

表面修饰双层石墨烯高压拉曼研究

杜进祥,倪堃,陶柱晨,朱彦武

(合肥微尺度物质科学国家研究中心,中国科学院能量转换材料重点实验室,能源材料化学协同创新中心,
中国科学技术大学材料科学与工程系,安徽合肥 230026)

摘要:拉曼光谱是表征石墨烯结构和性质的有效方法.高压环境会显著改变双层石墨烯的层间相互作用,进而改变其结构及物理性质.但是高压环境比较复杂,双层石墨烯的拉曼行为受传压介质、衬底、电子掺杂等多重因素的影响,这些因素对高压下双层石墨烯结构及拉曼光谱的影响机制与过程仍有待明确.为此研究了双层石墨烯在金刚石压砧中受到压力时,甲醇、甲醇/乙醇混合、氢气等传压介质对双层石墨烯拉曼光谱的影响,石墨烯悬空于金网衬底和生长于铜镍合金衬底上的不同,以及预先氟化对于拉曼光谱的影响.研究发现以悬空金网为衬底,在预先氟化条件下,氢气等单一传压介质做修饰时有助于双层石墨烯在高压下发生层间 sp^3 杂化,有利于促进少层石墨烯到超薄金刚石薄膜的相变.此研究为高压下构建新型碳结构材料提供了更多有利的指引.

关键词: 双层石墨烯; 高压; 拉曼光谱; 原位测量

中图分类号: O613.71 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.0253-2778.2020.07.006

引用格式: 杜进祥,倪堃,陶柱晨,等.表面修饰双层石墨烯高压拉曼研究[J].中国科学技术大学学报,2020,50(7):906-911.

DU Jinxiang, NI Kun, TAO Zhuchen, et al. Raman study of surface modified bi-layer graphene under high pressure[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2020, 50(7): 906-911.

Raman study of surface modified bi-layer graphene under high pressure

DU Jinxiang, NI Kun, TAO Zhuchen, ZHU Yanwu

(Hefei National Research Center for Physical Sciences at the Microscale, and CAS Key Laboratory of Materials for Energy Conversion, and Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials, and Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Raman spectroscopy is one of the most effective ways to characterize the structure and properties of graphene. The interlayer interactions in bi-layer graphene can be significantly changed by high pressure, thus modulating its structure and properties. But the pressure environment is complex, and the Raman behavior of the bi-layer graphene can be greatly affected by pressure transmitting media, substrates and doping, etc., under high pressure. The relationships between structure, property and the Raman evolution of bi-layer graphene under high pressure are still to be clarified. In this work, factors such as pressure transmitting media including methanol, methanol/ethanol mixture and hydrogen, substrates including Au grids and Cu-Ni alloy, and pre-fluorination treatment using CF_4 or CHF_3 have been discussed to investigate the Raman evolution of bi-layer graphene under high pressure. It was found that using Au grids as the substrate together with pre-fluorination treatment and H_2 as the pressure transmitting medium may help the formation of sp^3 bonding between layers, and is thus beneficial in promoting a phase transition from graphene to ultrathin diamond film. It provides more favorable guidance for the construction of new carbon materials under high pressure.

Key words: bi-layer graphene; high pressure; Raman spectroscopy; in-situ measurement

0 引言

石墨烯由于其优异的物理性能受到人们广泛关注^[1],单层石墨烯可体现出高达 $10000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot$

s^{-1} 的电子迁移率^[2]和 1 TPa 的杨氏模量^[3].拉曼光谱通过光和样品之间的拉曼散射效应,能够快速、无损地观察到样品的结构振动、电子声子等相关信息,是表征石墨烯的有效方法.石墨烯材料常

收稿日期:2020-04-21;修回日期:2020-05-15

基金项目:国家自然科学基金(51772282, 51972299, 52003265),合肥物质科学中心培育基金(2017FXCX007),中国博士后科学基金(2019TQ0306)资助.

作者简介:杜进祥,男,1995年生,硕士.研究方向:先进碳材料. E-mail: djx3369@mail.ustc.edu.cn

通讯作者:朱彦武,博士/教授. E-mail: zhuyanwu@ustc.edu.cn. 倪堃,博士/特任副研究员. E-mail: nikun@ustc.edu.cn

见的拉曼特征峰有 D 峰 (1350 cm^{-1} , 缺陷引起)、G 峰 (1580 cm^{-1} , 面内 sp^2 碳原子的光学支振动)、2D 峰 (2700 cm^{-1} , 第一布里渊区 K 点附近的二阶拉曼散射)、D' 峰 (1620 cm^{-1} , 缺陷谷内散射和与 K 点附近声子非弹性谷内散射的双共振) 等^[4]。此外, 多层石墨烯还有层间剪切 C 模(平行于碳原子排列面振动)、层间呼吸 LB 模(垂直于碳原子排列面振动) 等模式^[5], 但层间模式通常强度较弱, 增大了与之对应的拉曼特征峰的测量难度。

此外, 通过外部压力可以调节二维层状材料的层间相互作用, 调节电子状态, 甚至诱导结构相变。例如, 使用金刚石对顶砧压机 (DAC) 对二维材料 VO_2 施加压力, 在 8 GPa 左右能够观察到金属态单斜结构的相变^[6]。在对石墨烯加压的过程中, 由于石墨烯电子态和结构都会发生变化, 对应的拉曼峰也会发生变化。Martins 等^[7] 以水作为传压介质 (PTM), 使用 DAC 在双层石墨烯 (BLG) 上施加约 15 GPa 的压力, 发现石墨烯拉曼 G 峰发生蓝移以及半峰宽增加。石墨烯的层数越少, 随着压力的增加 G 峰的偏移越大^[8]。此外, Gao 等^[9] 研究了高压下石墨烯电学、力学性质的演变, 发现将压力提高至 30 GPa 左右时, 机械剥离的 AB 堆叠 3 层石墨烯的带隙达到 $2.5\text{ eV} \pm 0.3\text{ eV}$ 。对于生长在 SiC 基底上的外延 BLG, 通过纳米压痕技术施加 270 nN 的压力, 发现加压下 BLG 的刚度和硬度甚至超过金刚石, 杨氏模量也远大于 SiC 基底的 400 GPa, 达到 1 TPa 左右, 被认为是发生了层间成键导致的石墨烯到金刚石相变^[10]。

近年来也有较多理论计算研究聚焦在少层石墨烯官能团化修饰后在高压下的演变。例如, Barboza 等^[11] 运用密度泛函第一性原理计算方法在室温下分别对 2~4 层石墨烯的上表面进行羟基官能团化, 通过模拟压缩, 发现顶部羟基修饰的少层石墨烯最上面两层会中间成键, 形成类金刚石薄膜材料, 又称为金刚石烯。若对 3 层石墨烯的最上层和最底层用 H/F/NH/NH₂ 等不同的基团官能团化, 使石墨烯表面改性, 还可以辅助石墨烯自发地层间成键, 形成金刚石烯^[12]。通过拉曼光谱表征石墨烯在 DAC 中受到高压时性质的变化, 会受 PTM、石墨烯所处衬底等不同环境因素的影响, 但是目前在实验上对于表面改性石墨烯基团、PTM、衬底等条件的具体影响并没有清晰的说明, 同时现有理论研究也缺乏对多种因素下的少层石墨烯的拉曼变化的讨论。

本文研究了在甲醇、甲醇:乙醇(4:1)混合、氢气等不同 PTM 中, 以 CF_4 、 CHF_3 作为预先氟化条件, 以金网或铜镍合金为衬底时, BLG 在高压下的拉曼光谱。发现高压下 BLG 在醇类 PTM 中的拉曼 G 模宽化/蓝移以及结构缺陷化现象。通过对比实验, 发现以悬空金网为衬底, 通过预先氟化对 BLG 施加压力, 更有利于发生 sp^2 到 sp^3 杂化转变, 进而诱导双层石墨烯到类金刚石薄膜的相变。结合密度泛函理论模拟, 进一步指出甲醇作为 PTM 时可能分解产生 $\text{H}/\text{CH}_3\text{O}-/\text{HOCH}_2-$ 等基团, 参与

BLG 表面化学修饰以及对应的高压下 sp^2 到 sp^3 杂化的相变过程, 指出预先氟化可以有效降低相变反应能垒。我们的工作对于理解 BLG 的高压拉曼行为提供了新的认识, 为石墨烯到金刚石的相变研究提供了更进一步的理论基础。

1 实验

1.1 实验原料

AB 堆叠 BLG (CuNi 合金为衬底, 化学气相沉积 (CVD) 法制备); 金网 (中镜科仪有限公司); 铼片 (北京中研环科有限公司); 红宝石 (Almax easylab)。

1.2 实验仪器

拉曼光谱仪 (Labram-HR, JY, $\lambda = 532\text{ nm}$); 金刚石对顶砧压机 (低荧光, $d = 300\text{ }\mu\text{m}$), 如图 S1^① 所示; 扫描电子显微镜 (FEI, Apreo, 2 kV, USA); 透射电子显微镜 (JEOL-2100 F, Japan)。

1.3 高压样品制备过程

步骤 1 将聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 旋涂于生长在金属基底上的上述 AB 堆叠 BLG, 通过刻蚀溶液去除金属基底后, 用纯水漂洗 3~5 次, 得到 PMMA/BLG 中间品。

步骤 2 将中间品转移至中间悬空的金网上, 干燥 6~8 h; $150\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 90 min, 使石墨烯与悬空金网贴合得更加紧密, 同时去除杂质。然后先后用丙酮、乙醇清洗 6~8 h 去除 PMMA。

步骤 3 将 DAC 中的金刚石台面用酒精擦拭干净, 将密封垫放置在金刚石对顶砧中间, 进行复位, 使得密封垫的中心孔条纹与金刚石的边对齐; 金刚石对顶砧压机中的密封垫片为 Re 片, 预压压力为 20 GPa, 样品腔孔径厚度为 $38\text{ }\mu\text{m}$, 样品腔直径为 $150\text{ }\mu\text{m}$ 。

步骤 4 将附有 BLG 的悬空金网, 切成大小为 $50\sim 70\text{ }\mu\text{m}$ 的方块, 转移至金刚石对顶砧下台面。

步骤 5 将红宝石放置在下台面中央, 标定加压过程中的压力^[13]。

步骤 6 将 PTM 滴在密封垫中心孔中, 立即合上压机。

步骤 7 将支撑加压螺丝和垫片放入机械孔洞中, 用六角扳手缓慢转动加压螺丝, 使得 DAC 的上台面、密封垫、下台面紧密贴合。

步骤 8 通过六角扳手缓慢转动加压螺丝, 施加压力, 产生高压。

1.4 拉曼测试

选用 532 nm 波长激发光, 用 SLMPLN 20 X 长焦镜头, 用硅片校准拉曼曲线, 激光功率为 5 mW , 将装备好的 DAC 放置在样品台上, 进行原位测试。

1.5 计算方法

本研究使用 VASP 软件进行密度泛函理论模拟计算。使用 GGA-PBE 泛函描述电子交换关联能。

① 补充材料请见《中国科学技术大学学报》网站 <http://just.ustc.edu.cn>。

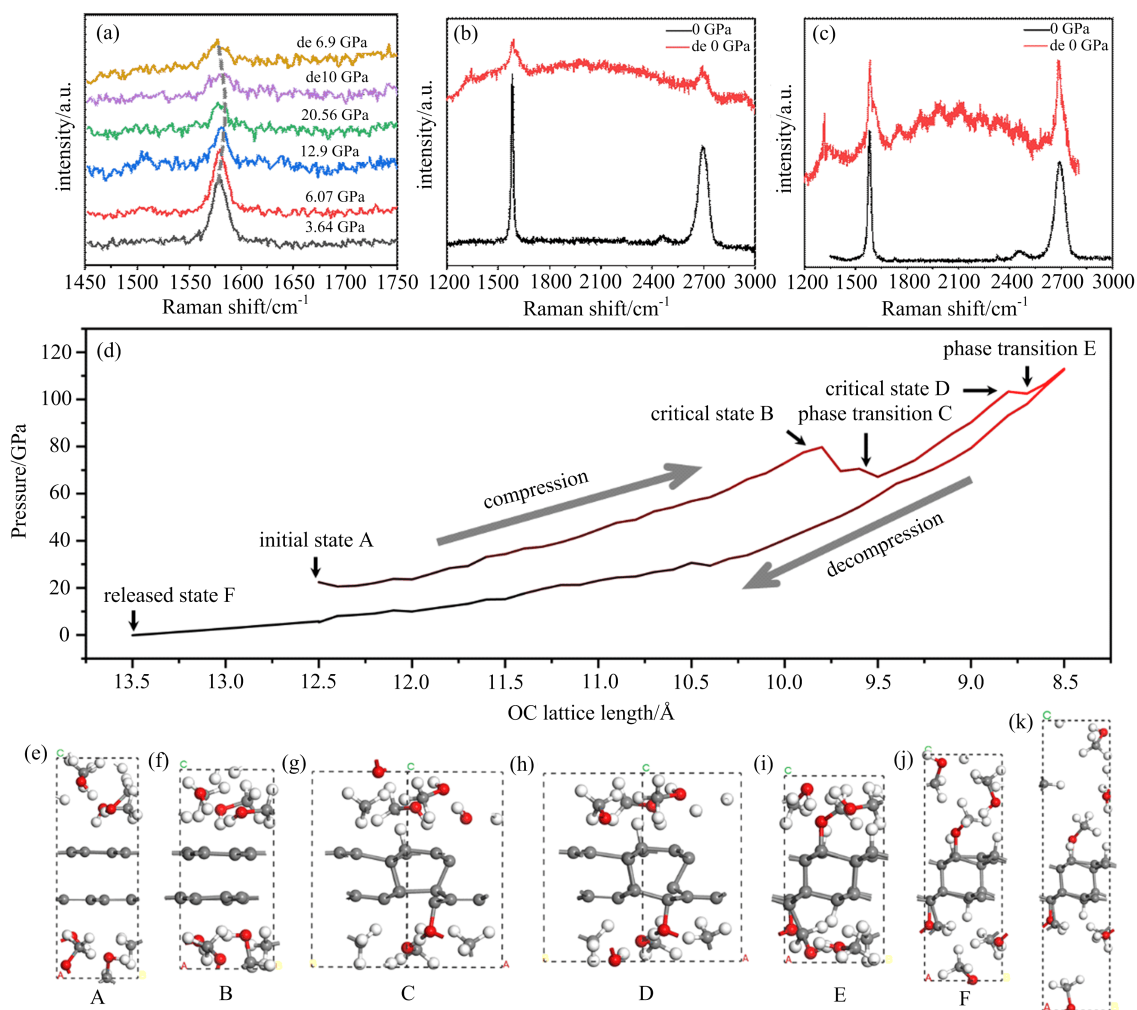


图 1 醇类物质作为 PTM 时的 AB 堆叠 BLG 高压拉曼研究以及 AIMD 研究

(a) 甲醇作为 PTM 时不同压力下在金网悬空衬底上 BLG 的 G 模随压力演变, de 表示卸压过程; (b) 甲醇作为 PTM, 加压前和卸压后金网悬空衬底上的 BLG 拉曼光谱; (c) 甲醇:乙醇(4:1)混合溶剂作为 PTM, 加压前和卸压后金网悬空衬底上的 BLG 拉曼光谱; (d) 甲醇作为 PTM 时, 利用 AIMD 模拟加压及卸压过程中压力随着模型 OC 晶格长度的变化; (e)~(j) 分别为 AIMD 模拟加压过程中的初始状态、BLG 到船式产物的相变临界状态、相变船式产物、船式结构到六方金刚石烯的相变临界状态、六方金刚石产物、卸压到零压力下的产物; (k) 进一步卸压达到 OC 晶格长度为 20 Å 时的结构。

图 1 Raman and AIMD study of AB-BLG under high pressure with alcohols as PTM

使用带 BJ 阻尼的 DFT-D3 方法考虑远程相互作用。使用高斯方法进行电子占据拖尾近似, $\sigma = 0.02$ eV。平面波电子波函数基组截断能量为 500 eV。自洽计算收敛精度为 0.01 meV, 几何优化收敛标准为 0.02 eV/Å, NEB 计算中的优化收敛标准为 0.05 eV/Å。所有计算均为自旋开壳层。

对于晶格逐渐压缩的第一性原理分子动力学方法(AIMD)模拟, 为了平衡计算成本与精度, 使用了经过测试的独立参数。自洽计算收敛精度为 0.1 meV。平面波电子波函数基组截断能量为 400 eV。模拟系综为 NVT, 模拟温度为 300 K, 模拟步长为 1 fs^[14]。晶格逐步压缩的过程是通过多步独立的 AIMD 模拟串联实现的, 每次模拟读取上一步模拟终态的几何结构和速度信息, 每一步模拟都使得晶格的 OC 方向减少(对于压缩过程)或增加(对于卸压过程)0.1 Å, 每一步模拟的时长为 200 fs。由于甲醇 PTM 的 AIMD 压缩过程对于从 12.5 Å 到 8.5 Å 的晶格, 总共 40 步 8000 fs, 卸压过程反向且时间

长度相等, 卸压过程总时长也为 8000 fs。当卸压到 12.5 Å 晶格后, 改为使用 0.5 Å 步长进行后续卸压弛豫, 从 12.5 Å 到 20 Å 总共 15 步, 2000 fs。因此, 加压再卸压的 AIMD 总时间长度为 18000 fs。

2 结果与讨论

2.1 BLG 的高压拉曼衍化

图 1(a)显示了以甲醇为 PTM 时, 原位观察金网上悬空 BLG 的拉曼 G 模随压力的变化。由于在 DAC 中, 石墨烯的拉曼 D 模(1350 cm^{-1})和 2D 模(2700 cm^{-1})与金刚石的一级峰(1332 cm^{-1})和二级峰(2660 cm^{-1})相互重叠^[15], 且金刚石的拉曼强度明显高于石墨烯样品的拉曼强度, 所以只能用 G 模的演变研究高压的影响。从图中可以看出, 随着压力的增加, G 峰逐渐蓝移, 峰强逐渐减弱, 半峰宽逐渐增加。加压至 23.2 GPa 之后逐渐卸压时, G 模红移且位置恢复, 但峰强和半峰宽没有可逆回复; 类似的 G 模变化规律在 Martins 等^[16]的研究中也

有报道. 随着压力的增加, G 峰蓝移主要有两个可能的原因, 一种是压力诱导的静水压应变造成 G 声子的硬化, 另外一种可能是压力诱导石墨烯样品与 PTM 之间发生电荷转移, 引入了对石墨烯的 n 型电子掺杂效应^[17]. 有报道认为, G 峰增宽与 sp^3 键的含量增加以及可能发生的结构相变有关^[18]; 由于 G 峰主要由 sp^2 杂化的碳原子晶格振动产生, 因此当系统中 sp^2 碳的状态发生变化时, 可以由 G 峰来指认^[19]. 图 1(b) 和图 1(c) 分别显示了甲醇和甲醇: 乙醇(4:1)混合溶剂作为 PTM 加压前和卸压后 BLG 的拉曼光谱. 其中, 图 1(b) 中的加压最高压力为 23.2 GPa, 图 1(c) 中的加压最高压力为 19.12 GPa. 二者对比可以看出, 相比于甲醇为 PTM, 甲醇: 乙醇(4:1)混合溶剂作为 PTM 时加压后的 D 峰强度显著增加. 可能的原因在于, 甲醇和乙醇的分解导致了石墨烯表面更复杂的化学修饰. 从上述结果可以看出, 以醇类作为 PTM 时, BLG 在高压下会出现 n 型电子掺杂行为并且趋向无定型化^[17], G 峰的显著展宽可能和 sp^2 到 sp^3 杂化转变有关.

为进一步探索 BLG 在甲醇作为 PTM 时在高压环境下的结构变化, 本文使用了第一性原理分子动力学方法(AIMD)进行了逐步加压和卸压过程的模拟, 如图 1(d) 和 Movie S1^① 所示. 具体计算参数在计算方法中. 为减少到相变临界结构的模拟成本, 加压模拟的初始结构已设定为约 22 GPa 压力. 初始结构如图 1(e) 所示, 随着模拟晶胞 OC 方向晶格长度的逐渐缩短, 体系受到的压力逐渐升高. 在约 80 GPa 压力下发生了第一次结构相变, BLG 结构(如图 1(f))部分地变为船式金刚石烯(如图 1(g)), 同时甲醇分子发生了分解, BLG 表面发生了 H、 CH_3O —等基团的化学修饰. 随着压力进一步升高, 在约 103 GPa 下发生了第二次结构相变, 船式金刚石烯(如图 1(h))转变为六方金刚石烯(如图 1(i)), 同时更多的甲醇分子分解, 除了已有的修饰基团外, 还观察到了 $HOCH_2$ —基团的化学修饰. 此时结构相变基本完成, 进行卸压过程模拟, 这时发现已有的修饰基团会保留在金刚石烯表面(如图 1(j) 和图 1(k)), 同时碳材料的结构相变不可逆. 我们的 AIMD 结果显示了以甲醇为 PTM 时的 BLG 在高压下的相变过程, 提出了可能的相变产物、表面修饰基团和 BLG 相变反应发生需要的临界压力.

基于模拟结果(如图 1(j))可以看出, 醇类作为 PTM 时可能存在较为复杂的分解和对石墨烯的化学修饰, 这对 BLG 的拉曼表征结果产生干扰. 使用更加简单的 PTM, 有可能得到较为单一的分解和修饰反应的产物. 氢气在高压下分解和修饰产物单一, 是研究 BLG 高压拉曼行为理想的 PTM. 我们以氢气作为 PTM, 对置于金网悬空衬底上、 CF_4 预先氟化的 BLG 进行高压实验, 研究其加压前和卸压后的拉曼光谱变化, 如图 2(a). 其中实验最高压力为 20.42 GPa, 在卸压后我们发现 BLG 的 G 模几乎消失, 意味着 sp^2 碳原子的面内振动模式几乎消失, 这可能是发生了 sp^2 至 sp^3 相变, 形成了类似金刚石烯这样的结构^[20]. 通过第一性原理计算模拟, 如图 2

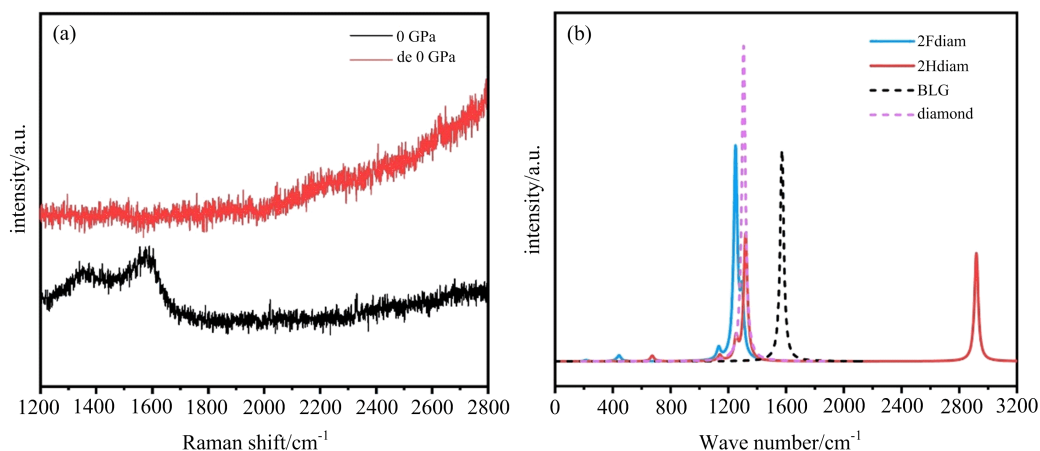
(b), 我们发现 H 修饰以及 F 修饰的金刚石烯的拉曼光谱在约 1250 cm^{-1} 到 1320 cm^{-1} 有主特征峰, 这与体相金刚石碳碳键伸缩振动的主特征峰(约 1300 cm^{-1})较为接近, 而与 BLG 面内声子振动产生的 1572 cm^{-1} 特征峰相距较远, 说明实验上 G 峰消失可能对应于相变过程发生的可能性. 然而, 目前条件无法排除实验上同时可能存在的碳缺陷化引入的 D 峰与金刚石烯产物主要拉曼特征峰重叠的问题. 同时由于 BLG 在高压下的演变非常复杂, 并且原位实验表征手段得到的样品只有数十微米大小, 这些因素限制了我们对可能的金刚石烯相变产物的进一步确认.

2.2 预先氟化对 sp^2 到 sp^3 相变难度及拉曼的影响

Ruoff 研究组报道指出, 利用化学气相沉积法在单晶 CuNi(111)衬底上制备的 AB 堆垛 BLG, 经过 FXe_2 氛围氟化会引发层间碳-碳键的形成^[20], 表明氟化氛围可以有效促进 BLG 中 sp^2 到 sp^3 相变的发生. 基于密度泛函理论的模拟也支持了这一观点, 如图 3(a) 所示, 计算模型在补充图 S2^① 中. 结果显示, 未预先氟化的裸露 BLG 很难发生 sp^2 到 sp^3 相变, 相变反应吸热 4.10 eV 每原胞(估计值), 而且相变过程能量单调递增, 说明未预先氟化的 BLG 在惰性氛围中, 就算依靠外界压力形成了 sp^3 相, 也会随着卸压而自发分解. 如果使用氟预先对 BLG 中的一层外侧进行饱和氟化, 则可以显著降低 sp^2 到 sp^3 杂化相变难度, 相变反应能垒为 0.27 eV 每原胞, 相变反应吸热 0.11 eV 每原胞, 此时相变过程接近热平衡. 如果使用氟预先对 BLG 两侧进行饱和氟化, 则可以将层间成键反应转变为热力学自发过程, 反应放热 3.75 eV 每原胞, 且能量单调下降, 意味着反应产物氟化金刚石烯的稳定性良好.

基于此理论认识, 我们在实验中分别以 CF_4 和 CHF_3 等离子体进行预先氟化, 然后以甲醇为 PTM, 再进行加压实验. 其中在 CF_4 预先氟化实验中加压至 25 GPa 后卸压, CHF_3 预先氟化实验中加压至 22 GPa 后卸压. 以甲醇为 PTM, 预先氟化(图 3(b))的悬空 BLG 加压再卸压后的拉曼 I_D/I_G 近似为 13, 而未氟化(图 1(c))的样品 I_D/I_G 近似为 1. I_D/I_G 常被用来区分缺陷类型^[21], 因此预先氟化显著增强了 BLG 在高压下的缺陷形成以及 sp^3 杂化, 从实验角度证明了预先氟化更有助于 sp^3 的形成. 对比 CF_4 (图 3(b))和 CHF_3 (图 3(c))两种不同类型预先氟化后的拉曼光谱发现, CHF_3 预先氟化后, 再以甲醇为 PTM, 加压之后的拉曼峰变化较为复杂, 除正常 G 峰软化、峰位置蓝移之外, 在 G 峰左边也会出现新的峰, 这可能是由于在 CHF_3 预先氟化的过程中, 氟原子和氢原子在石墨烯表面修饰错位, 致使 BLG 的有序结构被打乱, 因而 CF_4 预先氟化有更好的效果. 实验说明同时利用氟原子预先修饰和借助 PTM 的分解两种手段进行表面修饰有助于

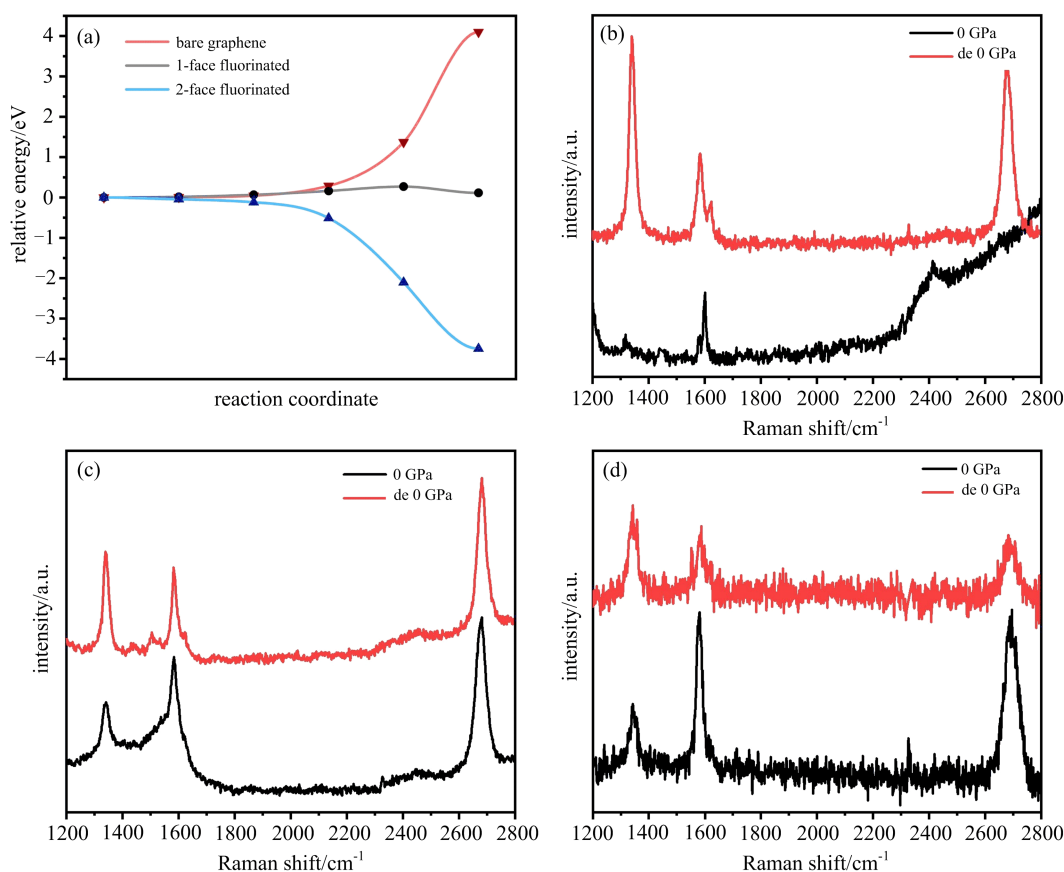
① 补充材料请见《中国科学技术大学学报》网站 <http://just.ustc.edu.cn>.



(a) CF_4 预先氟化, H_2 为 PTM, 加压前后金网悬空衬底上的 BLG 拉曼演变; (b) 双面 F 修饰的金刚石烯 (2Fdiam)、双面 H 修饰的金刚石烯 (2Hdiam)、AB 堆叠 BLG、以及立方金刚石在声子 Γ 点的拉曼模拟结果。

图 2 H_2 作为 PTM 时的高压拉曼以及化学修饰的金刚石烯的拉曼模拟结果

Fig 2 Raman spectra of CF_4 decorated BLG before and after compression in H_2 PTM and the simulated Raman spectra of diamondene with chemical functionalization



(a) 计算得到的 BLG 在不预先氟化、单面预先氟化、双面预先氟化情况下形发生 sp^2 到 sp^3 相变的反应能量变化; (b) CF_4 预先氟化、甲醇为 PTM 时加压前和卸压后金网悬空衬底上 BLG 的拉曼光谱; (c) CHF_3 预先氟化、甲醇为 PTM 时加压前和卸压后金网悬空衬底上 BLG 的拉曼光谱; (d) CF_4 预先氟化、甲醇为 PTM 时加压前和卸压后铜镍合金衬底上 BLG 的拉曼光谱

图 3 预先氟化对相变过程以及高压下拉曼的影响

Fig. 3 Influence of pre-fluorination on the phase transition process and the Raman spectra under high pressure

BLG 在高压下的 sp^3 成键。图 3(d) 显示了经 CF_4 预先氟化后, 以甲醇为 PTM, 铜镍合金为衬底的 BLG 加压前后的拉曼光谱, 加压最高压力为 22 GPa。相比金网悬空衬底上的 BLG, 一方面, 铜镍合金衬底的拉曼图谱信噪比较差, 可能原因在于拉曼测试过

程中, 激发光照射样品后, 会发生更多的散射; 另一方面, 铜镍合金衬底 BLG 加压后, G 模展宽度没有金网悬空 BLG 的展宽大, 这可能是由于生长基底上的 BLG 在 CF_4 等离子体氟化时, 金网悬空衬底 BLG 更容易发生双面氟化。在加压的过程中, 金网

悬空衬底上的 BLG 更容易形成 sp^3 杂化相变; 而铜镍合金衬底 BLG 更多的是发生单层氟化, 因此金网悬空衬底的 BLG 更有利于在高压条件下产生 sp^2 到 sp^3 相变。

3 结论

我们通过理论模拟结合实验验证的方法, 对比 BLG 在 CHF_3 和 CF_4 等预先氟化条件以及甲醇、乙醇: 乙醇(4:1)混合、氢气等不同 PTM 在高压下的拉曼行为, 发现 $H/CH_3O-H/CH_2-O/F$ 等不同基团可以参与表面修饰 BLG, 并进一步诱导可能发生的 sp^2 到 sp^3 相变反应. 分别对比金网悬空衬底和铜镍合金衬底等条件下的拉曼演变, 为高压下 BLG 的复杂演变形态提供了更为清晰的思路, 为高压层间成键、构建新型碳结构材料的相关研究提供了更多有利条件。

(I) BLG 在醇类 PTM 中, 在高压下发现明显的 G 模宽化和蓝移现象, 同时伴随着碳材料的缺陷化和无序化. 结合理论模拟, 这些现象的发生可能是由于醇类的分解导致的表面化学修饰以及碳材料的 sp^2 到 sp^3 相变。

(II) 预先氟原子修饰有助于 BLG 在高压下的 sp^3 成键。

(III) 悬空的衬底相比于传统铜镍基底, 在预先氟化氛围中引入的双面氟化效果更有利于高压条件下产生 sp^2 到 sp^3 的相变。

本研究为高压石墨烯相变产生新型结构碳材料提供了更为清晰的研究路线, 为后续双层、少层石墨烯的高压拉曼研究提供了指导, 对于低维碳材料相变开辟了新的途径, 为合成可调谐电子性质的石墨烯纳米结构提供了新的方法, 为固-固相变研究提供了新的进展。

参考文献 (References)

- [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] NOVOSELOV K S, FAL V, COLOMBO L, et al. A roadmap for graphene [J]. *Nature*, 2012, 490: 192-200.
- [3] HONE J, LEE C, WEI X, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene [J]. *Science*, 2008, 321 (5887): 385-388.
- [4] ELIAS D C, NAIR R R, MOHIUDDIN T, et al. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: Evidence for graphane [J]. *Science*, 2009, 323(5914): 610-613.
- [5] WU J B, LIN M L, CONG X, et al. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices [J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47: 1822-1873.
- [6] HSIEH W P, TRIGO M, REIS D A, et al. Evidence for photo-induced monoclinic metallic VO_2 under high pressure [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104 (2): 021917.
- [7] MARTINS L, MATOS M, PASCHOAL A R, et al. Raman evidence for pressure-induced formation of diamondene [J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 96; doi: 10.1038/s41467-017-00149-8.
- [8] PROCTOR J E, GREGORYANZ E, NOVOSELOV K S, et al. High-pressure Raman spectroscopy of graphene [J]. *Physical Review B*, 2009, 80: 073408.
- [9] KE F, CHEN Y, YIN K, et al. Large bandgap of pressurized trilayer graphene [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2019, 116(19): 9186-9190.
- [10] GAO Y, CAO T, CELLINI F, et al. Ultrahard carbon film from epitaxial two-layer graphene [J]. *Nature Nanotechnology*, 2018, 13: 133-138.
- [11] BARBOZA A, GUIMARAES M, MASSOTE D, et al. Room - temperature compression - induced diamondization of few - layer graphene [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(27): 3014-3017.
- [12] ANTIPINA L Y, SOROKIN P B. Converting chemically functionalized few-layer graphene to diamond films: A computational study [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119: 2828-2836.
- [13] JAYARAMAN A. Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations [J]. *Reviews of Modern Physics*, 1983, 55: 65-108.
- [14] WANG L, LIU B, LI H, et al. Long-range ordered carbon clusters: A crystalline material with amorphous building blocks [J]. *Science*, 2012, 337 (6096): 825-828.
- [15] LU S C, YAO M G, YANG X G, et al. High pressure transformation of graphene nanoplates: A Raman study [J]. *Chemical Physics Letters*, 2013, 585:101-106.
- [16] RAJASEKARAN S, ABILD-PEDERSEN F, OGASAWARA H, et al. Interlayer carbon bond formation induced by hydrogen adsorption in few-layer supported graphene [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 111(8): 085503.
- [17] YANG R, HUANG Q S, CHEN X L, et al. Substrate doping effects on Raman spectrum of epitaxial graphene on SiC [J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 107: 034305.
- [18] FERRARI A, ROBERTSON J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon [J]. *Physical Review B*, 2001, 64: 075414.
- [19] AMSLER M, FLORES-LIVAS J A, LEHTOVAARA L, et al. Crystal structure of cold compressed graphite [J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108: 065501.
- [20] BAKHAREV P V, HUANG M, SAXENA M, et al. Chemically induced transformation of chemical vapour deposition grown bilayer graphene into fluorinated single-layer diamond [J]. *Nature Nanotechnology*, 2020, 15(1): 59-66.
- [21] ZHANG C, LIN W, ZHAO Z, et al. CVD synthesis of nitrogen-doped graphene using urea [J]. *Science China Physics, Mechanics & Astronomy*, 2015, 58: 107801.