

三嗪对 CVD 石墨烯 n 型掺杂的研究

刘 颖^{1,2}, 戴 丹², 江 南²

(1. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072; 2. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201)

摘 要: 以化学气相沉积(CVD)制备的单层石墨烯为原料, 小分子三嗪为掺杂剂, 采用吸附掺杂的方式, 在低温下对石墨烯实现 n 型掺杂。利用拉曼光谱(Raman)、X 射线光电子能谱分析(XPS)、原子力显微镜(AFM)、紫外分光光度计(UV)和霍尔效应测试仪(Hall)对样品的形貌、结构及电学性能进行表征。结果表明: 该方法简单安全, 能够对石墨烯实现均匀的 n 型掺杂, 掺杂石墨烯的透光率达到 95%。掺杂后石墨烯的特征峰 G 峰和 2D 峰向高波数移动。掺杂 180 min 后, 载流子浓度达到 $4 \times 10^{12}/\text{cm}^2$, 接近掺杂前的载流子浓度, 掺杂后的石墨烯在 450℃ 的退火温度下具有可逆能力, 其表面电阻在 300℃ 以下具有较好的稳定性。

关 键 词: CVD 石墨烯; 三嗪; n 型掺杂; 载流子浓度; 表面电阻

中图分类号: TB321 文献标识码: A

Synthesis of the Nitrogen-doped CVD Graphene through Triazine

LIU Ying^{1,2}, DAI Dan², JIANG Nan²

(1. Shanghai University School of Materials Science and Engineering, Shanghai 200072, China; 2. Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: Nitrogen-doped graphene (N-graphene) was prepared *via* molecular doping from symTriazine molecules at low temperature. The phase structure, morphology and electrical property were characterized by Raman spectroscopy (Raman), X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), atomic force microscope (AFM), ultraviolet spectrophotometer(UV), and Hall tester. Here the method provides a simple and safe process to grow N-graphene. The morphology of N-graphene retains good uniformity, and the transmittance of the graphene is 95% in the range from 300 nm to 800 nm. The typical graphene peaks G-band and 2D-band both upshift after doping. The hole-carrier concentration is decreased immediately after Triazine decoration. After exposure to Triazine for 3 h, the charge-carrier concentration of N-graphene remains as high as $4 \times 10^{12}/\text{cm}^2$, which approaching the pristine Chemical Vapor Deposition (CVD) graphene's carrier concentration due to the abundant molecular doping. After N-graphene annealed at 450℃, a hole-carrier concentration of $\sim 8 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ can be regenerated. The sheet resistance of N-graphene can stay steady at 300℃. The mechanism of Triazine doping is that Triazine is an electron-rich aromatic molecule due to the incorporation of N atoms in the aromatic ring, and some negative charges are expected to transfer onto the graphene. This research provides a simple method to obtain N-graphene doping for future application in electrical devices.

Key words: CVD graphene; triazine; nitrogen-doped; carrier concentration; sheet resistance

收稿日期: 2016-07-18; 收到修改稿日期: 2016-10-19

基金项目: 浙江省自然科学基金(Q15E020007); 宁波市自然科学基金(201501HJ-B01248); 国际科技合作专项(S2015ZR1100)
Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China (Q15E020007); Ningbo Natural Science Foundation (201501HJ-B01248); Program of International S&T Cooperation (S2015ZR1100)

作者简介: 刘 颖(1990-), 女, 硕士研究生. E-mail: liuy@nimte.ac.cn

通讯作者: 戴 丹, 高级工程师. E-mail: daidan@nimte.ac.cn; 江 南, 研究员. E-mail: jiangnan@nimte.ac.cn

石墨烯因其独特的物理性能,自发现以来受到各个领域科研工作者的极大关注^[1]。石墨烯通过碳原子的 sp^2 杂化^[2],从而形成平面正六边形的蜂巢结构,这种结构使石墨烯具备高强度^[3]、稳定性^[4-6]以及超高的热导性^[7]。并且,石墨烯是零带隙半导体材料,具有良好的导电性和极高的电子迁移率($2.5 \times 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$)^[8]。但是,石墨烯零带隙结构应用于电学器件,造成了漏电流大、开关比低的瓶颈问题^[9]。为了提高或改善石墨烯的性质和应用,需将不同的带隙引入石墨烯^[10]。石墨烯的碳原子有四个价电子,其中三个和近邻原子形成共价 σ 键,剩余一个未成对电子形成 π 键,所以很容易与其它原子发生相互作用^[11]。另外,石墨烯的比表面积很大,很容易吸附原子或者分子,在纳米尺度水平下对原子和分子操控相对容易。通过 p 型和 n 型掺杂改变石墨烯的电子结构、载流子量子输运特性以及本征电学性质是一种很有效的手段,可以很好地拓宽其物理和化学性质。

在石墨烯中获得 p 型掺杂比较容易,空气中的水、氧化物以及转移过程中残留的 PMMA 都会对石墨烯进行 p 型掺杂。然而石墨烯的 n 型掺杂^[12],使电荷从掺杂物向石墨烯发生转移是非常困难的^[13],因为石墨烯容易表现为还原性。石墨烯的 n 型掺杂从机制上主要分为两种:一种是在石墨烯的生长过程中掺杂原子替换晶格上碳原子的晶格掺杂;另一种是通过掺杂剂与石墨烯相互之间发生电荷转移来实现吸附掺杂。晶格掺杂法存在着难定量、缺陷大以及无法实现局部掺杂等问题^[14]。对于吸附掺杂来说,N 原子由于具有与 C 原子近似的原子半径,有较强给电子能力的分子吸附于石墨烯表面时可以对石墨烯实现 n 型掺杂。Wei 等^[15]采用“2-(2-甲氧苯基)-1, 3-二甲基-2, 3-双氢-1H-苯并咪唑”分子的 o-MeO-DMBI 溶液来掺杂石墨烯。当 o-MeO-DMBI 溶液浓度大于 0.1 mg/mL 时,石墨烯就表现出明显的 n 型,但 o-MeO-DMBI 掺杂要通过水溶液实现,工艺复杂。IBM 公司的 Avouris 小组研究发现,当用 PEI 掺杂石墨烯时,抑制了其中的空穴,保留电子,形成 n 型石墨烯^[16-17]。但 PEI 掺杂不稳定,放在空气中会慢慢复原。Zhang 等^[18]研究了分子三嗪掺杂双层石墨烯可以打开带隙,但是没有详细研究掺杂过程及掺杂机理。Usachov 等^[19]利用三嗪作为掺杂剂,制备了氮掺杂石墨烯,但是掺杂过程首先需要在 W 基板上制备 Ni(111)表层再利用 CVD 生长掺杂石墨烯,整个生长过程不仅繁琐,而且需要很高的真空度。本研究首先采用 CVD 方法制备了高

质量的石墨烯薄膜,然后利用三嗪分子作为掺杂剂直接对 CVD 石墨烯进行 n 型掺杂,工艺简单安全。实验还研究了三嗪掺杂对石墨烯载流子浓度以及表面电阻的影响,并对三嗪掺杂机理作了分析。

1 实验方法

1.1 实验试剂

铜箔(阿法埃莎(天津)化学有限公司),聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA, $M_n = 2.2 \times 10^4 \text{ g/mol}$, 阿法埃莎(天津)化学有限公司);五水合硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, AR, 99.9%)、盐酸(HCl, AR, 99.9%)和丙酮(Acetone, CH_3COCH_3 , AR, 99.5%)购自国药集团化学试剂有限公司;1, 3, 5-三嗪($\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}$, AR, 99.5%, 郑州阿尔法化工有限公司),甲烷(99.999%),氢气(99.9%),去离子水(自制)。

1.2 石墨烯的制备

利用化学气相沉积法(CVD),在 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 规则的小正方形铜箔上沉积单层石墨烯。以甲烷(CH_4)作为碳源,氢气(H_2)为还原性气体,生长压强控制在 50 Pa。在管式炉内持续通入 8 sccm 氢气,当温度升至 1000°C 后,铜箔在此温度下保温 15 min,再通入 24 sccm 的甲烷,生长 15 min。最后快速降温在铜箔上生长出所需要的单层石墨烯。

采用“电化学剥离”技术将铜箔上的石墨烯转移到硅基板上,具体的操作过程如下:

(a) 旋涂 PMMA 在铜箔/石墨烯上分别低速和高速旋涂上一层厚度约为 0.5 mm 的 PMMA,其中低速为 60 rad/min,涂覆时间 10 s;高速为 7000 rad/min,涂覆时间为 60 s。

(b) 刻蚀铜箔 将 PMMA/石墨烯/铜箔放入大理石刻蚀液($\text{CuSO}_4 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1 \text{ g} : 5 \text{ mL} : 5 \text{ mL}$)中静置 30 min,将铜箔刻蚀干净。再将 PMMA/石墨烯薄膜转移到高阻抗($\sim 3000 \Omega \cdot \text{cm}$)的目标衬底(Si/SiO_2)硅基板上($10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$)。

(c) 去除 PMMA 并清洗 将转移到硅基板上 PMMA/石墨烯放入丙酮溶剂中,浸泡 3 min 去除 PMMA,重复几次即可将 PMMA 清洗干净。最后,在酒精和去离子水中清洗,用氮气吹干后可获得单层石墨烯薄膜。

1.3 氮掺杂 CVD 石墨烯的制备

图 1 为三嗪掺杂石墨烯的制备示意图。将制备的 CVD 石墨烯薄膜和 0.1 g 1, 3, 5-三嗪($\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}$, AR, 99%)分别置于圆底烧瓶内,抽真空 30 min,压强控制在 10 Pa。随后对这两个烧瓶瓶口进行密封,并打开

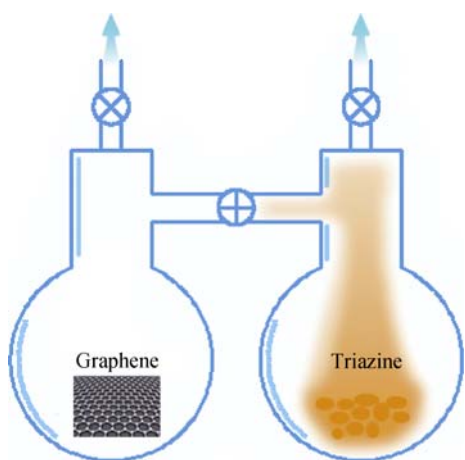


图1 三嗪掺杂石墨烯的制备示意图

Fig. 1 Schematic for Triazine-doping CVD graphene

两个烧瓶中间的阀门。最后将圆底烧瓶装置放入已经提前完成 150℃ 预热的烘箱内,保温 3 h 后自然冷却。

1.4 表征手段

采用 LabRAM HR 型拉曼光谱仪(Renishaw In-via Raman Microscope)测定掺杂前后石墨烯的晶体结构,激发波长为 532 nm。拉曼测试时的具体参数:扫描范围为 1200~3000 cm^{-1} ,取谱时间为 3 s 1 次,累计次数为 3 次。使用 Agilent 5500 原子力显微镜(Atomie Force Microscope)的轻敲模式表征样品表面的平整度。采用紫外分光光度计(UV)来测定样品的透光度,测试波长范围在 300~800 nm。XPS 分析采用 PEPE PHI5300X 光电子能谱仪表征,在真空 ($<10^{-7}$ Pa), Mg K 靶(1253.6 eV),功率为 250 W。采

用霍尔效应测量系统(Hall 8800II)表征样品的载流子浓度和表面电阻(电流为 100 μA)。

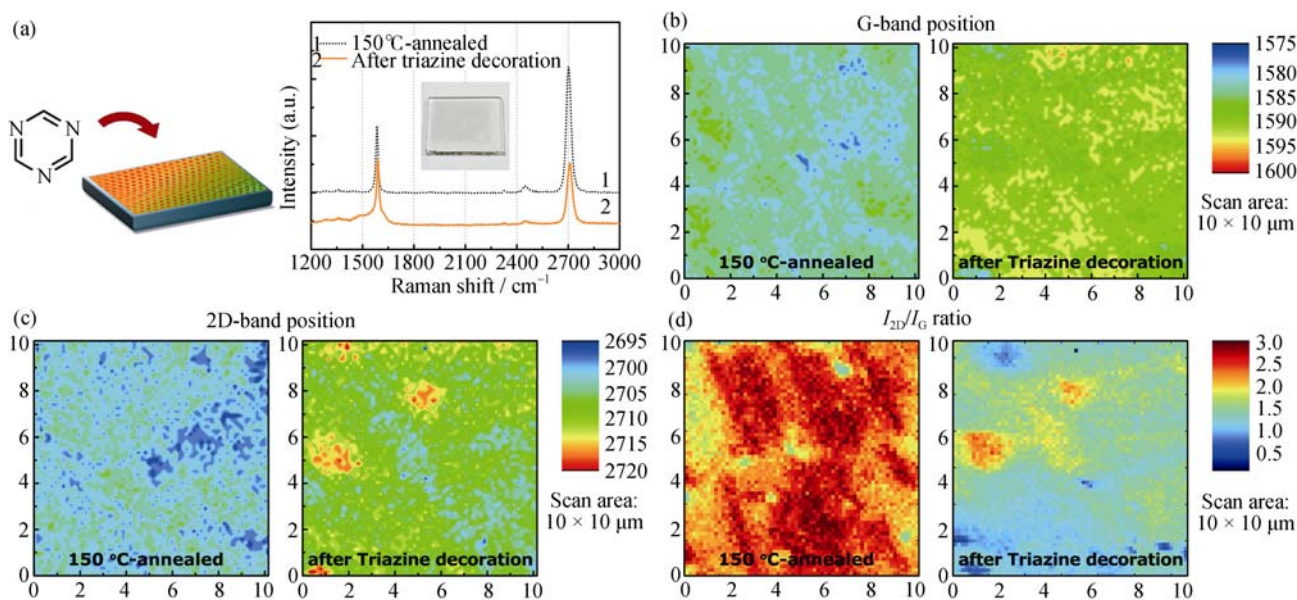
2 结果与讨论

2.1 三嗪掺杂石墨烯的 Raman 表征

图 2(a)为三嗪掺杂石墨烯示意图和掺杂前后石墨烯的 Raman 光谱图。掺杂前 CVD 石墨烯的拉曼光谱在 1582 cm^{-1} 和 2672 cm^{-1} 处有两个明显的峰,分别为 G 峰和 2D 峰,其中 G 峰代表石墨烯中 sp^2 杂化碳原子的面向振动模式^[20],而 2D 峰代表两个光子晶格的振动模式,在单层石墨烯中是一个单独的对称峰^[21-23]。2D 峰与 G 峰的强度比值(I_{2D}/I_G)代表石墨烯中 C-C sp^2 杂化程度,往往用来表征石墨烯的层数,当 I_{2D}/I_G 为 2 时,石墨烯是单层薄膜。而图中 1350 cm^{-1} 处为 D 峰表征石墨烯的混乱度,掺杂前其强度非常弱,证明所制备的 CVD 石墨烯晶格缺陷较少,样品具有较高的质量;掺杂后 D 峰强度仍然较小,但是 I_D/I_G 的强度比值由掺杂前的 0.04 升高到 0.15,由下列公式^[24]可计算出掺杂后石墨烯的晶粒的尺寸由 433.94 nm 下降到 129.98 nm。

$$L_a = 2.4 \times 10^{-10} \times \lambda^4 \times \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1}$$

(其中, L_a 为石墨烯的晶粒大小, λ 为激光波长,采用的 532 nm 的激光波长。)这说明掺杂在石墨烯中引入了一定的缺陷。掺杂的石墨烯 G 峰和 2D 峰的强度也发生了变化。图 2(b、c、d)分别为石墨烯

图2 (a)三嗪掺杂石墨烯的示意图及石墨烯掺杂前后的拉曼谱图,(b,c,d)分别为D峰、2G峰和 I_{2D}/I_G 的拉曼成像图Fig. 2 (a) Raman spectra of graphene before and after Triazine doping, (b, c, d) Raman images of D peak, 2G peak and I_{2D}/I_G

薄膜掺杂前后在 G 峰、2D 峰以及 I_{2D}/I_G 拉曼成像图, 其中 G 峰的位置由掺杂前的 1583 cm^{-1} 移动到掺杂后的 1590 cm^{-1} , 向高波数移动了约 7 cm^{-1} ; 2D 峰的位置由掺杂前的 2700 cm^{-1} 移动到掺杂后的 2705 cm^{-1} , 向高波数移动了约 5 cm^{-1} ; I_{2D}/I_G 也从掺杂前 2.5~2 倍较均匀地下降到掺杂后的 1.0~1.5 倍。这是由于芳香环上氮原子的吸附造成石墨烯的有序结构发生变化, 进而在高质量的 CVD 石墨烯中实现了氮掺杂。

2.2 三嗪掺杂石墨烯的 AFM、透光率和 XPS 分析

图 3(a、b)分别为 150°C 退火处理的石墨烯和三嗪掺杂石墨烯的 AFM 图像。从图 3(a、b)可以看出, 掺杂前的石墨烯表面较为平整, 而掺杂后的石墨烯, 表面更加平整, 说明掺杂在石墨烯表面形成一层均匀的薄膜, 这与图 2 中掺杂样品的拉曼成像图相吻合。

图 3(c)是 150°C 退火处理后石墨烯和三嗪掺杂石墨烯的可见光透光率测试曲线。从图 3(c)中的两条曲线可以看出, 掺杂前的石墨烯薄膜在可见光波长 550 nm 处的透光率为 96%。一般单层石墨烯的透光率最高可达 97.7%, 表明制备的 CVD 石墨烯具有较好的质量^[25]。掺杂后的石墨烯在波长 550 nm 处的透光率为 95%, 说明三嗪分子已经吸附在石墨

烯的表面。这也表明采用三嗪掺杂对石墨烯薄膜的透光率影响很小, 掺杂后的石墨烯薄膜仍旧具有较高的透光率。

图 3(d)是三嗪掺杂后石墨烯的 XPS 全谱分析图, 由图可见, 掺杂后石墨烯在 284.6、399.0 和 531.8 eV 处分别出现 C1s、N1s 和 O1s 峰, 已经通过三嗪掺杂对石墨烯实现氮掺杂。

2.3 掺杂时间和退火温度对三嗪掺杂石墨烯的影响

图 4(a、b)揭示了在对石墨烯三嗪掺杂的过程中, 随着掺杂时间的增加和退火温度的升高, 氮掺杂石墨烯的电学性能的变化。从图 4(a)中可以看出, 掺杂前石墨烯薄膜的载流子浓度约为 $5\times 10^{12}/\text{cm}^2$, 表现出明显的 p 型。掺杂后, 载流子以电子居多, 石墨烯表现出明显的 n 型, 掺杂 60 min 时, 载流子浓度为 $2\times 10^{12}/\text{cm}^2$, 表面电阻增加到掺杂前的近 2.5 倍; 当掺杂 180 min 时, 载流子浓度增加到 $4\times 10^{12}/\text{cm}^2$, 接近掺杂前的载流子浓度, 表面电阻增加到掺杂前的 3 倍。三嗪是一种富电子的芳香族分子, 由于芳香环中氮原子的加入, 使电子往石墨烯的上表面移动(图 4(c))。对三嗪掺杂前后的石墨烯薄膜进行退火(图 4(b)), 掺杂后的石墨烯薄膜随着退火温度的升

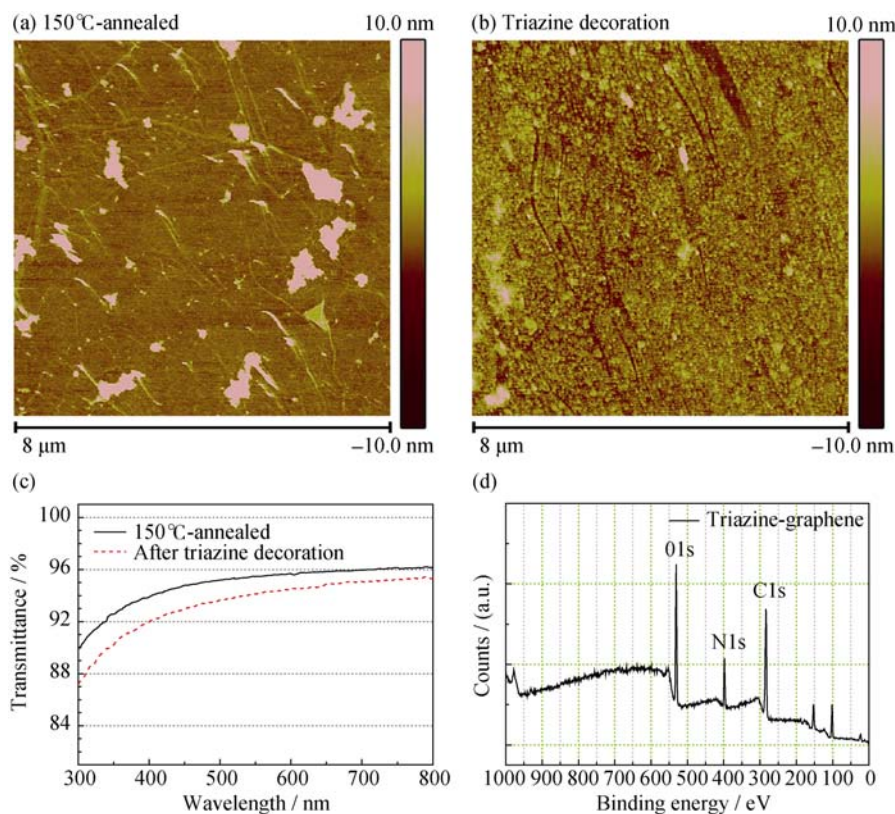


图 3 三嗪掺杂前后石墨烯的 AFM 的对比(a、b), 可见光透过率(c), (d)三嗪掺杂后石墨烯的 XPS 全谱图
Fig. 3 AFM images (a, b) and transmittance of graphene before and after Triazine doping, respectively, (c) visible light transmittance and (d) XPS survey of graphene after Triazine doping

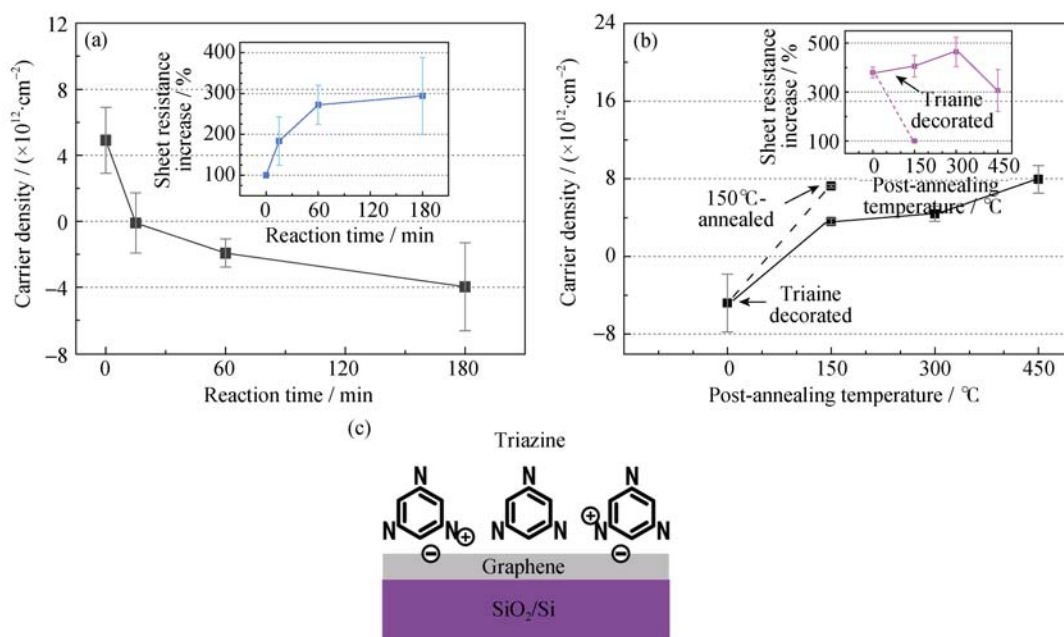


图4 氮掺杂石墨烯载流子浓度及表面电阻增大率随掺杂时间(a)和退火温度(b)的变化曲线,三嗪掺杂的机理图(c)

Fig. 4 Change of nitrogen doped graphene carrier concentration and the increasing rate of surface resistance with doping time (a) and annealing temperature (b), mechanism of Triazine doping (c)

高,载流子浓度不断升高,当退火温度到达 450°C 时,载流子浓度为 $8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$,接近掺杂前 150°C 退火后的石墨烯载流子浓度 $7.8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 。研究表明,石墨烯在 450°C 下可以稳定存在,因此载流子浓度的上升不是加热造成的石墨烯破损引起的,而是加热造成的石墨烯掺杂的退化引起的,三嗪掺杂石墨烯在高温下具有可逆能力。三嗪掺杂后的石墨烯薄膜的表面电阻相较于掺杂前的石墨烯增加了 3 倍,经 300°C 退火后,其表面电阻较退火前的掺杂石墨烯只增加了 0.8 倍。可见三嗪掺杂石墨烯薄膜的表面电阻在 300°C 以下有较好的稳定性。

2.4 三嗪掺杂石墨烯的机理

利用三嗪分子对 CVD 石墨烯进行掺杂的机理如图 4(c)所示。由于三嗪的沸点较低(114°C),在 150°C 的反应温度下,三嗪会蒸发,芳香环中的氮原子均匀地吸附在石墨烯的表面。并且,三嗪是富电子芳香族化合物,不仅有较强的给电子能力,而且能通过苯环与石墨烯表面共轭,电荷由掺杂剂三嗪转移到石墨烯,因而三嗪对石墨烯有很显著的 n 型掺杂作用。可见利用三嗪分子掺杂的方法有效、简单、安全,有利于进一步的应用基础研究和实际应用。

3 结论

用三嗪分子在 CVD 石墨烯表面进行吸附,将 n 型掺杂石墨烯的生长温度降到 150°C ,工艺简单,安

全。掺杂后的石墨烯具有较高的均匀性和透光率,掺杂石墨烯的透光率达到 95%,掺杂后石墨烯的特征峰 G 峰和 2D 峰向高波数移动。石墨烯载流子浓度随着掺杂时间的延长而增加,当掺杂 180 min 后,载流子浓度达到 $4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$,表面电阻相较于掺杂前增加了 3 倍。其在高温下具有可逆能力,当退火温度到达 450°C 时,接近掺杂前石墨烯的载流子浓度 $8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 。掺杂后石墨烯的表面电阻在 300°C 以下有较好的稳定性。

参考文献:

- [1] MATTHEW J A, VINCENT C T, RICHARD B K. Honeycomb carbon: a review of graphene. *Chemical Reviews*, 2009, **110**(1): 132–145.
- [2] ZHOU LIN, ZHANG LIMING, LIAO LEI, *et al.* Photochemical modification of graphene. *Acta Chimica Sinica*, 2014, **72**(3): 289.
- [3] ALEXANDER A B, SUCHISMITA G, BAO WEN-ZHONG, *et al.* Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letters*, 2008, **8**(3): 902–907.
- [4] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, **306**(5696): 666–669.
- [5] NOVOSELOV K S, JIANG D, SCHEDIN F, *et al.* Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2005, **102**(30): 10451–10453.
- [6] JANNIK C M, GEIM A K, KATSNELSON M I, *et al.* The structure

- of suspended graphene sheets. *Nature*, 2007, **446**(7131): 60–63.
- [7] CHANGGU L, WEI XIAO-DING, JEFFREY W K, *et al.* Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 2008, **321**(5887): 385–388.
- [8] ALEXANDER S M, ROMAN V G, SERGEY V M, *et al.* Micrometer-scale ballistic transport in en-capsulated graphene at room temperature. *Nano Letters*, 2011, **11**(6): 2396–2399.
- [9] DAS A, PISANA S, SAHA S K, *et al.* Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor. *Nature nanotechnology*, 2008, **3**(4): 210–215.
- [10] HU YAO-JUAN, JIN JUAN, ZHANG HUI, *et al.* Graphene: synthesis, functionalization and applications in chemistry. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, 2010, **26**(8): 2073–2086.
- [11] HU RONG-YAN, JIA KUN-PENG, CHEN YANG, *et al.* Research progress of graphene doping. *Micronanoelectronic Technology*, 2015, **52**(11): 692–700.
- [12] ISABELLA G, CHRISTIAN R, CHRISTIAN R A, *et al.* Atomic hole doping of graphene. *Nano Letters*, 2008, **8**(12): 4603–4607.
- [13] JURGEN R. Surface transfer doping of semiconductors. *Science*, 2006, **313**(5790): 1057–1058.
- [14] ZHANG WEN-JING, LIN CHENG-TE, LIU KENG-KU, *et al.* Opening an electrical band gap of bilayer graphene with molecular doping. *ACS Nano*, 2011, **5**(9): 7517–7524.
- [15] WEI PENG, LIU NAN, LEE H R, *et al.* Tuning the Dirac point in CVD-grown graphene through solution processed n-type doping with 2-(2-methoxyphenyl)-1, 3-dimethyl-2, 3-dihydro-1 H-benzimidazole. *Nano Letters*, 2013, **13**(5): 1890–1897.
- [16] DAMON B F, ROKSANA G M, LIN YU-MING, *et al.* Chemical doping and electron-hole conduction asymmetry in graphene devices. *Nano Letters*, 2008, **9**(1): 388–392.
- [17] JUSTIN B B, RYAN C, CRAIG L P, *et al.* Role of dopants in long-range charge carrier transport for p-type and n-type graphene transparent conducting thin films. *ACS Nano*, 2013, **7**(8): 7251–7261.
- [18] ZHANG WEN-JING, LIN CHENG-TE, LIU KENG-KU, *et al.* Opening an electrical band gap of bilayer graphene with molecular doping. *ACS Nano*, 2011, **5**(9): 7517–7524.
- [19] USACHOV D, VILKOV O, GRUNEIS A, *et al.* Nitrogen-doped graphene: efficient growth, structure, and electronic properties. *Nano Letters*, 2011, **11**(12): 5401–5407.
- [20] DATTATARY J L, URMIMALA M, PANCHAKARLA L S, *et al.* Temperature effects on the Raman spectra of graphenes: dependence on the number of layers and doping. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2011, **23**(5): 055303.
- [21] SHAO YU-YUAN, ZHANG SHENG, LIU JUN, *et al.* Nitrogen-doped graphene and its electrochemical applications. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**(35): 7491–7496.
- [22] GUPTA A, CHEN G, JOSHI P, *et al.* Raman scattering from high-frequency phonons in supported n-graphene layer films. *Nano Letters*, 2006, **6**(12): 2667–2673.
- [23] FERRAR A C, MEYER J C, SCARDACI V, *et al.* Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical Review Letters*, 2006, **97**(18): 187401.
- [24] CANCELO L G, TAKAI K, ENOKI T, *et al.* General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 2006, **88**(16): 163106–1–3.
- [25] JIANG LI-LI, LU XIONG. Graphene applications in solar cells. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(11): 1129–1137.