

进展评述

石墨烯层数测量方法的研究进展

姚雅萱¹ 任玲玲^{1*} 高思田¹ 赵迎春^{1,2} 高慧芳¹ 陶兴付¹(¹ 中国计量科学研究院 北京 100029; ² 中国石油大学(北京) 北京 102249)

摘要 石墨烯具有高导电性、高韧度、高强度、超大比表面积等特点,在电子、航天工业、新能源、新材料等领域有广泛应用。对石墨烯层数测量方法的研究有助于深入理解石墨烯性能与微观结构之间的关系。本文着重阐述了包括光学显微镜、拉曼光谱、原子力显微镜和透射电镜等测量石墨烯层数的方法,同时比较了各种测量方法的优点及局限性,并指出石墨烯层数的测量方法还有待进一步完善。

关键词 石墨烯 层数 测量方法

DOI:10.14159/j.cnki.0441-3776.2015.02.001

Progress in Measuremental Methods for Layer Numbers of Graphene

Yao Yaxuan¹, Ren Lingling^{1*}, Gao Sitian¹, Zhao Yingchun^{1,2}, Gao Huifang¹, Tao Xingfu¹(¹ National Institute of Metrology, China, Beijing 100029; ² China University of Petroleum, Beijing 102249)

Abstract Due to its high conductivity, high toughness, high strength and large specific surface area, graphene has been widely used in fields such as electronics, aerospace industry, new energy sources, advanced materials etc. Study on the measuremental methods for layer numbers of graphene helps us to further understand the relationship between the performance and microstructure of graphene. In this paper, several measuremental methods for layer numbers of graphene including optical microscopy, Raman spectroscopy, atomic force microscopy (AFM), transmission electron microscopy (TEM) etc are discussed. The benefits and limitations for each method are also described. After comparison of these methods it is also mentioned that the relative research should be further developed.

Keywords Graphene, Layer numbers, Measuremental methods

近 20 年来,碳纳米材料一直是科技创新的前沿领域。2004 年,一位新成员:石墨烯(Gr),出现在碳材料的家谱中^[1]。Gr 由碳原子按照六边形进行排布并相互连接而成。特殊的结构形态,使得它具备目前世界上最硬、最薄的特征,同时也具有很强的韧性、导电性和导热性^[2]。因此,它可以制成透明电极^[3,4]、高性能纳电子器件^[5,6]、复合材料^[7,8]及超级电容器^[9,10]等,广泛应用于电子、航天、光学、储能、生物医药、日常生活等领域。

目前,Gr 的制备方法主要包括微机械剥离法^[1]、化学气相沉积法^[3]、化学还原石墨烯氧化物法^[4,6]及外延生长法^[5]等。然而各种制备手段仍不十分完善,无法获得大尺寸高质量 Gr,从而

满足大规模工业化生产的需求。因此,对 Gr 层数测量方法的研究可以对 Gr 的实验制备提供理论指导,有助于获得高质量的 Gr。此外,Gr 的层数还会影响其力、热、光、电等性能。比如,单层 Gr 吸收 2.3% 的可见光(即透过率为 97.7%),Gr 的层数会影响薄膜的透明度及其光学性能^[11]。在锂离子电池领域,根据层数的不同,Gr 的电子结构会发生显著变化从而影响其导电性及锂离子电池的性能^[12]。因此,研究 Gr 的层数的测量方法也有助于拓展 Gr 的应用领域。

随着对 Gr 研究和开发的不断深入,Gr 的生产与应用逐步进入了产业化阶段。然而,各 Gr 研究单位和企业在 Gr 的检测表征方法等行业技术

姚雅萱 女,30 岁,博士,助理研究员,从事活性炭改性、过滤膜性能以及新型碳材料等方面的研究。* 联系人,任玲玲,女,博士,副研究员, E-mail: renll@nim.ac.cn

国家科技支撑计划项目(2011BAK15B04)资助

2014-05-13 收稿,2014-07-18 接受

核心问题上尚未形成共识,这对 Gr 产业的发展乃至上下游企业间的交流造成了不可忽视的影响。目前,国内外的研究热点主要集中在 Gr 的制备、Gr 纳米材料及 Gr 复合材料的应用领域等方面。通常是在研究 Gr 的导电性、导热性等性能测量的同时对 Gr 的层数进行表征。

综上所述,Gr 层数测量技术的研究有助于补充和完善 Gr 结构和性能表征的手段。本文中 will 概括和归纳目前国内外 Gr 层数测量的发展现状,并比较各种测量方法的优点及局限性。

目前测量 Gr 层数的技术手段主要有光学显

微镜、原子力显微镜 (AFM)、透射电子显微镜 (TEM) 和拉曼光谱 (Raman) 等。

1 光学显微镜

使用光学显微镜可以快速简便地表征 Gr 的层数。在有一定厚度氧化硅层的硅衬底上,当氧化层厚度满足一定条件时,由于光路衍射和干涉效应而引起颜色变化,Gr 会显示出特有的颜色和对比度差异从而分辨出 Gr 的层数^[13]。如图 1 所示,不同层数的 Gr 在光学显微镜下显示出不同的颜色和对比度^[14]。

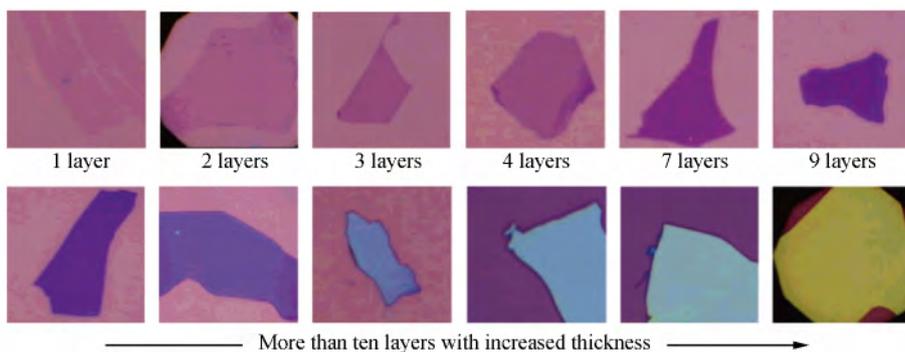


图 1 石墨烯的光学显微镜成像^[14]

Fig. 1 Optical microscopy images of graphene with different layers^[14]

为了精确测量 Gr 的层数,需要将光学显微镜下的颜色和/或对比度与 Gr 层数之间建立相应的对应关系。Ni 等^[14]采集了不同层数石墨烯的对比度曲线,如图 2 所示,在波长为 550nm 时,单层、双层、三层等层数的 Gr 相对应的对比度依次为 0.09、0.175、0.225 等。

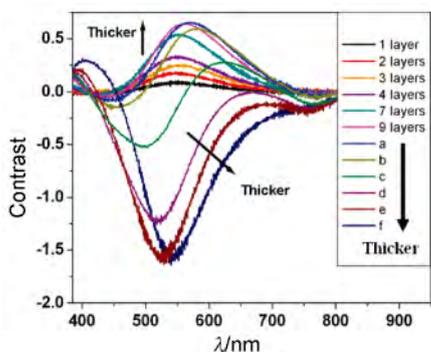


图 2 不同层数石墨烯的对比度曲线^[14]

Fig. 2 Contrast spectra of graphene with different layers^[14]

使用菲涅耳定律对所得到的对比度曲线进行拟合,从而建立起 Gr 层数与对比度之间的对应关系,公式为:

$$C = 0.0046 + 0.0925N - 0.00255N^2 \quad (1)$$

其中, C 为对比度, N 为石墨烯层数 (N < 10)。通过式 (1) 可以准确计算出 10 层以内的 Gr 层数且与实验值的偏差仅为 2%。Li 等^[15]使用软件 ImageJ 直接得到已知层数的 Gr 对比度与衬底的对比度的差值,对比度差值与层数的关系见图 3。

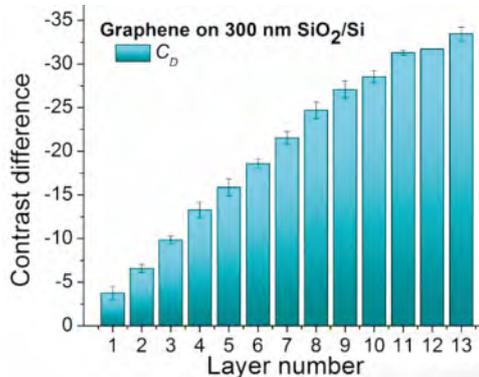


图 3 不同层数石墨烯通过 ImageJ 软件计算出的对比度^[15]

Fig. 3 Contrast of graphene with different layers calculated using software ImageJ^[15]

将未知层数 Gr 的对比度差值与图 3 进行比较即可得出 10 层以内 Gr 的层数。因为该方法得到的对比度差值的绝对数值相对较大,因而对石

石墨烯层数的判断相对较为容易。而且,此方法的适用性广,对其他层状结构的二维纳米材料如 MoS_2 、 WSe_2 、 TaS_2 等也可有效判断其层数。此外,基于 RGB 通道的方法也可用来判断石墨烯层数。该方法为图像中每一个像素的红(R)绿(G)蓝(B)分量分配一个强度值,在此基础上定义需要比较的参数,如色差比^[16],得到该参数的数值与已知的 Gr 层数之间的对应曲线。与 Li 等的方法类似,将未知层数 Gr 的数值与此对应曲线相比较,即可快速有效判断出 Gr 的层数。韩文鹏等^[17]则是利用传输矩阵来计算二维原子晶体薄片样品的光学衬度,从而进一步精确地鉴别其层数。

经过大量的研究,光学显微术已经成为一种相对成熟的测量 Gr 层数的技术手段。然而,这些研究通常是基于含氧化硅层的硅衬底。尽管利用窄带滤光片^[18]可以使得 Gr 可以在任意厚度的氧化硅层上被观测到,甚至可以在其他薄膜衬底如氮化硅(Si_3N_4)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)薄膜上被观测到。但是,光学显微术仅限于这些与 Gr 对比度差异明显的衬底,无法用于测量与 Gr 对比度不明显的衬底如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜等上的 Gr 层数。

2 扫描探针技术

扫描探针技术包括原子力显微术(AFM)和扫描隧道显微术(STM)两种模式,可以分别观测材料的表面形貌和原子结构。AFM 被认为是表征 Gr 片层结构的最有力且最直接有效的工具。单层 Gr 的厚度通常在 0.4~0.7nm,通过 AFM 的高度曲线可以直接估算出 Gr 的层数。如图 4 所示的 Gr 主要由单层 Gr 和双层 Gr 组成^[19]。

然而,由于表面吸附物、杂质或者 Gr 本身存在缺陷和褶皱等因素的影响,不同的研究小组之间测得的单层 Gr 厚度从 0.35nm 到 1nm 不等^[19,20]。Gupta 等测得了 AFM 引入的仪器偏移,对高度为 0.7nm 的单层 Gr 仪器偏差约为 0.33nm^[21]。Nemes-Incze 等以氧化硅衬底上的单层和多层 Gr 为例,研究了不同扫描参数对测量结果的影响^[22]。结果表明,探针悬臂的自由振幅对仪器偏移影响较大,对同一片 Gr 样品,仪器偏移可达到 1nm。因此,单一的通过高度差来判断 Gr 层数是不准确的,通常需要采取高度曲线和相位图像结合的方法来判断,即首先通过相位图像区

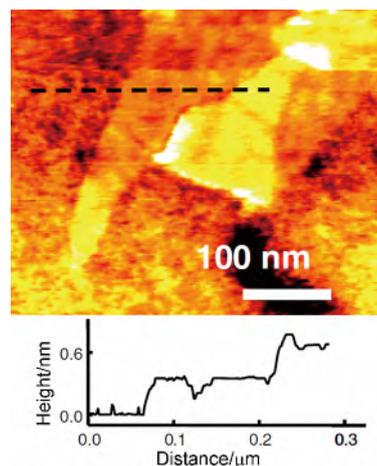


图 4 石墨烯的 AFM 图像及沿着黑色虚线位置测得的高度曲线^[19]
Fig. 4 AFM image and height profile along black dash line^[19]

分出特定的区域后再使用高度曲线估算出 Gr 的层数^[23,24]。

近年来,基于静电模式的开尔文力显微镜和静电力显微镜也在测量外延生长的 Gr 层数方面取得了一定进展。碳化硅外延生长法可获得大面积的高质量 Gr,因而在集成电路等方面具有广阔的发展潜力。然而,由于 SiC 的分解不是自饱和的过程,这可能导致生产出来的 Gr 具有复杂的表面形貌,从而难以直接使用 AFM 高度差法判断其层数。在静电模式下,通过测量探针和样品间的库仑相互作用,探针不需接触样品表面即可成像,因而可以更好地反映较为复杂的表面形貌。Filleter 等^[25,26]对测得的功函数使用直方图的方法进行统计处理并进行拟合从而测得 Gr 的层数。Burnett 等^[27,28]则是对测得的高度曲线使用直方图的方法进行统计处理并进行拟合,不仅可以判断 Gr 层数,而且能够更加准确地得到 Gr 的层间距。

综上所述,AFM 可以直接有效地得到 Gr 的层数,同时还可以得到 Gr 的尺寸、面积等信息,但是由于表面吸附物或杂质的存在,使其测得的厚度比实际厚度大,一般为 0.4~0.7nm,而单层 Gr 的理论厚度约为 0.34nm。另外,当 Gr 中存在褶皱或折叠时,AFM 结果的准确度会降低。此外,AFM 的观测范围较小、效率较低,而且一般只能用来分辨单层或双层的 Gr。

STM 也可以用来观察 Gr 的原子结构。如图 5 所示,STM 可以清晰地观测到 3 层 Gr^[29]。STM 表征中需要在探针与样品之间直接构筑电流回路,因此只能对导电样品进行测量。此外,由于

STM 对样品要求较高,需要干净平整的表面等原因,STM 通常用于观测 Gr 的原子结构及晶界而极少被用来测量 Gr 的层数^[30]。

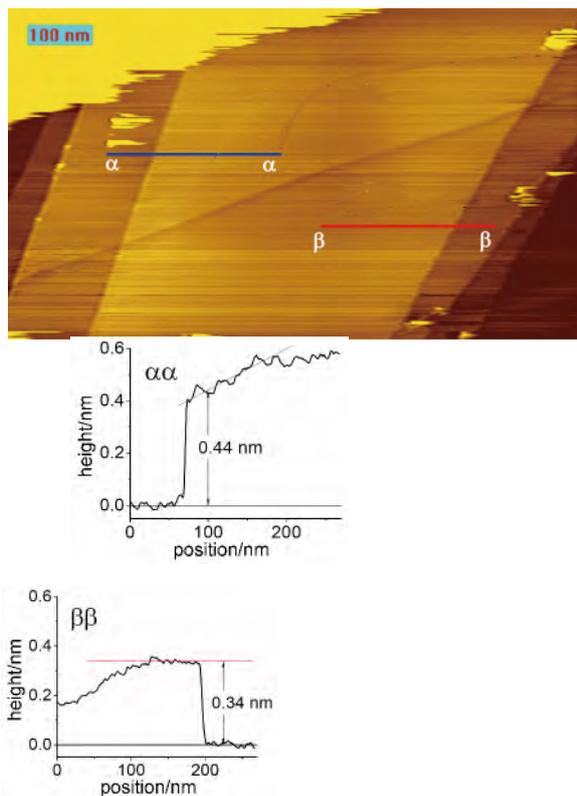


图 5 三层石墨烯的 STM 图像及图中直线对应的高度曲线^[29]
Fig. 5 STM image and height profile of 3 layer graphene^[29]

3 透射电镜(TEM)

采用透射电镜(TEM)可以借助 Gr 边缘或褶皱处的高分辨图像来直接观察 Gr 片的层数和尺寸。如图 6 所示,这种方式相对简便直观,可以直接从图像中数出 Gr 的层数^[20]。但是,有时在对比度不那么明显的情况下,高分辨 TEM 无法精确判断 Gr 的层数,特别是单层和双层 Gr。此时,需要借助电子衍射(ED)和电子能量损失谱(EELS)进行分析。Meyer 等^[31,32]研究发现,可以利用改变电子束入射方向时电子衍射斑点产生的强度变化来区分单层和多层 Gr。对单层 Gr 来说,改变电子束入射角度时,各衍射斑点的强度基本保持不变;而对双层以及多层 Gr 来说,由于层间干涉效应的存在,改变电子束入射角度时,各衍射斑点的强度会发生明显的变化。因此,TEM 图像结合 ED 可以非常明确地区分单层与多层 Gr 区。但是,这种方法无法分辨多层 Gr 的具体层数,而且解释很困难。

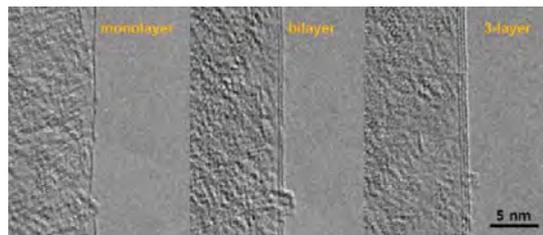


图 6 不同层数石墨烯的高分辨透射电镜图像^[20]
Fig. 6 High resolution TEM images of graphene with different layers^[20]

Gass 等^[33]则采集了不同衬度区域的 EELS 谱图并对峰强进行比较来判断 Gr 层数。当峰强比为 1:2:5 时,结合高角度环形暗场像(HAADF),Gass 等认为观测到的相应区域分别对应着单层、双层及 5 层 Gr。不过,单凭图像和峰强推算 Gr 层数的可信度还有待研究。此外,该方法中还需要样品中包含单层的 Gr 才能进行峰强的比较。因此,EELS 与图像相结合判断 Gr 层数的方法还有待进一步发展和完善。综上所述,TEM 可以直观地观察到 Gr 的层数。然而,对 Gr 层数的测量还需要结合 ED 和 EELS。但是,这两种技术用于 Gr 层数的精确测量均不完善,还有待进一步的发展。此外,与其他快速表征技术相比,TEM 效率较低且制样相对复杂。在制样过程中需要对 Gr 进行包埋,因而会破坏样品的结构。

4 拉曼(Raman)光谱

拉曼光谱是用来表征碳材料最常用的、快速的、非破坏性和高分辨率的技术之一。图 7 显示的是 Gr 与石墨的拉曼光谱的对比,两个特征峰分别是 G 峰和 2D 峰(倍频峰)。G 峰主要出现在 1580cm⁻¹附近,它是由 sp²碳原子间的拉伸振动引起的,它对应着布里渊区中心的 E_{2g} 光学声子的振动。2D 峰通常出现在 2680cm⁻¹附近,源于碳原子中 2 个具有反向动量的声子双共振跃迁引起的,是 D 峰的倍频峰。D 峰一般出现在 1350cm⁻¹附近,是由芳香环中 sp²碳原子的对称伸缩振动径向呼吸模式引起的。因为 D 峰峰强较弱且通常需要缺陷的存在才能激活,因而在图 7 中没有显示。

谱峰的形状、强度和位置的微小变化,都与碳材料的结构密切相关^[34]。Gupta 等^[21]研究了 G 峰的位置和形状与 Gr 层数的关系。结果表明,随着 Gr 层数 n 的增加,G 峰位置会向低波数移动,

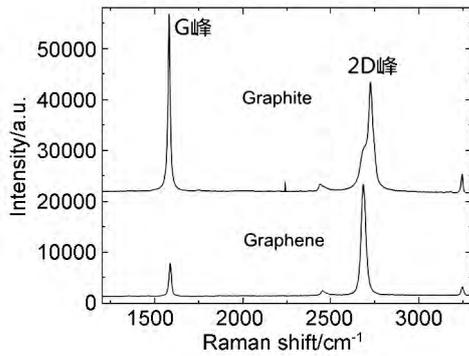


图 7 石墨烯与石墨的拉曼光谱^[35]

Fig. 7 Raman spectra of graphene and graphite^[35]

其位移与 $1/n$ 相关,而 G 峰的形状没有显著变化,如图 8 所示。相比与 G 峰,使用 2D 峰来表征 Gr 层数更为可取,因为 2D 峰的形状和位置都随着 Gr 的层数增加而改变,如图 9 所示^[35]。随着 Gr 层数的增加,2D 峰变宽,强度减小,且出现红移的趋势。Ferrari 等^[35]用双共振模型解释 2D 峰的这种变化趋势。此外,D 峰的半峰宽^[36]以及 G 峰/2D 峰强度比^[37]也可以用来测量 Gr 的层数。通过映射(mapping)扫描 Gr 样品每个位置上的 G 峰和 D 峰所在峰位的强度还可以得到 Gr 样品的图象^[37,38]。

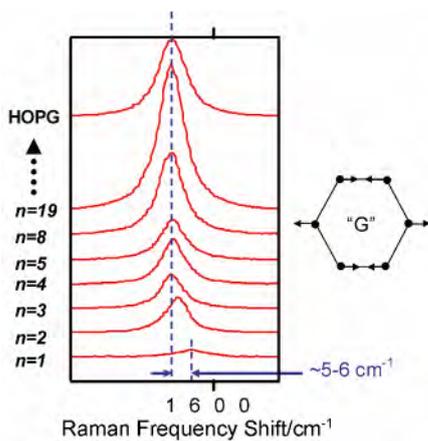


图 8 不同层数石墨烯的 Raman 光谱的 G 峰^[31]

Fig. 8 G peak of Raman spectra of graphene with different layers^[21]

对于层数大于 5 层的 Gr 来说,G 峰和 2D 峰的形状和强度则与石墨十分相似,难以区分。此时,利用剪切模的变化可以区分 10 层以内的 Gr,具有独特的优越性。Gr 的剪切模(C 峰)出现在 $25 \sim 50 \text{ cm}^{-1}$,是由 Gr 层间的剪切模引起的。由于其出现在低波数且信号较弱,其峰位的检测通

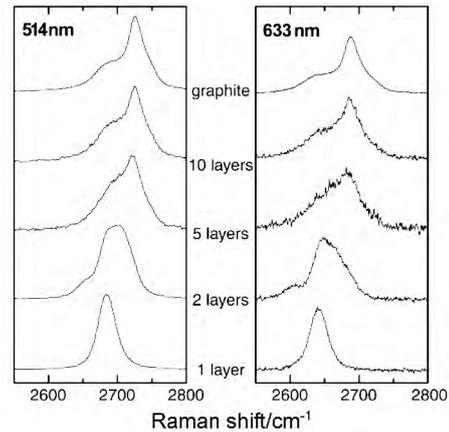


图 9 不同层数石墨烯的 Raman 光谱的 2D 峰^[35]

Fig. 9 2D peak of Raman spectra of graphene with different layers^[35]

常需要三级拉曼光谱仪。Tan 等将 3 个 BraggGrate 陷波滤波器与单色仪联用,从而检测到低波数的 Gr C 峰,图 10 中显示了不同层数 Gr 的 C 峰的变化^[39]。由图 10 可以看出,和 G 峰相比,C 峰相对 Gr 层数的变化更加明显,因而测得的结果更加准确。根据 C 峰的位置,可以精确地区分出 10 层以内的 Gr 层数。

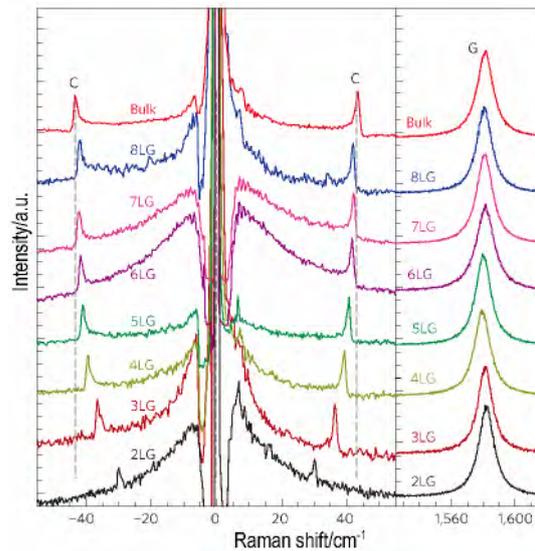


图 10 不同层数石墨烯拉曼光谱的 C 峰和 G 峰^[39]

Fig. 10 C peak and G peak of Raman spectra of graphene with different layers^[39]

除了剪切模,呼吸模也与 Gr 的层间振动相关,并且也出现在低波数的范围内(体石墨的呼吸模约出现在 127 cm^{-1} 附近)。目前呼吸模的测量主要是通过其倍频或与其他声子模的和频实现的。Lui 等^[40]通过呼吸模的倍频信号研究层间呼

吸模与 Gr 层数之间的关系。如图 11 所示,随着 Gr 层数的增加,呼吸模的倍频峰的数量也在增加,其光谱的线型也在逐渐接近于块状石墨。该方法可以准确测量 2~20 层的 Gr 层数,对于研究 Gr 层间相互作用也具有十分重要的作用。然而,遗憾的是,目前尚未直接观测到层间呼吸模的信号。

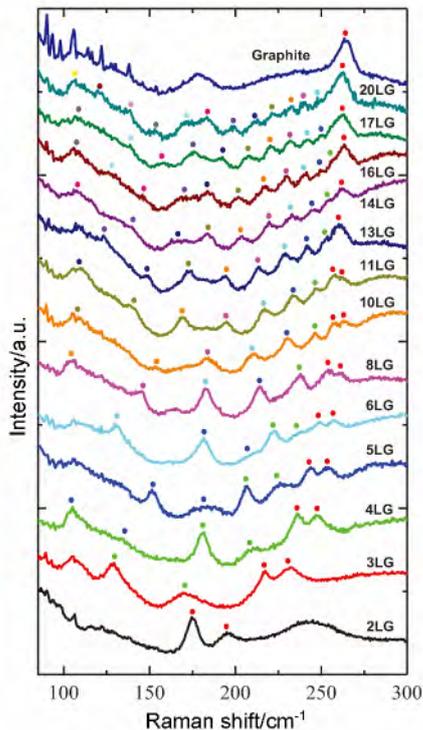


图 11 不同层数石墨烯层间呼吸模倍频峰的拉曼光谱^[40]
Fig. 11 Breathing mode of Raman spectra of graphene with different layers^[40]

总体而言,Raman 谱图中谱峰的形状、强度和位置的微小变化,都与 Gr 的层数密切相关,因而可以准确快速地表征 Gr 层数。值得注意的是,拉曼光谱适用于 AB 堆垛方式的 Gr,对于其他堆垛方式比较杂乱的或 AA 型的 Gr 则无法精确区分出 Gr 的层数。此外,Gr 的缺陷和表面吸附物质不同对拉曼光谱表征的结果也会有所不同。

5 其他测量技术

El-Gohary 等^[41]基于表面等离子体共振 (SPR) 技术可以测量相对较厚的 Gr。通过将 Gr 转移到含介电层的衬底上,降低 Gr 的相对介电常数对谐振平面等离子体振子的影响,从而产生较强和较窄的 SPR 曲线。该方法可以测得将近 50 层的 Gr 厚度。

Boese 等^[42]基于等离子体能量损失谱,采用暗场散射光谱得到 Gr 的电场屏蔽长度,并将电场屏蔽长度值与 Gr 层数相联系,可以快速表征 0~13 层的 Gr。他们还指出该方法的精确度可以达到单原子层。

Wang 等^[43]利用全内反射条件下 Gr 在原子尺度上偏振敏感的吸收效应,可以快速测定 1~10 层的 Gr 层数。该方法可以应用于测量透明衬底上的 Gr 层数,有助于开拓透明衬底 Gr 的应用领域。

通过低能电子显微镜 (LEEM) 也能区分不同厚度的 Gr。Hibino 等^[44]通过分析 Gr 与 SiC 衬底表面反射的量子振动谱得到 Gr 厚度,从而进一步判断出 Gr 的层数。

6 结语

随着 Gr 研究的发展,短短几年的时间里,涌现出了大量有关 Gr 层数的测量方法。表 1 中归纳总结了 4 种典型的 Gr 层数测量方法的优缺点。虽然这几种方法都能在一定程度上对 Gr 层数进行测量,但也都存在一定的局限;而且 Gr 的厚度一般仅为几个原子层,晶体缺陷、表面吸附物质的不同和制备方法的区别都会引起表征结果的不同。因此,有关 Gr 层数的精确测量方法仍需进一步完善,在选择表征方法的时候通常需要多种表征手段相结合以提高结果的准确性与可信度。如何快速、高效、准确地测得 Gr 层数将会是未来几年内 Gr 研究中的重要一环。

表 1 四种典型的石墨烯层数测量方法的比较
Tab. 1 Comparisons of four typical graphene layer number measurement methods

测量方法	特点
光学显微镜	方法简单快速,对样品不造成损伤;限于对比度差异明显的衬底,如 Si/SiO ₂ , Si ₃ N ₄ , PMMA 等
原子力显微镜	直接有效;观测范围小,效率较低,结果精确性受多种因素影响
透射电镜	简便直观;结果准确性受限,制样过程中会破坏样品
拉曼光谱	快速有效,非破坏性,分辨率高;只适用于 AB 堆垛方式的 Gr

总而言之,结构表征是 Gr 研究中必不可少的一个环节。对结构的表征不仅可以用来指导 Gr 的制备从而获得高质量的 Gr,还可以为后续的性能研究和应用开发奠定坚实基础。

参 考 文 献

[1] K S Novoselov, A K Geim, S V Morozov et al. Science,

- 2004, 306 (5296): 666~669.
- [2] 朱宏伟,徐志平,谢丹等. 石墨烯-结构、制备方法与性能表征,北京:清华大学出版社,2011.
- [3] K S Kim, Y Zhao, H Jang et al. *Nature*, 2009, 457 (7230): 706~710.
- [4] X Wang, L J Zhi, K Mullen. *Nano Lett.*, 2008, 8 (1): 323~327.
- [5] Y M Lin, C Dimitrakopoulos, K A Jenkins et al. *Science*, 2010, 327 (5966): 622~622.
- [6] S Gilje, S Han, M S Wang et al. *Nano Lett.*, 2007, 7 (11): 3394~3398.
- [7] S Stankovich, D A Dikin, G H B Dommett et al. *Nature*, 2006, 442 (7100): 282~286.
- [8] H Kim, A A Abdala, C W Macosko. *Macromolecules*, 2010, 43 (16): 6515~6530.
- [9] J R Miller, R A Outlaw, B C Holloway. *Science*, 2010, 329 (5999): 1637~1639.
- [10] 嵇天浩,孙妹,韩鹏. 新型炭材料, 2013, 28 (6): 401~407.
- [11] R R Nair, P Blake, A N Grigorenko et al. *Science*, 2008, 320 (5881): 1308.
- [12] E Yoo, J Kim, E Hosono et al. *Nano Lett.*, 2008, 8 (8): 2277~2282.
- [13] S Roddaro, P Pingue, W Piazza et al. *Nano Lett.*, 2007, 7 (9): 2707~2710.
- [14] Z H Ni, H M Wang, J Kasim et al. *Nano Lett.*, 2007, 7 (9): 2758~2763.
- [15] H Li, J Wu, X Huang et al. *ACS Nano*, 2013, 7 (11): 10344~10353.
- [16] Y F Chen, D Liu, Z G Wang et al. *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115 (14): 6690~6693.
- [17] 韩文鹏,史衍猛,李晓莉等. 物理学报, 2013, 62 (11): 110702.
- [18] P Blake, E W Hill, A H C Neto et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91 (6): 063124.
- [19] A N Sidorov, M M Yazdanpanah, R Jalilian et al. *Nanotechnol.*, 2007, 18 (13): 135301.
- [20] S Bae, H Kim, Y Lee et al. *Nat. Nanotechnol.*, 2010, 5 (8): 574~578.
- [21] A Gupta, G Chen, P Joshi et al. *Nano Lett.*, 2006, 6 (12): 2667~2673.
- [22] P Nemes-Incze, Z Osvath, K Kamaras et al. *Carbon*, 2008, 46 (11): 1435~1442.
- [23] F J Ferrer, E Moreau, D Vignaud et al. *J. Appl. Phys.*, 2011, 109 (5): 054307.
- [24] N Camara, A Tiberj, B Jouault et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2010, 43 (37): 374011.
- [25] T Filleter, K V Emtsev, T Seyller et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 93 (13): 133117.
- [26] T Filleter, R Bennewitz. *Phys. Rev. B*, 2010, 81: 155412.
- [27] T Burnett, R Yakimova, O Kazakova. *Nano Lett.*, 2011, 11 (6): 2324~2328.
- [28] T Burnett, R Yakimova, O Kazakova. *J. Appl. Phys.*, 2012, 112 (5): 054308.
- [29] G Li, A Liucan, E Y Andrei. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 102: 176804.
- [30] H Zhang, G Lee, C Gong et al. *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118 (5): 2338~2343.
- [31] J C Meyer, A K Geim, M T Katsnelson et al. *Sol. Stat. Commun.*, 2007, 143 (1-2): 101~109.
- [32] J C Meyer, A K Geim, M T Katsnelson et al. *Nature*, 2007, 446 (7331): 60~63.
- [33] M H Gass, U Bangert, A L Bleloch et al. *Nat. Nanotechnol.*, 2008, 3: 676~681.
- [34] 吴娟霞,徐华,张锦. 化学学报. 2014, 72 (3): 301~318.
- [35] A C Ferrari, J C Meyer, V Scardaci et al. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 97(18): 187401.
- [36] Y Hao, Y Wang, L Wang et al. *Small*, 2010, 6 (2): 195~200.
- [37] D Graf, F Molitor, K Ensslin et al. *Nano Lett.*, 2007, 7 (2): 238~242.
- [38] Z Ni, Y Wang, T Yu et al. *Nano Res.*, 2008, 1 (4): 273~291.
- [39] P H Tan, W P Han, W J Zhao et al. *Nat. Mater.*, 2012, 11: 294~300.
- [40] C H Lui, T F Heinz. *Phys. Rev. B*, 2013, 87: 121404.
- [41] S H El-Gohary, N H Kim, K M Byun. *J. Nanophoto.*, 2013, 7 (1): 073799.
- [42] M Boese, S Kumar, M Lotya et al. *Microsc. Microanal.*, 2010, 16 (S2): 1540.
- [43] P Wang, Z B Liu, X D Chen et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 103 (18): 181902.
- [44] H Hibino, H Kageshima, F Maeda et al. *Phys. Rev. B*, 2008, 77: 075413.