

# 双层石墨烯位于1800—2150 $\text{cm}^{-1}$ 频率范围内的和频拉曼模\*

厉巧巧<sup>1)</sup> 张昕<sup>1)</sup> 吴江滨<sup>1)</sup> 鲁妍<sup>1)</sup> 谭平恒<sup>1)†</sup> 冯志红<sup>2)</sup>  
李佳<sup>2)</sup> 蔚翠<sup>2)</sup> 刘庆斌<sup>2)</sup>

1) (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)

2) (河北半导体研究所, 专用集成电路重点实验室, 石家庄 050051)

(2014年4月22日收到; 2014年5月8日收到修改稿)

文章利用拉曼光谱研究了双层石墨烯在1800—2150  $\text{cm}^{-1}$  范围内的和频拉曼模. 基于双共振拉曼散射理论, 利用多波长激光拉曼散射结合声子色散曲线分别从实验上和理论上分析发现, 双层石墨烯在此频率范围内主要存在4个拉曼模, 它们主要由LO和LA或iTA按不同共振散射方式所组成的4个和频模, 而iTO和oTO参与和频的可能性很小. 文章澄清了学术界在1800—2150  $\text{cm}^{-1}$  频率范围内和频模的解释, 有助于进一步深入理解多层石墨烯在此范围内的和频模.

**关键词:** 石墨烯, 拉曼光谱, 双共振, 能量色散关系

**PACS:** 78.67.Wj, 63.22.Rc, 73.22.Pr, 78.30.-j

**DOI:** 10.7498/aps.63.147802

## 1 引言

自从科学家用微机械剥离法成功制备单层石墨烯以来<sup>[1]</sup>, 单层石墨烯独特的物理性质引起了科学界的广泛关注. 单层石墨烯的线性电子能带结构使其在微纳电子学和光子学领域有巨大的应用前景<sup>[1-4]</sup>. 单层石墨烯是零带隙的半金属, 其能隙不能随意被打开. 但是, 当单层石墨烯按AB堆垛方式形成双层石墨烯时, 其电子能带结构分裂成两个导带和两个价带. 双层石墨烯也是一种零带隙的半金属, 但可通过外加电场来控制其导带和价带之间的能隙大小<sup>[5-7]</sup>, 这就为制备出光探测器和可调谐激光器奠定了基石<sup>[5]</sup>.

单层石墨烯的原胞含有2个碳原子, 因此, 它共有6个声子支, 其中含3个声学声子支和3个光学声子支. 石墨烯是一个二维晶体, 因此存在原子位移垂直于石墨烯平面的1个声学声子支和1个光学声子支. 它们都是横声子支, 分别标记为oTA和

oTO. oTO声子支在布里渊区中心的声子频率为867  $\text{cm}^{-1}$ . 另外4个平面内的声子支在布里渊区中心频率是简并的, 对应于横声子支和纵声子支, 分别标记为LO (前面省略了i)和iTO, 以及LA (前面省略了i)和iTA. LO和iTO声子支在布里渊区中心的频率为1582  $\text{cm}^{-1}$ .

拉曼光谱已经成为表征和研究石墨材料性质最有效、便捷且无损的测试手段之一<sup>[8-17]</sup>. 自石墨烯发现以来, 拉曼光谱成为研究石墨烯物理性质的主要手段之一<sup>[12,18,19]</sup>. 在石墨烯材料的拉曼光谱中, G模和2D模是两个最显著的峰. G模来自于布里渊区中心( $\Gamma$ 点)的LO或iTO声子<sup>[8]</sup>, LO和iTO声子支在 $\Gamma$ 点简并. G模峰位一般都位于 $\sim 1580 \text{cm}^{-1}$ , 其峰位跟石墨烯费米能级有关, 由此可用来研究插层多层石墨烯的物理性质<sup>[20,21]</sup>. 2D模是来自于布里渊区边界K点附近的iTO声子的倍频模. 2D模的峰形跟石墨烯的电子能带结构有关, 因此可利用2D来确定石

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2009CB929301)、国家自然科学基金(批准号: 11225421, 10934007)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: phtan@semi.ac.cn

墨烯层数<sup>[12,20]</sup>. 在有缺陷的石墨烯样品中, 在 $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ 和 $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ 会分别观察到两个拉曼模, D模和D'模. D'模来自于 $\Gamma$ 点附近的LO声子, 具有较弱的激发光能量色散关系<sup>[10,11]</sup>. D'模的产生也需要缺陷的参与, 是一个谷内双共振过程<sup>[11]</sup>. 2D'是D'倍频模, 也是一个谷内双共振过程.

相对于G, 2D模这些强峰, 各种石墨材料在 $1800\text{--}2150\text{ cm}^{-1}$ 范围内都观测到了一些强度很弱的拉曼峰. 例如, 石墨晶须在 $1800\text{--}2150\text{ cm}^{-1}$ 频率范围包含两种拉曼模式, 并被指认为由LO声子分别和iTA或LA所形成的和频模, 即iTA+LO和LA+LO<sup>[10]</sup>. 同时, iTA+LO和LA+LO模都含有两种跃迁过程, 因此石墨晶须在 $1800\text{--}2150\text{ cm}^{-1}$ 频率范围拉曼谱图中表现为四峰结构. 人们对石墨烯在 $1800\text{--}2150\text{ cm}^{-1}$ 频率范围内的研究却很少, 而且对于这些峰的来源指认也有所差别. Cong等<sup>[13]</sup>报道指出这些峰由3个和频模组成, 分别为iTA+LO, iT0+LA和LO+LA. 但Rao等<sup>[14]</sup>报道指出这些峰由4个和频模组成, 分别为iTA+LO, oTO+LO, iT0+LA和LO+LA. 在双层石墨烯中, 由于其电子能带结构与单层石墨烯不同, 在 $1800\text{--}2150\text{ cm}^{-1}$ 拉曼频率范围内的拉曼峰也变得更为复杂<sup>[13-15]</sup>. Sato等<sup>[15]</sup>表明双层石墨烯在 $1800\text{--}2150\text{ cm}^{-1}$ 拉曼频率范围内的峰由四个和频模组成, 分别为iTA+iT0, iTA+LO, iT0+LA和LO+LA. 为了澄清单层和双层石墨烯在 $1800\text{--}2150\text{ cm}^{-1}$ 频率范围内拉曼峰的指认, 本文基于石墨烯的双共振拉曼散射理论, 多波长激光拉曼散射结合声子色散曲线分别从实验上和理论上分析了这一频率范围内双层石墨烯的拉曼模. 研究表明, 双层石墨烯在此频率范围内的主要4个拉曼峰是由LO声子和LA或iTA按不同共振拉曼散射过程所组成的和频模. 这将有助于进一步理解多层石墨烯在此频率范围内的双共振拉曼散射过程.

## 2 实验

单层和双层石墨烯样品是通过机械剥离石墨的方法制备的<sup>[1]</sup>, 并将其放置在表面覆盖90 nm厚二氧化硅的硅衬底上. 单层和双层石墨烯可用其2D模的峰型<sup>[12,20]</sup>或光学衬度<sup>[22,23]</sup>来确定. 拉曼光谱是用Jobin-Yvon HR800显微共焦拉曼光谱仪

在常温下测量的. 该谱仪配备有液氮制冷的CCD探测器. 测试时采用了600刻线/mm的光栅和100倍物镜(数值孔径0.90). 实验所用激光波长分别为氩氦激光器的633 nm, 二极管抽运固态激光器的532 nm, 671 nm和780 nm以及氩/氦离子激光器的465 nm, 496 nm和568 nm. 为了避免激光对样品的加热所导致样品温度发生改变, 实验所用的激光功率小于0.5 mW<sup>[24]</sup>.

## 3 讨论

图1给出了单层和双层石墨烯的拉曼光谱, 激发光波长分别为633 nm和532 nm. G模和2D模是两个最显著的本征峰. G模不随层数和激发光能量的变化而变化, 始终存在并位于 $1580\text{ cm}^{-1}$ 左右. 然而, 2D模随层数和激发光波长都有明显的变化. 单层石墨烯的2D模是单峰结构, 而双层石墨烯的2D模是多峰结构, 这是由于其电子能带结构不同引起的<sup>[12,20]</sup>. 无论单层还是双层石墨烯, 其2D模频率都随激发光能量增大而增大, 这是由其声子色散曲线决定的<sup>[10,12,25]</sup>. 在石墨材料中, 已经运用2D模的多激发光拉曼光谱来探测其声子色散曲线<sup>[11]</sup>. 在单层石墨烯中, 2D模与G模的相对强度比大约为4, 而在双层石墨烯中, 其相对强度比大约为1. 除了2D模这个倍频模, 在 $3230\text{ cm}^{-1}$ 左右也发现了强度较弱的2D'模. 2D'模有相对较弱的色散效应, 是由于其声子来自于 $\Gamma$ 点附近沿着 $\Gamma$ -M方向的LO声子支<sup>[11]</sup>. 在体石墨、碳纳米管和石墨晶须中同样也观测到了类似的拉曼峰<sup>[9,10,11,24]</sup>. 相对于G模和2D模这些强峰, 在 $1650\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ 发现了强度很弱的峰. 在之前的研究报道中<sup>[13-15]</sup>, 可知衬底对这些峰的性质没有影响, 这些峰是石墨烯本征的拉曼峰. 从图1(a)对 $1650\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ 放大图中可以看出, 单层石墨烯在这一频率范围内是由两个大宽峰组成, 位于 $1810\text{ cm}^{-1}$ 和 $1906\text{ cm}^{-1}$ 左右. 经过理论计算<sup>[26]</sup>, 可知这两个峰都是一个和频模, 来自于 $\Gamma$ 点附近的声子, 分别指认为iTA+LO和LA+LO. 在石墨晶须的拉曼光谱中也观测到了类似的峰<sup>[10]</sup>. 然而, 双层石墨烯在 $1650\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ 频率范围内的峰形却变得复杂, 包含更多的峰. 根据之前的报道<sup>[13-15]</sup>, 可将双层石墨烯在 $1650\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ 出现的峰分为3部分: 1)  $1650\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ , 来自于包含了层间振动声子的和频模和倍频模, 位

于1723和1775  $\text{cm}^{-1}$ 左右的拉曼峰分别被指认为LO+ZO和2oTO, 在单层石墨烯中观测不到这些峰; 2) 2150—2300  $\text{cm}^{-1}$ , 是由来自于K点附近的层内振动声子所形成的和频模, 位于2239  $\text{cm}^{-1}$ 的拉曼峰被指认为iTO+iTA; 3) 1800—2150  $\text{cm}^{-1}$ , 是由来自于 $\Gamma$ 点附近的层内振动声子所形成的和频模. 双层石墨烯在1800—2150  $\text{cm}^{-1}$ 频率范围内主要包含了4个拉曼峰, 而单层石墨烯在此频率范围内包含了2个拉曼峰. 这一现象与2D模峰形随层数变化的情况类似, 即2D模在单层和双层石墨烯中分别表现为单峰和多峰结构. 由此可认为在1800—2150  $\text{cm}^{-1}$ 拉曼频率范围内峰形的变化由单层和双层石墨烯的电子能带结构不同所引起的. 因此, 双层石墨烯在1800—2150  $\text{cm}^{-1}$ 频率范围内的峰可能可以被指认为由LO分别与iTA和LA形成的和频模.

随激发光波长从633 nm变化到532 nm时, 如图1所示, 单层石墨烯在1800—2150  $\text{cm}^{-1}$ 频率范围内峰形上基本不变, 还是由两个峰组成. 通过理论计算<sup>[26]</sup>, 这两个峰还是由iTA+LO和LA+LO组成, 这说明了指认的正确性. 同时, 还发现这两个峰随激发光波长变短都有所蓝移且相对间距有所增加. 无论激发光波长为633 nm还是532 nm, 单层石墨烯在1800—2150  $\text{cm}^{-1}$ 范围内两个峰的能量差正好是iTA和LA声子的能量差, 这进一步说明了峰位指认的正确性. 然而, 双层石墨烯在

1800—2150  $\text{cm}^{-1}$ 这频率范围内峰形随激发光变化却很大, 其各个峰位之间的相对强度都有所变化. 这一现象也与2D模中各个峰位间的相对强度随激发光波长变化而变化的情况很相似. 这也说明了双层石墨烯在1800—2150  $\text{cm}^{-1}$ 频率范围内的峰可能可以被指认为由LO分别与iTA和LA形成的和频模.

因为双层石墨烯的电子能带结构比单层石墨烯电子能带结构复杂, 所以在指认双层石墨烯在1800—2150  $\text{cm}^{-1}$ 的峰位之前, 先讨论下单层石墨烯和频模的双共振拉曼散射过程<sup>[27,28]</sup>. 以iTA+LO这一和频模为例, 如图2(a)与2(b), 这是一个谷内双共振过程: 1) 光子激发电子空穴对; 2) 电子被声子LO或iTA (波矢为 $q$ ) 散射, 跃迁到稍低能态; 3) 电子再次被声子iTA或LO (波矢为 $-q$ ) 散射, 跃迁到一虚空能态; 4) 电子空穴对复合. 在iTA+LO拉曼散射过程中, 由于光激发的电子可以先被LO声子或者iTA声子散射, 所以iTA+LO这一模式在单层石墨烯中可以有两种不同共振方式, 分别标记为 $(iTA+LO)^{LO}$ 和 $(iTA+LO)^{iTA}$ , 其中上标即为在双共振过程中首先被散射的声子, 此声子决定了和频拉曼模中各声子的波矢. 由于iTA和LO声子能量显著不同, 这两个过程所选择的声子波矢也不同, 从而导致 $(iTA+LO)^{LO}$ 和 $(iTA+LO)^{iTA}$ 频率不同且在拉曼谱图中表现为双峰结构. 上述的iTA+LO峰在单层石墨烯中的跃迁过

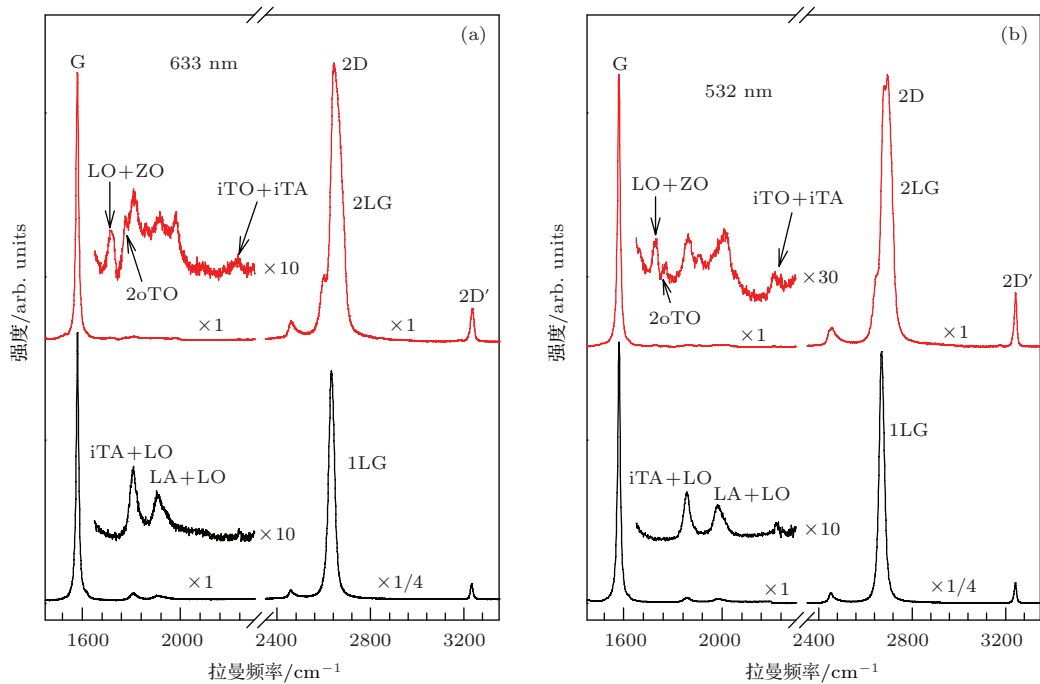


图1 激发光波长分别为(a) 633 nm和(b) 532 nm时单层和双层石墨烯的拉曼光谱

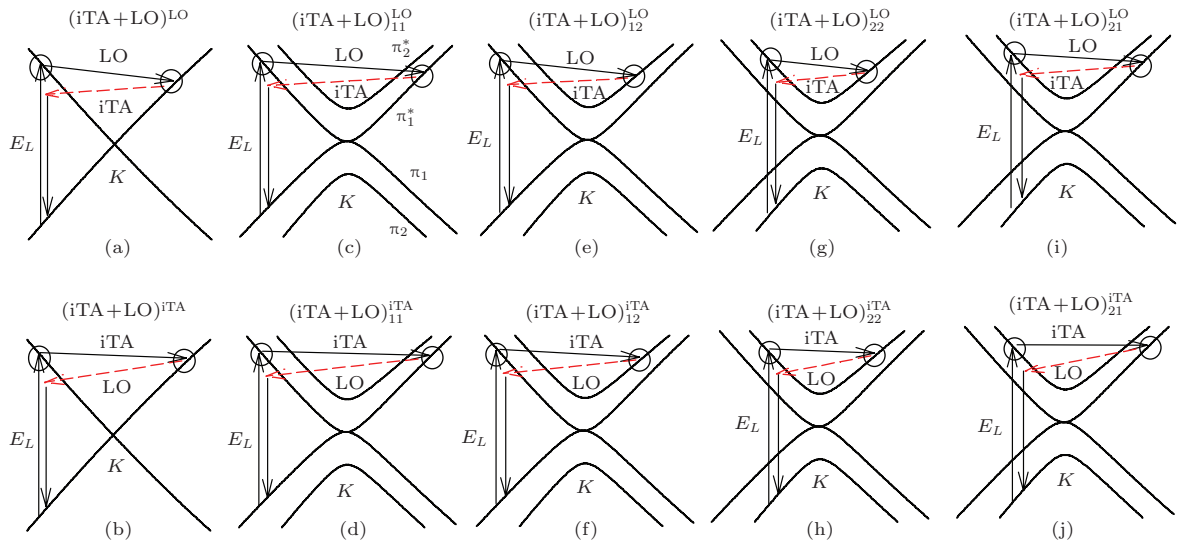


图2 和频模  $iTA+LO$  在单层和双层石墨烯中可能的双共振拉曼散射过程 其中黑色圆圈表示共振点; 黑色水平倾斜实线箭头表示在拉曼散射过程中先被散射的声子, 其波矢由双共振拉曼散射过程决定; 短划线箭头表示随后被散射的声子, 其波矢由前面散射的声子决定

程同样适用于  $LA+LO$  峰, 其两种跃迁方式分别标记为  $(LA+LO)^{LO}$  和  $(LA+LO)^{LA}$ . 谷内双共振过程也可以发生在来自于同一声子支的两个声子, 即倍频模, 比如  $2D'$ . 它是一个单峰结构. 若  $2D'$  模中的其中一个声子换成缺陷, 则使得  $D'$  模被拉曼激活, 也应该是个双峰结构.

在双层石墨烯中, 由于其电子能带为两个价带  $\pi_1$  与  $\pi_2$  和两个导带  $\pi_1^*$  与  $\pi_2^*$ , 因此合频模的拉曼散射过程将更为复杂. 以和频模  $iTA+LO$  为例, 如图 2(c)–(j) 所示, 根据对称性的要求<sup>[29]</sup>, 光子只能激发电子从价带  $\pi_1$  到导带  $\pi_1^*$  以及从价带  $\pi_2$  到导带  $\pi_2^*$  的跃迁. 同时, 光激发的电子可以被  $iTA$  或  $LO$  声子散射到导带  $\pi_1^*$  或导带  $\pi_2^*$ , 所以  $iTA+LO$  这一模式在双层石墨烯可以有 8 种跃迁方式. 图 2(c) 和 (d) 分别表示了光激发电子从导带  $\pi_1^*$  先被  $LO$  声子和先被  $iTA$  声子散射到同一支导带  $\pi_1^*$  的散射过程, 标记为  $(iTA+LO)_{11}^{LO}$  和  $(iTA+LO)_{11}^{iTA}$ , 其中上标中的声子即为在双共振过程中首先被散射的声子, 下标的第一个数字表示光激发电子所在的能带, 第二个数字表示被上标中声子所散射的电子在导带间跃迁后所在的能带. 同样, 图 2(e) 和 (f) 分别代表了光激发电子从导带  $\pi_1^*$  先被  $LO$  声子和先被  $iTA$  声子散射到不同支导带  $\pi_2^*$  的散射过程, 标记为  $(iTA+LO)_{12}^{LO}$  和  $(iTA+LO)_{12}^{iTA}$ . 同时, 对于被光子激发从价带  $\pi_2$  跃迁到导带  $\pi_2^*$  或  $\pi_1^*$  的电子也有上述同样的散射过程, 如图 2(g), (h), (i) 和 (j) 所示, 分别被标记为  $(iTA+LO)_{22}^{LO}$ ,  $(iTA+LO)_{22}^{iTA}$ ,  $(iTA+LO)_{21}^{LO}$  和  $(iTA+LO)_{21}^{iTA}$ . 上述的双层石墨

烯  $iTA+LO$  和频模的双共振散射过程同样适用于  $LA+LO$  峰.  $LA+LO$  峰在双层石墨烯中也有 8 种跃迁方式. 在 633 nm 和 532 nm 激发光波长下, 我们对双层石墨烯中  $iTA+LO$  和  $LA+LO$  模中每一种跃迁方式进行了计算. 计算结果与图 1 中的实验结果进行了比较, 表明仅仅只用两个激发光波长, 并不能完全决定双层石墨烯在 1800–2150  $cm^{-1}$  拉曼频率范围的每个峰是  $iTA+LO$  或  $LA+LO$  模中的哪种跃迁过程. 因此, 我们对双层石墨烯进行了多波长激光拉曼散射光谱的研究.

图 3 给出了不同激光波长激发的双层石墨烯的拉曼光谱. 激光波长分别为 442, 465, 496, 532, 568, 633, 671, 780 nm. 在 1650–2300  $cm^{-1}$  频率范围内, 双层石墨烯的拉曼峰形随激发光的改变变化很大, 但  $2D'$  的峰形变化却很小. 随激光波长的减小,  $2D'$  的频率有所增加但趋势不是很明显, 这是由于  $2D'$  来自于  $\Gamma$  点附近  $LO$  声子支.  $2D'$  的半宽随激光波长的增大而增大. 为了能更好地指认在 1650–2300  $cm^{-1}$  内的拉曼峰, 根据上文的分析, 用灰点划线和红短划线标记出了可能存在的拉曼模式. 灰点划线从左到右所标示的拉曼模式分别为  $LO+ZO$ ,  $2oTO$  和  $iTO+iTA$ , 其激发光能量色散关系分别为 27, -1 和 -66  $cm^{-1}/eV$ . 这与之之前报道的结果 (29, -4, -56  $cm^{-1}/eV$ )<sup>[14,15]</sup> 几乎相一致.  $LO+ZO$  和  $2oTO$  这两个模式属于层间振动模式, 因此可在多层石墨烯中观测到, 却不存在于单层石墨烯中. 图 3 表明双层石墨烯在 1800–2150  $cm^{-1}$  频率范围内主要有 4 个拉曼峰, 分别标记为 P1, P2,



P3 和 P4. P1, P2, P3 和 P4 模的频率都随激光波长的减小而增大, 趋势与之前报道的有些结果类似 [13,14]. 同时, 这 4 个峰之间的相对强度随激光波长的改变也有明显的变化. 为了更直观且定量地反映 P1, P2, P3 和 P4 模频率随激发光波长变化的关系, 在图 4 中给出了 P1, P2, P3 和 P4 模的频率随激光光子能量的变化关系.

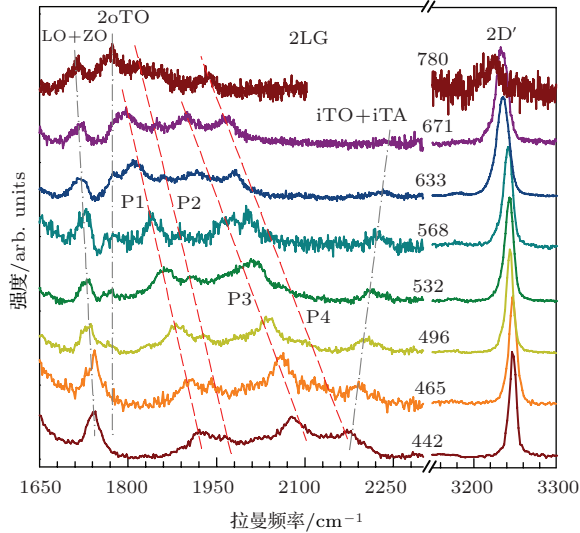


图 3 (网刊彩色) 双层石墨烯在 8 个激发光波长下的拉曼光谱. 在 1650—2300  $\text{cm}^{-1}$  频率范围内, 用红短划线和灰点划线索标出可能存在的拉曼模式随激发光的变化趋势.

图 4 清晰地反映了 P1, P2, P3 和 P4 峰的频率随激发光能量的变化, 分别用黑色实心上三角形和下三角形, 以及圆圈和正方形表示. 同时, 我们利用电子能带结构及声子色散曲线计算了和频模  $i\text{TA}+\text{LO}$  和  $\text{LA}+\text{LO}$  的每种共振过程随激发光能量变化的频率, 用直线表示. 计算中所用的电子能带结构和声子色散曲线分别是利用紧束缚方法 [30] 和密度泛函理论方法 [31] 求得的. 在图 4(a) 中可以明显地发现, 和频模  $i\text{TA}+\text{LO}$  的 8 个共振过程中各有两个跃迁过程分别与 P1 和 P2 峰相符合. 这两个跃迁过程分别用实线和短划线表示. 其他共振过程的频率相对于 P1 或 P2 的频率不是太小就是太大, 用灰色直线表示的. 因此, P1 峰可以指认为  $(i\text{TA}+\text{LO})_{22}^{\text{iTA}}$  及  $(i\text{TA}+\text{LO})_{21}^{\text{LO}}$ , P2 峰可以指认为  $(i\text{TA}+\text{LO})_{12}^{\text{iTA}}$  和  $(i\text{TA}+\text{LO})_{11}^{\text{LO}}$ . 同时, 在图 4(b) 中也发现, P3 和 P4 峰也有类似于 P1 和 P2 峰的指认. P3 峰可以指认为  $(\text{LA}+\text{LO})_{22}^{\text{LA}}$  和  $(\text{LA}+\text{LO})_{21}^{\text{LO}}$ , P4 峰可以指认为  $(\text{LA}+\text{LO})_{12}^{\text{LA}}$  和  $(\text{LA}+\text{LO})_{11}^{\text{LO}}$ . 然而, 在 2.1—2.6 eV 范围内, 发现 P3 和 P4 实验值和理论值存在一些偏差, 可能是由于  $\text{LO}+\text{LA}$  模中其

他的一些跃迁方式所导致.

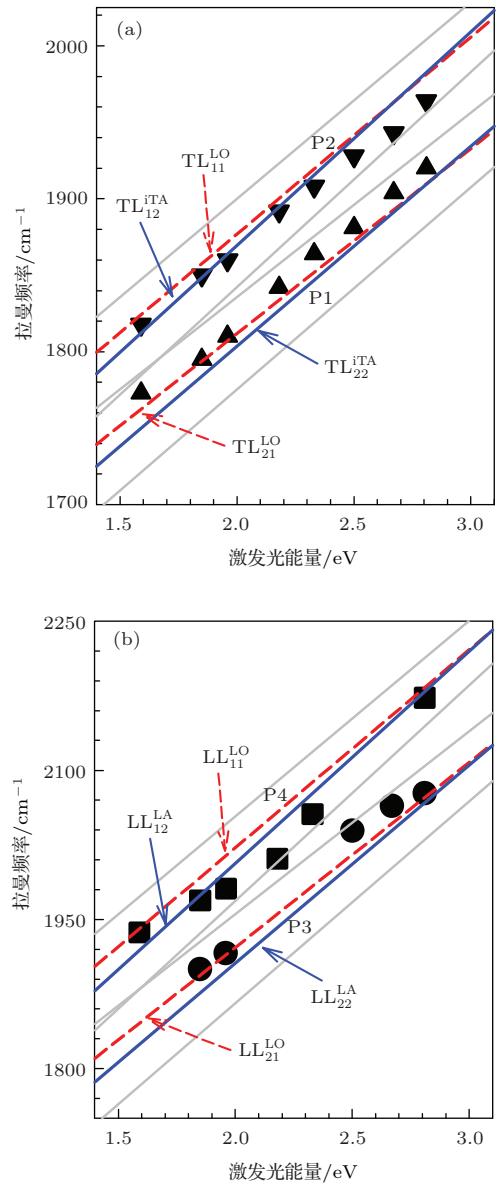


图 4 (a) 双层石墨烯 P1 和 P2 峰的激发光能量色散关系, 分别用黑色实心上三角形和下三角形表示; 从理论上计算得到和频模  $i\text{TA}+\text{LO}$  的八个共振过程的激发光能量色散关系用实线、短划线和灰色直线表示; (b) 双层石墨烯 P3 和 P4 峰的激发光能量色散关系, 分别用黑色实心圆圈和正方形表示; 从理论上计算得到和频模  $\text{LA}+\text{LO}$  的八个共振过程的激发光能量色散关系用实线、短划线和灰色直线表示; 为简便起见, 图中 TL 和 LL 分别表示和频模  $i\text{TA}+\text{LO}$  和  $\text{LA}+\text{LO}$ .

为了验证 P1, P2, P3 和 P4 峰实验值的正确性, 图 5 中还给出了 Cong 等 [13] 的实验值. Cong 等仅报道了从 2.35—2.7 eV 的 3 个波长的实验结果, 在此范围内, 与我们的实验值大致符合. 同时, 我们也研究了 Sato 等 [15] 对 P1, P2, P3 和 P4 峰的指认方法. 他们把 P1, P2, P3 和 P4 峰分别指认为  $i$ -

TO+iTA, LO+iTA, iT0+LA, LO+LA. 利用本文采用的电子能带结构及声子色散曲线对Sato等所指认的4个模式进行了计算, 理论结果如灰色点划线所示. 根据Sato等对电子能带结构和声子色散曲线的计算结果, 发现他们对4个模式采用了文中(11)式的声子散射过程. 因此, 他们关于P2和P4的指认与我们指认的其中一个分量(iTA+LO)<sub>11</sub><sup>LO</sup>和(LA+LO)<sub>11</sub><sup>LO</sup>是完全相同的. 但是, 他们对于P1和P3峰的iT0+iTA和iT0+LA的指认与实验结果偏差较大, 特别是在他们未进行测量的低能量激光光子范围内. 在低激发光能量范围内, P3中的理论值远大于实验值. 同时, P1的理论值和实验值的激发光能量色散关系显著发生了偏移. 由此可知, Sato等对P1和P3峰的指认存在问题. 事实上, 在单层石墨烯中, 我们没有观察到与iT0+iTA和iT0+LA对应的拉曼峰, 那么, 在双层石墨烯中能观察到这些拉曼峰就难以理解. 根据我们的实验结果, P1, P2, P3和P4的激发光能量色散关系的实验值分别为125, 119, 196, 195 cm<sup>-1</sup>/eV, 而理论计算得到的(iTA+LO)<sub>21</sub><sup>LO</sup>、(iTA+LO)<sub>11</sub><sup>LO</sup>、(LA+LO)<sub>21</sub><sup>LO</sup>和(LA+LO)<sub>11</sub><sup>LO</sup>的激发光能量色散关系分别为121, 128, 186和199 cm<sup>-1</sup>/eV, 两者符合得很好. 这些拉曼峰频率之所以随激发光能量增大而增大主要是由LA和iTA声子具有很大的色散关系决定的.

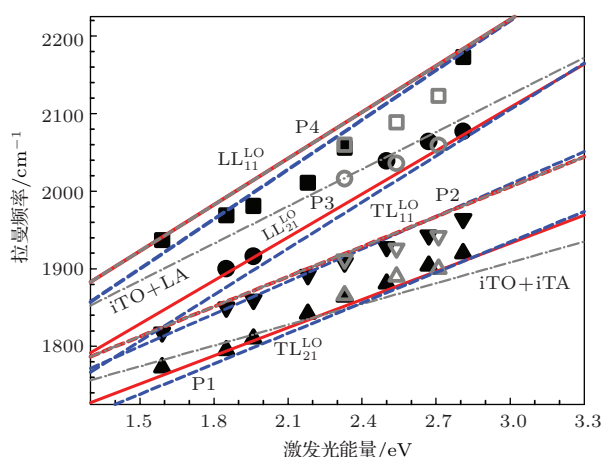


图5 双层石墨烯P1, P2, P3和P4峰的激发光能量色散关系 图中实心标记为本文实验结果, 空心标记为Cong等<sup>[13]</sup>所做的实验值; 灰色点划线为利用相同电子能带结构和声子色散关系所计算的Sato等<sup>[15]</sup>指认模式的激发光能量色散关系; 图中TL和LL分别表示和频模式iTA+LO和LA+LO

## 4 结 论

综上所述, 我们研究了双层石墨烯在1800—2150 cm<sup>-1</sup>出现的和频拉曼峰. 利用电子能带结构和声子色散曲线, 我们计算了双层石墨烯两基频模组合和频模的8个共振散射过程所对应的和频模频率与多波长激光拉曼散射实验进行对比, 发现双层石墨烯在1800—2150 cm<sup>-1</sup>频率范围内出现的4个拉曼峰分别指认为(iTA+LO)<sub>21</sub><sup>LO</sup>和(iTA+LO)<sub>22</sub><sup>TA</sup>、(iTA+LO)<sub>11</sub><sup>LO</sup>和(iTA+LO)<sub>12</sub><sup>TA</sup>、(LA+LO)<sub>21</sub><sup>LO</sup>和(LA+LO)<sub>22</sub><sup>LA</sup>以及(LA+LO)<sub>11</sub><sup>LO</sup>和(LA+LO)<sub>12</sub><sup>LA</sup>. 通过研究双层石墨烯在1800—2150 cm<sup>-1</sup>频率范围的拉曼峰, 可以更好地了解石墨烯材料拉曼峰的双共振散射本质, 并可进一步深入理解多层石墨烯在此频率范围内拉曼散射峰.

## 参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Katsnelson M I, Grigorieva I V, Dubonos S V, Firsov A A 2005 *Nature* **438** 197
- [3] Zhang Y B, Tan Y W, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature* **438** 201
- [4] Wu H Q, Linghu C Y, Lü H M, Qian H 2013 *Chin. Phys. B* **22** 098106
- [5] Castro E V, Novoselov K S, Morozov S V, Peres N M R, Lopes dos Santos J M B, Nilsson J, Guinea F, Geim A K, Castro Neto A H 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 216802
- [6] McCann E 2006 *Phys. Rev. B* **74** 161403
- [7] Min H, Sahu B, Banerjee S K, MacDonald A H 2007 *Phys. Rev. B* **75** 155115
- [8] Tuinstra F, Koenig J L 1970 *J. Chem. Phys.* **53** 1126
- [9] Tan P H, Deng Y M, Zhao Q 1998 *Phys. Rev. B* **58** 5453
- [10] Tan P H, Hu C Y, Dong J, Shen W C, Zhang B F 2001 *Phys. Rev. B* **64** 214301
- [11] Tan P H, An L, Liu L Q, Guo Z X, Czerw R, Carroll D L, Ajayan P M, Zhang N, Guo H L 2002 *Phys. Rev. B* **66** 245410
- [12] 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
- [13] Cong C X, Yu T, Saito R, Dresselhaus G F, Dresselhaus M S 2011 *ACS Nano* **5** 1600
- [14] Rao R, Podila R, Tsuchikawa R, Katoch J, Tishler D, Rao A M, Ishigami M 2011 *ACS Nano* **5** 1594
- [15] Sato K, Park J S, Saito R, Cong C, Yu T, Lui C H, Heinz T F, Dresselhaus G, Dresselhaus M S 2011 *Phys. Rev. B* **84** 035419

- [16] Zhang Q H, Han J H, Feng G Y, Xu Q X, Ding L Z, Lu X X 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 214209 (in Chinese) [张秋慧, 韩敬华, 冯国英, 徐其兴, 丁立中, 卢晓翔 2012 物理学报 **61** 214209]
- [17] Niu Z Q, Fang Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1796 (in Chinese) [牛志强, 方炎 2007 物理学报 **56** 1796]
- [18] Tan P H, Han W P, Zhao W J, Wu Z H, Chang K, Wang H, Wang Y F, Bonini N, Marzari N, Pugno N, Savini G, Lombardo A, Ferrari A C 2012 *Nat. Mater.* **11** 294
- [19] Li Q Q, Han W P, Zhao W J, Lu Y, Zhang X, Tan P H, Feng Z H, Li J 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 137801 (in Chinese) [厉巧巧, 韩文鹏, 赵伟杰, 鲁妍, 张昕, 谭平恒, 冯志红, 李佳 2013 物理学报 **62** 137801]
- [20] Zhao W J, Tan P H, Zhang J, Liu J A 2010 *Phys. Rev. B* **82** 245423
- [21] Zhao W J, Tan P H, Liu J, Ferrari A C 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 5941
- [22] Ni Z H, Wang H M, Kasim J, Fan H M, Yu T, Wu Y H, Feng Y P, Shen Z X 2007 *Nano Lett.* **7** 2758
- [23] Han W P, Shi Y M, Li X L, Luo S Q, Lu Y, Tan P H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 110702 (in Chinese) [韩文鹏, 史衍猛, 李晓莉, 罗师强, 鲁妍, 谭平恒 2013 物理学报 **62** 110702]
- [24] Tan P H, Deng Y M, Zhao Q, Cheng W C 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1818
- [25] Malard L M, Pimenta M A, Dresselhaus G, Dresselhaus M S 2009 *Phys. Rep.* **473** 51
- [26] Tan P H, Hu C Y, Dong J, Shen W C 2007 *Physica E* **37** 93
- [27] Thomsen C, Reich S 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 5214
- [28] Saito R, Jorio A, Souza A G, Dresselhaus G, Dresselhaus M S, Pimenta M A 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 027401
- [29] Malard L M, Guimarães M H D, Mafra D L, Mazzoni M S C, Jorio A 2009 *Phys. Rev. B* **79** 125426
- [30] Wang H, You J H, Wang L, Feng M, Wang Y F 2010 *J. Raman Spectrosc.* **41** 125
- [31] Piscanec S, Lazzeri M, Mauri F, Ferrari A C, Robertson J 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 185503

## The second-order combination Raman modes of bilayer graphene in the range of 1800–2150 $\text{cm}^{-1}$ \*

Li Qiao-Qiao<sup>1)</sup> Zhang Xin<sup>1)</sup> Wu Jiang-Bin<sup>1)</sup> Lu Yan<sup>1)</sup> Tan Ping-Heng<sup>1)†</sup>  
 Feng Zhi-Hong<sup>2)</sup> Li Jia<sup>2)</sup> Wei Cui<sup>2)</sup> Liu Qing-Bin<sup>2)</sup>

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

2) (Science and Technology on ASIC Laboratory, Hebei Semiconductor Research Institute, Shijiazhuang 050051, China)

( Received 22 April 2014; revised manuscript received 8 May 2014 )

### Abstract

In this paper, Raman modes of bi-layer graphene are investigated in detail in the frequency region between 1800 and 2150  $\text{cm}^{-1}$ . There are four dominant Raman modes in this frequency region. The frequencies of these modes dependent on excitation energy are revealed from the measurement with multi-wavelength lasers, which can be fully understood based on double resonance Raman scattering and the phonon dispersion relation of monolayer graphene. The results show that these Raman modes can be assigned to the combinational modes from the fundamental modes of iTA, LA and LO phonons, but not from iT0 and oT0 phonons as reported in the previous works. This study benefits us toward the full understanding of lattice dynamics of monolayer and multilayer graphenes.

**Keywords:** graphene, Raman spectroscopy, double resonant scattering, laser-energy dispersion

**PACS:** 78.67.Wj, 63.22.Rc, 73.22.Pr, 78.30.-j

**DOI:** 10.7498/aps.63.147802

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. G2009CB929301), and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11225421, 10934007).

† Corresponding author. E-mail: [phtan@semi.ac.cn](mailto:phtan@semi.ac.cn)