 和本征矢 $\mathbf{A}(\mathbf{q})$. 将上述理论从单原子单胞晶格拓展到石墨烯的两原子单胞情形, 动力学矩阵则含有 6×6 个元素, 因此对每一个波矢 q 对应于 6 个本征频率 $\omega_s(\mathbf{q})$, $s = 1, \dots, 6$.

我们应用 Saito 等^[17] 提出的力常数模型, 将其拓展到五阶近邻情形来计算石墨烯的声子模式. 这样, 力常数模型将由参数化的实空间的一组 15 个可调力常数参数组成. 描述一个原子与其任一坐标轴上(如 x 轴) n 阶近邻的原子间相互作用的力常数张量可表示为

$$\Phi = \begin{pmatrix} \phi_r^{(n)} & 0 & 0 \\ 0 & \phi_{ii}^{(n)} & 0 \\ 0 & 0 & \phi_{io}^{(n)} \end{pmatrix}, \quad (5)$$

其中 $\phi_r^{(n)}$, $\phi_{ii}^{(n)}$ 和 $\phi_{io}^{(n)}$ 代表 n 阶近邻的径向(键的拉伸)和面内面外的切向(键的弯曲)方向的力常数参数. 径向即为键的方向, 两个切向垂直于径向, 如图 1 所示. 而同阶近邻的其它非 x 轴上的原子对应的力常数张量可通过旋转(5)式张量得到. 例如对图 1 中原子 A 和最近邻的 B_p ($p = 2, 3$) 原子间的力常数张量 $\Phi^{(A, B_p)}$ 可经如下操作得到:

$$\Phi^{(A, B_p)} = \mathbf{U}_z^{-1}(\theta_p) \Phi^{(A, B_1)} \mathbf{U}_z(\theta_p), \quad (6)$$

$\mathbf{U}_z(\theta_p)$ 是绕 z 轴的么正变换矩阵,

$$\mathbf{U}_z(\theta_p) = \begin{pmatrix} \cos(\theta_p) & \sin(\theta_p) & 0 \\ -\sin(\theta_p) & \cos(\theta_p) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (7)$$

θ_p 是原子 B_1, A 和 B_p 间的夹角. 通过对角化计及五阶近邻的动力学矩阵, 我们就可以得到石墨烯的声子谱, 并且五阶近邻的力常数模型得到的石墨烯的

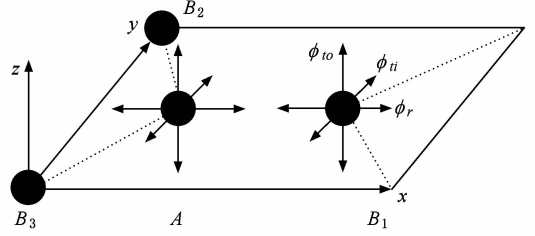


图 1 A 和 B_1 原子的力常数(ϕ_r, ϕ_{ii} 和 ϕ_{io} 分别代表最近邻原子间的径向(键的拉伸)分量和面内及面外的切向分量(键的弯曲). B_2 和 B_3 是等价于 B_1 原子的最近邻的原子)

声子谱已与实验符合的非常好^[18]. 在弹性应力作用下, 可假设如 γ 方向的应力 ε_γ 与 C—C 键长沿 γ 方向的变化量 Δr_γ 成正比, 即 $\varepsilon_\gamma = \partial \varepsilon_\gamma / \partial \gamma \Delta r_\gamma$, 其中 $\partial \varepsilon_\gamma / \partial \gamma$ 为常数. 无应力时石墨烯中各 C—C 键长 r_0 相同, 因此可进一步假设应力与键长的伸长率 P_γ ($P_\gamma = \Delta r_\gamma / r_0$) 成正比, 即

$$\varepsilon_\gamma = c P_\gamma. \quad (8)$$

上式中比例系数 $c = \partial \varepsilon_\gamma / \partial \gamma \cdot r_0$. 应力作用下石墨烯中 C—C 键的伸长或缩短导致了各阶力常数的变化. Saito 等^[17] 研究碳纳米管的声子谱时, 采用在石墨烯中各键力常数的基础上, 假设键的伸长对应于力常数的减少, 并且在键长改变较小时, 力常数的减小的百分比正比于键的伸长率, 在此基础上得到了与实验符合的很好的碳纳米管的声子谱. 我们在处理应力下的石墨烯的声子谱时, 将采用这种假设. 对石墨烯, 单轴应力仅作用于 x - y 平面内, 则沿键长的径向分量 ϕ_r 和平面内的切向分量 ϕ_{ii} 产生增量, 而平面外的切向分量 ϕ_{io} 不变. 对贴层芳香烃 TPA 分子的石墨烯, 由于分子上下两层紧密的排列在石墨上下两面, 因此沿垂直石墨烯方向的应力假设为相互抵消是合理的. 假定应力作用下石墨烯在 x 方向伸长率 P_x , 在 y 轴方向伸长率 P_y . 依照 Saito 在处理碳纳米管的声子谱时的假设^[17], 力常数 ϕ_r 和 ϕ_{ii} 重新标定为

$$\phi_r'^{(n)} = \phi_r^{(n)} [1 - \alpha(x^2 P_x + y^2 P_y) / r^2], \quad (9)$$

$$\phi_{ii}'^{(n)} = \phi_{ii}^{(n)} [1 - \alpha(x^2 P_x + y^2 P_y) / r^2], \quad (10)$$

其中, $\phi_{r(ii)}'^{(n)}$ 和 $\phi_{r(ii)}^{(n)}$ 分别为施加应力后和无应力下的 n 阶力常数. r 为键长, x 和 y 为键长 r 的两分量. 减号表示 C—C 键伸长造成了力常数的减少. α 为力常数随键长变化的比例关系. 对无应力下的石墨烯, 利用文献中的力常数表^[18], 我们得到了与文献^[18]中一致的声子谱, 如图 2 所示. 在布里渊区的

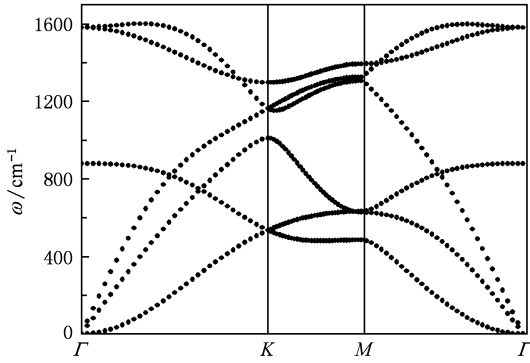


图2 计及五阶近邻的力常数模型下得到的石墨烯的声子色散关系

中心 Γ 点 1581 cm^{-1} 处是两支简并的面内的光学模声子 LO 和 TO. 879 cm^{-1} 处对应在石墨烯面外的光学模声子支. 另外三支对应石墨烯的声学模声子.

3. 单轴应力作用的石墨烯和贴层 TPA 分子的石墨烯 G 峰的劈裂

3.1. 单轴应力作用的石墨烯 G 峰的劈裂

为讨论方便, 不失一般性的假定单轴应力沿 x 轴方向. 在单轴应力下沿 x 轴和 y 轴的应力间满足关系: $\varepsilon_{yy} = -\nu\varepsilon_{xx}$, 其中 ε_{xx} 和 ε_{yy} 分别为沿 x 和 y 的应力, ν 为泊松比. 对于自由悬浮的单层石墨, 可取泊松比 $\nu \sim 0.13$ ^[21]. 考虑实验中单轴应力是通过衬底作用到石墨烯上, 石墨烯要受到衬底的影响^[15], 在计算过程中假定石墨烯泊松比为 $\nu = -0.3$. 应力作用下键长伸长的不均匀性, 导致石墨烯的对称性降低. 对称性的降低使得无应力下拉曼谱中 G 峰对应的简并的两支光学模声子劈裂开来, 非常类似于碳纳米管的明显的 G 峰的劈裂^[22], 并且随着应力增加两类键长差别加大. 为了方便, 仿照碳纳米管的规定用 G^+ 对应 TO 声子, 用 G^- 对应 LO 声子. 在图 3 中给出了 G^+ 和 G^- 峰对应的声子频率对力常数 x 分量变化率的依赖关系. 按照力常数模型, C—C 键的伸缩与力常数的减增相对应. 对于沿应力方向的 LO 声子振动模式, 由于在单轴应力下键长沿应力方向增大, 导致应力方向力常数显著减小, 因此 LO 声子频率变小, 发生红移. 然而, 按照泊松关系, 在 y 轴方向上产生的是对石墨烯的压应力. 在压应力下, y 轴方向键长收缩, 则与之对应的 TO 声子模式的频率增大, 应发生蓝移. 但是, 如图 3 所示, TO 声子频

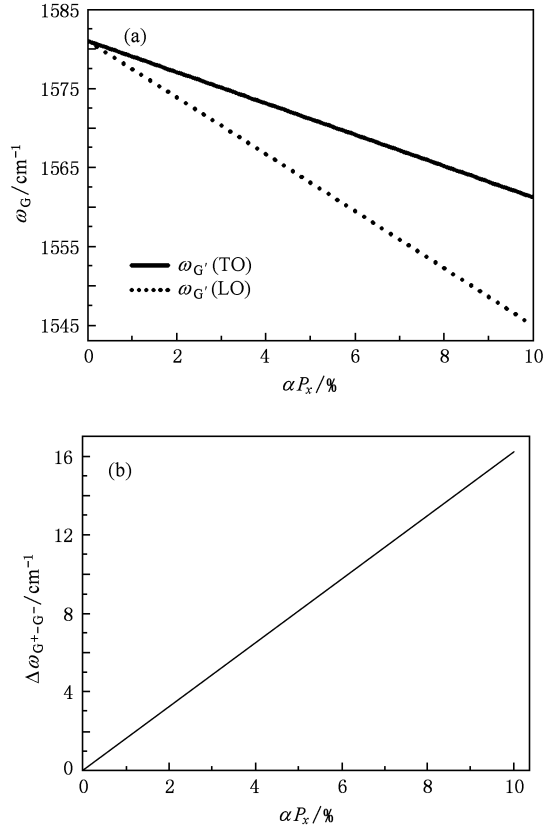


图3 (a) Γ 点处的光学模声子频率 ω_{G^+} 和 ω_{G^-} 随力常数 x 分量变化率 αP_x 的变化关系 (其中 ω_{G^+} 支为 TO 声子, ω_{G^-} 为面内 LO 声子); (b) 两光学模声子频率之差 $\omega_{G^+} - \omega_{G^-}$ 与 αP_x 的关系

率也发了红移. 这是因为在单轴应力下, 由于沿键长的 x 轴的伸长远大于 y 轴的压缩, 因此总体来看每个 C—C 键都增长了, 那么每个键的力常数都相应地减小, 因此两支光学声子频率都出现了红移. 并且, C—C 键越偏离 x 方向键长增加越小, 导致力常数 x 分量的减小率大于 y 分量的减小率, 从而沿 y 轴方向的 TO 声子频率大于沿应力 x 方向振动的 LO 声子的频率. 由图 3 可知, 随着 αP_x 增加 G^+ 和 G^- 对应的声子的频率差 $\Delta\omega = \omega_{G^+} - \omega_{G^-}$ 的变化率为 $\partial\omega/\partial(\alpha P_x) = 1.62 \text{ cm}^{-1}$. 对 G^+ 支光学模声子其频率变化率为 $\partial\omega_{G^+}/\partial(\alpha P_x) = 1.98 \text{ cm}^{-1}$, 而对 G^- 支 $\partial\omega_{G^-}/\partial(\alpha P_x) = 3.61 \text{ cm}^{-1}$. 按照前面分析, 对应 y 轴压缩应力小于 x 轴方向单轴应力, 因此 G^+ 峰的对声子频率随力常数的变化率小于 G^- 峰的频率变化. 取 $\alpha = 8.78$, 那么 $\partial\omega_{G^+}/\partial P_x = 17.38 \text{ cm}^{-1}$, $\partial\omega_{G^-}/\partial P_x = 37.10 \text{ cm}^{-1}$. 对比于 Mohiuddi 等^[15] 的单轴应力实验结果 $\partial\omega_{G^+}/\partial P_x = 10.8 \text{ cm}^{-1}$, $\partial\omega_{G^-}/\partial P_x = 31.70 \text{ cm}^{-1}$, G^+ 支对应的声子的红移

幅度比实验值大. 这是因为在实验中对石墨烯还有衬底层和实验中的弯曲应力的作用, 这导致在同样 x 轴的应力下, y 轴相应的收缩应力变大, 导致 y 方向的力常数变化减缓. 为了说明泊松系数的变化对两支光学支红移对应力的响应, 图 4 计算了 x 轴应力 $\alpha P_x = 10\%$ 时, 不同泊松系数对应的 y 轴应力下的 G^+ 和 G^- 对应的声子频率变化和它们的频率差. 由图 4 可以看出, 随着 y 轴应力的增加, G^+ 支声子频率的增加要大于 G^- 支声子频率的增加, 因此两者之差进一步增大, 这从一个方面定性说明了我们的理论结果与实验结果的出现的差别.

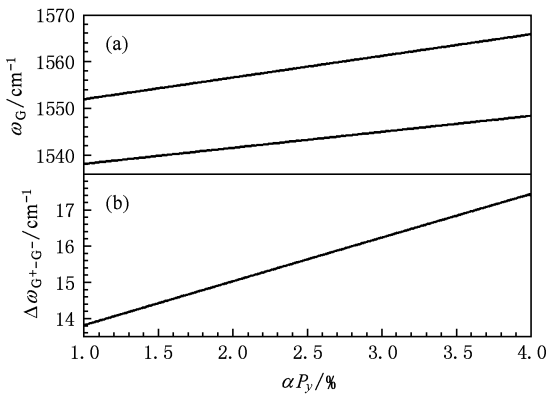


图 4 (a) 和 (b) 分别为 G^+ 和 G^- 两峰值对应的光学模声子频率 ω_{G^+} 和 ω_{G^-} 及其频率差 $\omega_{G^+ - G^-}$ 随力常数 y 分量的变化

3.2. TPA 帖层分子下石墨烯 G 峰的劈裂

最近 Dong 等^[16] 通过吸附芳香烃分子有效地将石墨剥离成为石墨烯单层, 同时芳香烃分子将单层石墨烯夹在中间, 形成具有三明治结构的石墨烯. 实验发现很难将两贴层分子去掉, 说明芳香烃分子与石墨烯间具有较强的结合力. 因此芳香烃分子贴

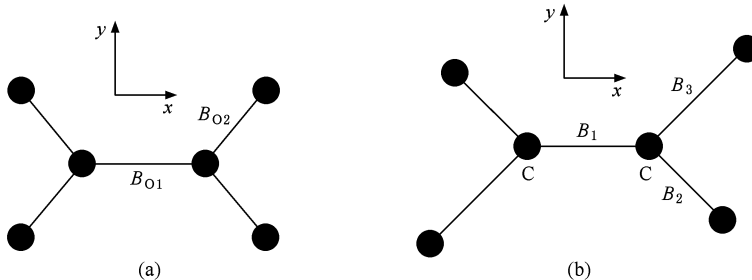


图 6 两种可能的三明治型贴层 TPA 分子的石墨烯的单元结构 (a) 中 B_{01} 的键长大于 B_{02} 的键长, 对应 TPA 分子正对石墨烯排列的结构; (b) 中 B_3 键伸长, B_2 键缩短. 对应 TPA 分子与石墨烯错开排列的结构

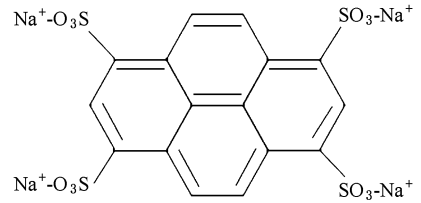


图 5 TPA 分子的结构

层对石墨烯产生应力作用, 从而改变石墨烯的力常数. 拉曼散射实验也表现出纯石墨烯中简并的 G 峰劈裂为 G^+ 和 G^- 两峰. 不同于单轴应力的情况, 此时 G^+ 峰蓝移, 而 G^- 峰红移. 按照拉曼谱的特征, 拉曼谱仍然是石墨烯的声子振动模式, 因此芳香烃分子只是通过和石墨烯的相互作用, 使石墨烯的声子模式发生了偏移. 这也表明贴层 TPA 分子的石墨烯单胞仍可视作包含两个原子. *Demol*³ 结构优化结果^{a)} 表明芳香烃分子 TPA 有两种能量相近的相对于石墨烯的排列方式: 一种是 TPA 分子的苯环正对石墨烯的碳原子六面体, 其对应单胞如图 6(a) 所示; 另一种是 TPA 分子的苯环中心正对石墨烯的碳原子, 芳香烃分子与石墨烯发生错位, 其对应单胞如图 6(b) 所示. 并且 TPA 分子都为同方向排列. 由于芳香烃 TPA 分子的各向异性特征, 导致石墨烯沿 TPA 分子的长边方向键 B_{01} 及 B_3 键伸长, 而沿 TPA 的短方向 B_{02} 及 B_2 键缩短, 如图 6 所示. 低对称的芳香烃分子通过与石墨烯的相互作用, 导致石墨烯的对称性降低, 从而拉曼谱中 G 峰能量简并的两支光学模声子劈裂开来. 图 7 给出了两种畸变结构下的 G 峰对应的声子频率分别随 B_{01} 键的力常数变化率 αP_{01} 和 B_3 键的力常数变化率 αP_3 的变化关系. 其中对第一种结构的力常数的变化率我们设定 $\alpha P_{01} = -\alpha P_{02}$; 对第二种结构我们设定 $\alpha P_3 = -\alpha P_2$, 并

且假定 $\alpha P_1 = 0.1\alpha P_3$. 随着力常数变化率的增加每种结构的两种键的力常数差别逐渐增大, 因此两支光学模声子频率之差逐渐增大. 对第一种结构, 当 $\alpha P_3 = 6.0\%$ 时, $\omega_{G^+} = 1591.6 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{G^-} = 1567.2 \text{ cm}^{-1}$; 对第二种结构, 当 $\alpha P_{01} = 6.0\%$ 时, $\omega_{G^+} = 1590.5 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{G^-} = 1569.9 \text{ cm}^{-1}$. 这与实验中 TPA

贴层的石墨烯的拉曼谱中 G 峰的劈裂^[16] 定量上已符合得很好. 由力常数模型计算结果表明, 两支光学模声子对应的本征矢与 B_1 键夹角相同为 $\pi/4$, 因此 B_1 键力常数对两声子模式的振动频率的贡献相同, 不再画出 B_1 键的力常数的变化率 αP_1 对两光学声子的频率的影响.

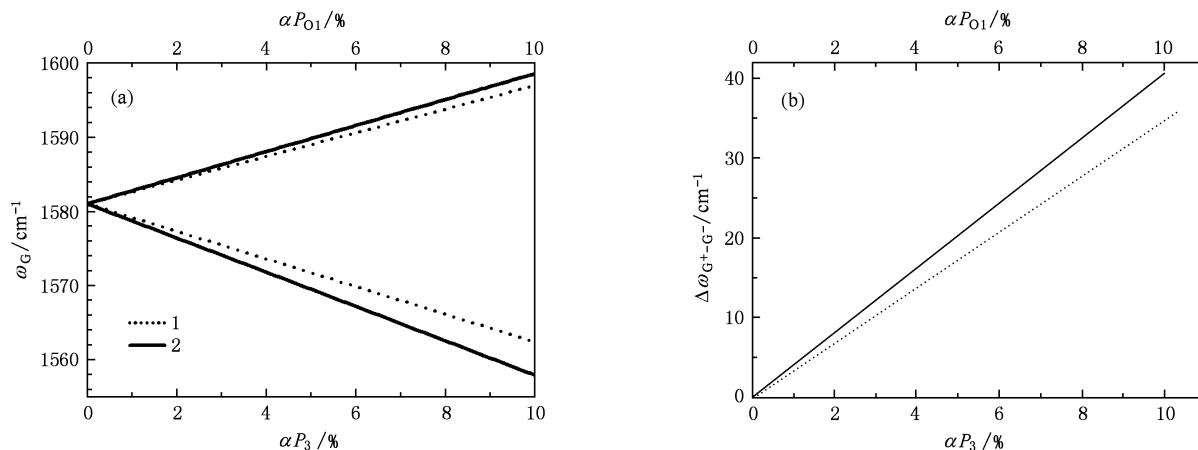


图7 (a)和(b)分别为 G^+ 和 G^- 两峰对应的声子频率 ω_{G^+} 和 ω_{G^-} 及其频率差 $\omega_{G^+} - \omega_{G^-}$ 随力常数变化率 αP_{01} 及 αP_3 的变化关系 (1和2分别对应(a)和(b)两种结构)

4. 结 论

本文应用力常数模型研究了单轴应力下和芳香烃分子贴层下石墨烯的拉曼谱中不同 G 峰的劈裂的变化. 两种情况下, 石墨烯受到了不同的应力作用. 在应力作用下, 石墨烯对称性的降低导致在 Γ 点原本简并的两支石墨烯面内的光

学模声子发生劈裂, 从而拉曼谱中 G 峰分裂为 G^+ 和 G^- 两个峰. 单轴应力下 C—C 键的伸长导致力常数减少, 从而软化了 G 峰对应的两支光学模声子, 使得 G^+ 和 G^- 峰都发生红移. 芳香烃分子在长短方向上对石墨烯产生的不同的应力作用, 使得 G 峰对应的两支光学模声子一支频率增加一支频率减小, 从而对应了 G^+ 峰的蓝移和 G^- 峰的红移.

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Crigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [3] Ni Z H, Yu T, Lu Y H, Wang Y Y, Feng Y P, Shen Z X 2008 *ACS Nano* **2** 2301
- [4] Wei Y, Tong G P 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1931 (in Chinese)[韦 勇、童国平 2009 物理学报 **58** 1931]
- [5] Gui G, Li J, Zhong J X 2008 *Phys. Rev. B* **78** 075435
- [6] Farjam M, Rafii-Tabar H 2009 *Phys. Rev. B* **80** 167401
- [7] Ribeiro R M, Pereira V M, Peres N M, Briddon P R, Neto A H C 2009 *New J. Phys.* **11** 115002
- [8] Raza H, Kan C 2009 *J. Phys: Condens. Matter* **21** 102202
- [9] Sun J T, Du S X, Xiao W D, Hu H, Zhang Y Y, Li G, Gao H J 2009 *Chin. Phys. B* **18** 3008
- [10] Ferralis N, Maboudian R, Carraro C 2009 *Phys. Rev. Lett.* **101** 156801
- [11] 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 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 187401
- [12] Pisana S, Lazzeri M, Casiraghi C, Novoselov K S, Geim A K, Ferrari A C, Mauri F 2007 *Nat. Mater.* **6** 198
- [13] Casiraghi C, Pisan S, Novoselov K S, Geim A K, Ferrari A C 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 233108
- [14] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau C N 2008 *Nano Lett.* **8** 902
- [15] Mohiuddin T M, Lombardo A, Nair R R, Bonetti A, Savini G, Jali R, Bonini N, Basko D M, Galiotis C, Marzari N, Novoselov K S, Geim A K, Ferrari A C 2009 *Phys. Rev. B*

79 205433

- [16] Dong X C, Shi Y M, Zhao Y, Chen D M, Ye J, Yao Y G, Gao F, Ni Z H, Yu T, Shen Z X, Huang Y X, Chen P, Li L J 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 135501
- [17] Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus M S 1998 *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (London: Imperial College Press) p178
- [18] Mohr M, Maultzsch J, Dobardžić E, Reich S, Milošević I, Damnjanović M, Bosak A, Krisch M, Thomsen C 2008 *Phys.*

Rev. B **76** 035439

- [19] Liang W, Xiao Y, Ting J W 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3714 (in Chinese) [梁 维、肖 扬、丁建文 2007 物理学报 **57** 3714]
- [20] Michel K H, Verberck B 2008 *Phys. Rev. B* **78** 085424
- [21] Bosak A, Krisch M, Mohr M, Maultzsch J, Thomse C 2007 *Phys. Rev. B* **75** 153408
- [22] Piscanec S, Lazzeri M, Robertson J, Ferrari A C, Mauri F, 2007 *Phys. Rev. B* **75** 035427

Variation of graphene Raman G peak splitting with strain *

Chen Dong-Meng[†]

(College of Physics Science and Technology, China University of Petroleum, Dongying 257061, China)

(Received 12 July 2009; revised manuscript received 30 March 2010)

Abstract

Variation of graphene Raman G peak splitting due to uniaxial strain and absorption of polyaromatic molecules on both sides are studied by fifth-nearest neighbor force-constant model. The calculation results show that symmetry lowering is responsible for the G peak splitting, where G peak splits into G^+ and G^- peaks by lifting the energy degeneracy of in-plane longitudinal and transverse optical phonons at Γ point. Under uniaxial strain, the elongation of C—C bonds reduces the force-constant and softens the in-plane optical phonons which induce red shifts of both G^+ and G^- peaks. The different strains produced by polyaromatic molecules along its long and short edges lead to red shift and blue shift of the two in-plane optical phonons relevant to G^- and G^+ peaks, which gives a plausible explanation to the different G peak splitting of the recent Raman experiment on graphene with uniaxial strain and graphene sandwiched by the polyaromatic molecules.

Keywords: force-constant model, graphene, Raman G peak splitting

PACC: 6300, 7830

* Project supported by the Foundation of China University of Petroleum (East China) (Grant No. Y081815).

† E-mail: dmchen@upc.edu.cn