

石墨烯技术
前沿丛书

石墨烯薄膜制备

李雪松 陈远富 青芳竹 编著



化学工业出版社

石墨烯技术
前沿丛书

石墨烯薄膜制备

李雪松 陈远富 青芳竹 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书根据作者多年的石墨烯薄膜制备经验和研究成果，并结合国内外石墨烯薄膜制备的最新研究进展编撰而成。本书主要介绍基于化学气相沉积法的石墨烯薄膜制备技术，首先对石墨烯概念、发展历程和表征进行概括介绍，接着简单介绍化学气相沉积技术，然后系统介绍石墨烯的成核与生长、单晶石墨烯的制备、石墨烯的层数控制，进一步介绍石墨烯薄膜的转移技术以及面向工业应用的石墨烯薄膜规模化制备技术，最后对石墨烯薄膜现有制备技术进行总结，并对石墨烯薄膜的未来发展进行了展望。

本书对石墨烯薄膜制备技术进行了全面系统的介绍，既方便初学者对该技术快速了解，又能使专业科研与技术人员对该技术有系统深入的认识。希望本书能对石墨烯薄膜制备技术的发展与创新提供启发与指导。

图书在版编目 (CIP) 数据

石墨烯薄膜制备 / 李雪松，陈远富，青芳竹编著

—北京：化学工业出版社，2019.3

(石墨烯技术前沿丛书)

ISBN 978-7-122-33752-8

I. ①石… II. ①李… ②陈… ③青… III. ①石墨-
纳米材料-薄膜-制备-研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 028038 号

责任编辑：陶艳玲

责任校对：王 静

装帧设计：刘丽华

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 刷：北京京华铭诚工贸有限公司

装 订：三河市振勇印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 15 1/4 字数 303 千字 2019 年 6 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：88.00 元

版权所有 违者必究

由英国曼彻斯特大学物理学家 A. K. Geim 和 K. S. Novoselov 于 2004 年“重新发现”并因此于 2010 年获得诺贝尔物理学奖的石墨烯，是指由单层碳原子密堆成蜂窝状结构的二维晶体，厚度仅为 0.34nm。石墨烯因其特别优异的电学、光学、热学、力学等性能被誉为“新材料之王”，在微电子、光电子、导热、新能源、传感、航天等领域具有广阔的应用前景。

与其他材料一样，石墨烯要获得真正应用，必须首先解决其制备问题。最初利用粘胶带获得石墨烯的微机械剥离法，操作简单，但只适合研究用样品的获得，无法进行规模化制备。目前，氧化还原及各种机械分离方法被广泛用于石墨烯粉体及浆料的制备，而大面积石墨烯薄膜的制备则主要是基于铜基底的化学气相沉积（CVD）法。该方法是本书作者之一李雪松教授于 2009 年在美国德州大学奥斯汀分校 Ruoff 课题组从事研究工作时发明的。受益于碳在铜中极低的溶解度以及石墨烯薄膜在铜表面的自限制生长机制，该方法很容易获得大面积高质量的石墨烯薄膜。这不但对石墨烯材料的研究与应用起到了很大的促进作用，也为石墨烯（薄膜）的产业化奠定了基础。目前，我国在石墨烯薄膜 CVD 制备领域，不论是科学研究还是产业化方面，均走在国际前列。

在这一背景下，作者结合自身多年来在石墨烯薄膜制备领域的研究经验，通过对这一领域的重要成果进行梳理

与总结，编撰了这本《石墨烯薄膜制备》。本书主要介绍基于 CVD 法（包括等离子增强 CVD 法）的石墨烯薄膜制备技术，全书共分为 8 章。第 1 章为对石墨烯的概括性介绍，以方便读者对石墨烯有一个总体的认识。第 2 章是对 CVD 技术，尤其是与石墨烯薄膜制备相关的通用知识的一个基础性介绍。第 3 章至第 5 章详细介绍了基于金属基底，主要是铜基底的石墨烯 CVD 制备技术，其中第 3 章为石墨烯的成核与生长，偏重于理论研究的介绍，第 4 章是对如何控制石墨烯的成核进而获得大面积石墨烯单晶的工艺总结，第 5 章则对石墨烯的层数控制从原理上和影响因素上进行了分析。第 6 章是石墨烯转移技术的总结。第 7 章是对石墨烯薄膜工业化制备的探讨与总结，包括低温制备技术、非金属基底直接生长技术以及大面积规模化制备技术。最后，在第 8 章对现有技术面临的挑战做了简单的总结并展望了其发展趋势和前景。

本书第 1、5、8 章由李雪松编写，第 2、6 章及第 7 章第 2 节由陈远富编写，第 3、4 章及第 7 章第 1、3 节由青芳竹编写。侯雨婷、周金浩、牛宇婷、沈长青、詹龙龙、田洪军、侯宝森、王跃、刘春林、张羽丰、冉扬、周恩等参与了本书成稿前的校对工作，在此表示感谢。在本书编写过程中，我们参阅了大量相关专著及文献，所引文献列于每章之后，在此谨对相关作者表示感谢。特别感谢审稿人史浩飞对本书提出的中肯意见与建议。

本书力图通过对石墨烯薄膜制备相关技术进行全面系统的阐述，既方便初学者快速地了解这一技术，又能使科研与技术人员对这一技术有更深入的认识。期望本书能为石墨烯薄膜制备技术的进一步发展与创新提供启发与指导。由于作者水平有限，书中难免有疏漏和不妥之处，恳请读者与专家批评指正。

编著者

2018 年 8 月

书中各章对应的彩图，可扫描二维码查看



第 3 章彩图



第 4 章彩图



第 5 章彩图



第 6 章彩图



第 7 章彩图

英文缩写/全称/中文对照 (按照字母顺序排列)

英文缩写	英文全称	中文全称
AFM	Atomic force microscopy	原子力显微分析
APCVD	Atmospheric pressure chemical vapor deposition	常压化学气相沉积
APS	Ammonium persulfate	过硫酸铵
BLG	Bilayer graphene	双层石墨烯
CVD	Chemical vapor deposition	化学气相沉积
DC-PECVD	Direct current PECVD	直流等离子增强化学气相沉积
EBSD	Electron backscattered diffraction	电子背散射衍射
ECP	Electrochemical polishing	电解抛光
EDX	Energy dispersive X-ray spectroscopy	能量色散 X 射线分析
FLG	Few-layer graphene	多层石墨烯
HRTEM	High resolution transmission electron microscopy	高分辨透射电子显微分析
LCVD	Laser chemical vapour deposition	激光化学气相沉积
LEED	Low-energy electron diffraction	低能电子衍射
LEEM	Low-energy electron microscopy	低能电子显微分析
LPCVD	Low pressure chemical vapor deposition	低压化学气相沉积
MBE	Molecular beam epitaxy	分子束外延
MOCVD	Metal-organic chemical vapor deposition	有机金属化学气相沉积
MW-PECVD	Microwave PECVD	微波等离子增强化学气相沉积
OPA	1-octylphosphonic acid	1-辛基磷酸
OTFT	Organic thin film transistor	有机薄膜晶体管
PAH	Polycyclic aromatic hydrocarbon	多环芳香烃
PC	Polycarbonate	聚碳酸酯
PDMS	Polydimethylsiloxane	聚二甲基硅氧烷
PECVD	Plasma enhanced chemical vapor deposition	等离子增强化学气相沉积
PET	Polyethylene terephthalate	聚对苯二甲酸乙二醇酯

PMMA	Polymethyl methacrylate	聚甲基丙烯酸甲酯
PS	Polystyrene	聚苯乙烯
PTFE	Poly tetra fluoroethylene	聚四氟乙烯
PVA	Polyvinyl alcohol	聚乙烯醇
PVC	Polyvinyl chloride	聚氯乙烯
R2R	Roll to roll	卷对卷
RFCVD	Radio-frequency CVD	射频加热化学气相沉积
RF-PECVD	Radio-frequency PECVD	射频等离子增强化学气相沉积
SAED	Selected area electron diffraction	选区电子衍射
SEM	Scanning electron microscopy	扫描电子显微分析
SIMS	Secondary ion mass spectroscopy	二次离子质谱分析
SLG	Single-layer graphene	单层石墨烯
STM	Scanning tunneling microscopy	扫描隧道显微分析
TCVD	Thermal chemical vapor deposition	热化学气相沉积
TEM	Transmission electron microscopy	透射电子显微分析
ToF-SIMS	Time of flight secondary ion mass spectroscopy	飞行时间二次离子质谱分析
TPN	1,2,3,4-tetraphenylnaphthalene	1,2,3,4-四苯基萘
TRT	Thermal Release Tape	热剥离胶带
UHVCVD	Ultrahigh vacuum chemical vapor deposition	超高真空化学气相沉积
UVCVD	Ultraviolet CVD	紫外光能量辅助化学气相沉积
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy	X 射线光电子能谱分析

目 录

CONTENTS

第1章 石墨烯简介 / 001

1.1	发展历程	001
1.2	结构与性质	002
1.3	分类及命名	004
1.4	结构表征与性能测量	005
1.4.1	光学显微分析	005
1.4.2	拉曼光谱分析	006
1.4.3	电子显微分析	007
1.4.4	扫描探针显微分析	008
1.4.5	其他表征技术	008
1.4.6	电学性能测量	008
1.5	石墨烯的应用	010
1.6	制备方法	011
	参考文献	012

第2章 化学气相沉积技术 / 017

2.1	CVD的特征、分类及发展	017
2.1.1	CVD的特征	017
2.1.2	CVD的分类	018
2.1.3	CVD的发展	020
2.2	CVD反应原理	021

2.2.1 CVD 反应过程	021
2.2.2 CVD 反应类型	022
2.2.3 CVD 的热、动力学原理	024
2.3 真空技术基础	028
2.3.1 真空的概念及分类	028
2.3.2 真空系统抽气过程定量描述	029
2.3.3 真空系统及真空泵	031
2.3.4 真空测量及真空检漏	032
2.4 CVD 系统简介	034
2.4.1 CVD 系统的组成	034
2.4.2 常见 CVD 系统	035
2.5 CVD 反应过程控制	040
2.5.1 CVD 反应的主要参数	040
2.5.2 CVD 工艺参数及过程控制	041
2.6 CVD 制备石墨烯概述	042
2.6.1 CVD 制备石墨烯的发展历程	042
2.6.2 CVD 制备石墨烯的分类	044
参考文献	045

第 3 章 石墨烯的成核与生长 / 047

3.1 石墨烯 CVD 生长过程	047
3.2 气相反应	048
3.3 甲烷的吸附与分解	050
3.4 活性基团	052
3.5 石墨烯的成核	055
3.6 石墨烯单晶的生长形状	060
3.6.1 Wulff 构型	060
3.6.2 热力学平衡结构	060
3.6.3 动力学稳定性和生长行为	063
3.6.4 单晶形状的实验结果	064
参考文献	078

第 4 章 石墨烯单晶制备 / 081

4.1 石墨烯成核密度的控制	081
4.1.1 基底表面的影响	081

4.1.2	碳杂质的影响	082
4.1.3	温度的影响	086
4.1.4	甲烷和氢气的影响	088
4.1.5	限域生长	089
4.1.6	氧的影响	090
4.1.7	基底表面钝化	093
4.1.8	多级生长	094
4.1.9	定位成核	095
4.2	同取向外延生长	098
4.2.1	大面积 Cu (111) 单晶基底制备	099
4.2.2	石墨烯的外延生长	103
	参考文献	105

第 5 章 石墨烯的层数控制 / 107

5.1	表面控制生长	108
5.1.1	共生长	109
5.1.2	面上生长	111
5.1.3	面下生长	121
5.1.4	影响石墨烯层数的因素	125
5.2	溶解度控制生长	143
5.2.1	降温速度控制	144
5.2.2	容量控制	144
5.2.3	溶解度控制	146
	参考文献	148

第 6 章 石墨烯薄膜的转移 / 151

6.1	聚合物辅助基底刻蚀法	151
6.1.1	PDMS 辅助转移	152
6.1.2	PMMA 辅助转移	154
6.1.3	TRT 辅助转移	157
6.2	聚合物辅助剥离法	157
6.2.1	机械剥离	158
6.2.2	电化学剥离转移	161
6.3	直接转移法	166
6.3.1	热层压法	166

6.3.2 静电吸附	167
6.3.3 “面对面”转移	170
6.3.4 自组装层	171
参考文献	172

第7章 面向工业应用的石墨烯薄膜制备 / 175

7.1 低温制备技术	175
7.1.1 TCVD法	176
7.1.2 PECVD法	188
7.2 非金属基底制备技术	193
7.2.1 半导体/绝缘介质基底	193
7.2.2 h-BN基底	209
7.2.3 玻璃基底	211
7.2.4 其他半导体或高k介质基底	215
7.3 大面积及工业化制备	217
7.3.1 片式制备	217
7.3.2 卷对卷制备与转移	218
参考文献	223

第8章 总结与展望 / 228

参考文献	232
------	-----

石墨烯简介

如果说 20 世纪被称为硅的世纪，那么 21 世纪则被认为是碳的世纪。从 20 世纪末的富勒烯^[1] 和碳纳米管^[2]，到 21 世纪初的石墨烯^[3]，不断掀起科学的研究热潮。石墨烯是目前发现的最薄、强度最高、导电导热性能最强的一种新型纳米材料，其独特的性质使之成为最受关注的颠覆性创新材料之一，研究重点迅速从基础理论发展到应用研发，在半导体、光伏、汽车、新能源、航天等多个领域具有广阔的应用前景。

1.1 发展历程

在早期的二维晶体理论研究中，L. D. Landau 和 R. E. Peierls 分别提出，准二维晶体材料由于其自身的热力学不稳定性，在常温常压下会迅速分解^[4,5]。1966 年，Mermin-Wagner 理论指出表面起伏会破坏二维晶体的长程有序^[6]。1947 年，石墨烯的理论由 P. R. Wallace 提出，作为研究石墨等碳质材料的理论模型^[7]。20 世纪六七十年代，表面科学家对石墨烯在金属材料表面的偏析与沉积行为进行了大量的研究，但主要是为了研究金属催化剂的失活行为，并没有将石墨烯从金属基底上分离出来并研究其本身的性质。早期比较详细的关于少层石墨的研究可以追溯到 1962 年，H. P. Boehm 等制备了单层氧化还原石墨烯微片^[8]。1999 年，R. S. Ruoff 团队尝试用高定向热解石墨在硅片上摩擦获得少层甚至单层石墨烯，但当时并未对得到的产物进行深入的研究与表征，以致错失了发现石墨烯的机会^[9]。直到 2004

年，A. K. Geim 和 K. S. Novoselov 使用粘胶带剥离的方法，成功将单层石墨烯从石墨分离出来，并转移到 SiO_2/Si 基底上^[3]。这种简单易行的方法开启了石墨烯的研究，两人也因在石墨烯等二维材料领域的开创性研究而获得 2010 年诺贝尔物理学奖。事实上，在同一时期，美国哥伦比亚大学的 P. Kim 也开展了石墨烯的研究工作。Kim 团队利用类似“铅笔划”的方法，用石墨制作的“纳米铅笔”在特定基底表面划过，可以获得最低层数为十层的石墨薄片，并进行了深入的性能表征与分析^[10,11]。可以说，他们的工作距离诺贝尔奖仅一步之遥。佐治亚理工大学 W. de Heer 教授在 2004 年更早的一篇文章中报道了其利用碳化硅合成的石墨烯的结构表征结果，完成了单层石墨烯电学性质的测定并发现了超薄石墨薄膜的二维电子气特性^[12]。在 2010 年诺贝尔奖委员会宣布将当年的物理学奖授予 Geim 和 Novoselov 时，de Heer 公开向诺奖委员会致信并同时撰写了补充文章，认为诺贝尔奖评审委员会在石墨烯科学背景资料方面存在大量事实错误，并提供了自己在更早时间撰写的与石墨烯相关的基金申请书和专利申请。

1.2 结构与性质

石墨烯可以看作是单层石墨，是除了金刚石外所有碳晶体（富勒烯、碳纳米管和石墨）的基本结构单元。石墨烯中碳原子以 sp^2 杂化轨道组成六角形呈蜂巢状的二维平面结构，如图 1-1 所示：碳原子一个 2s 电子与 2p_x 和 2p_y 上的电子通过 sp^2 杂化，与相邻的三个碳原子结合，在平面内形成三个等效的强 σ 键，键长约 0.142nm ，键角为 120° ；另一个 2s 轨道上的电子受激跃迁至 2p_z 轨道，在垂直于平面的方向形成离域 π 键，贯穿整个石墨烯；石墨烯厚度约为 0.34nm 。

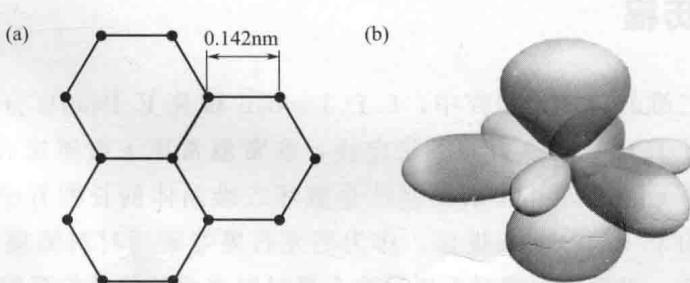


图 1-1 石墨烯的晶格结构图(a) 与石墨烯中碳原子成键形式图(b)

石墨烯的能带结构如图 1-2 所示^[13]，其导带与价带相交于布里渊区的 K/K' 点，带隙为零，电子能谱——电子的能量与动量之间呈线性关系。此时处于 K/K'

点附近的电子运动不能再用传统的薛定谔方程描述，而是通过狄拉克方程进行解释，因此该点也称为狄拉克点。

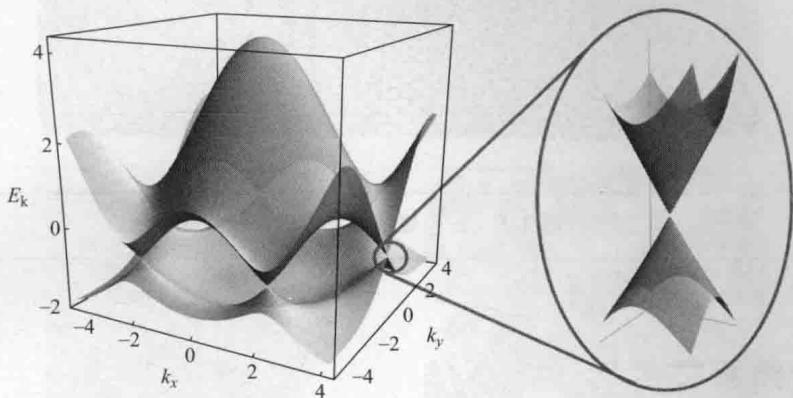


图 1-2 石墨烯的能带结构^[13]

石墨烯的这一晶体结构和能带结构的高度对称性决定了其独特的性质。石墨烯是已知的力学强度最高的材料，拉伸强度可达 130.5 GPa，杨氏模量为 1TPa^[14]。石墨烯在狄拉克点附近的电子静止有效质量为零，为典型的狄拉克费米子特征，费米速度约 10^6 m/s。悬浮的石墨烯在载流子浓度为 $10^{12}/\text{cm}^2$ 时其室温载流子迁移率可达 $200000\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ，即使是在 SiO_2/Si 基底上受到基底声子散射的影响，仍可达 $40000\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ，面电阻为约 $30\Omega/\square$ ^[15]。通过电场调节，石墨烯可以为 n 型，也可以为 p 型，即具有双极性电场效应。石墨烯具有优异的透光性能，单层石墨烯在 $400\sim800\text{nm}$ 范围内的光吸收率仅有 2.3%，反射率可忽略不计^[16]。石墨烯的热导率高达 $5300\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[17]，高于金刚石 [$1000\sim2200\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$]、单壁碳纳米管 [$3000\sim3500\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$] 等碳材料。通过对石墨烯引入特定的缺陷或掺杂，可以使石墨烯具有磁性^[18]，而两层石墨烯通过特定角度堆垛，则会有优异的超导特性^[19,20]。总体而言，随着石墨烯各种性能的深入研究以及新性能的发现，其在电子、航天军工、新能源、新材料、生物医药等诸多领域都展示了巨大应用空间。

需要指出的是，实际上，不论是自由悬浮还是沉积在基底上的石墨烯都不是完全平整的，蒙特卡洛模拟和透射电子显微镜都表明，自由悬浮的石墨烯在表面存在本征的微观尺度的褶皱，以补偿其热力学不稳定。这种微观褶皱在横向上的尺度在 $8\sim10\text{nm}$ 范围内，纵向尺度约为 $0.7\sim1.0\text{nm}$ ，因此，严格地讲，石墨烯并不是百分之百平整的完美平面，与 Mermin-Wagner 理论并不矛盾，如图 1-3 所示^[21]。而在基底上的石墨烯，则会根据与基底结合力的大小而不同程度地适应基底的形貌。

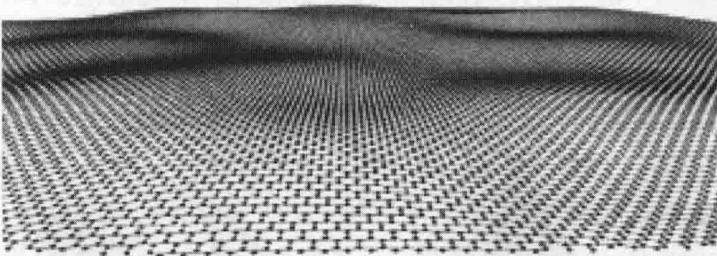


图 1-3 石墨烯的表面起伏^[21]

1.3 分类及命名

石墨烯的英文单词为“graphene”，是英文石墨“graphite”和后缀“-ene”的结合。根据石墨烯的定义，其应该是指能被分离的、独立的单层石墨。生长在金属基底上但能被转移下来的单层石墨，也可以被认为是独立的。但是，随着石墨烯的研究及应用开发的不断深入，在实践中，石墨烯的概念及其内涵已经扩大，不再单指这种单层石墨结构，而是包含所有相关材料。

石墨烯材料可以根据不同的规则进行分类，这里主要介绍以下几种分类。

a. 根据石墨烯材料包含的石墨烯的层数，可以分为单层石墨烯 (single-layer graphene，简称 SLG)，双层石墨烯 (bilayer graphene，简称 BLG)，三层石墨烯 (trilayer graphene，简称 TLG) 等，而对于所有 2~10 层的石墨烯又可统称为多层石墨烯 (few-layer graphene，简称 FLG)。

b. 对于多层石墨烯，又可以根据其层与层之间的堆垛结构进行划分。例如，对于双层石墨烯，可以分为 AB 堆垛 (Bernal 堆垛) 与非 AB 堆垛，对于更多层石墨烯，可以有 ABA 和 ABC 等堆垛方式。

c. 根据石墨烯的宏观形态，可以分为薄膜和粉体两大类。石墨烯薄膜 (graphene film) 指在特定基底表面上生长形成的或之后被转移到其他基底上的连续石墨烯材料 (某些局部可以是不连续的，即为缺陷)，其微观组织结构可为单晶或多晶，宏观上两个维度尺寸可达厘米甚至米量级，如图 1-4 所示，图(b) 中单一的颜色表示薄膜很好的连续性和厚度均匀性。石墨烯粉体 (graphene powder) 是指纳米及微米尺寸的石墨烯片无序聚集体，如图 1-4(c)、(d) 所示。石墨烯粉体的分散液又称为石墨烯浆料 (graphene dispersion)。

d. 根据石墨烯的制备方法，又可分为化学气相沉积 (CVD) 石墨烯、氧化还原石墨烯、机械剥离石墨烯等。

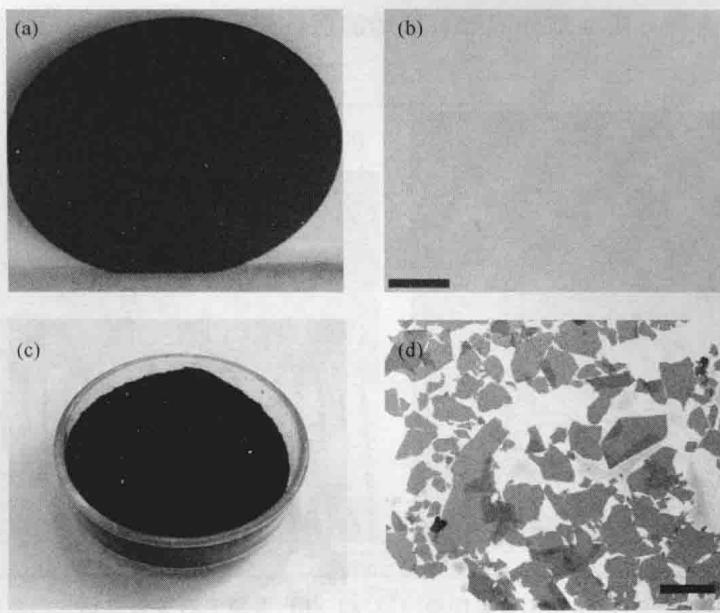


图 1-4 (a)、(b) 分别为在 SiO_2/Si 基底上的单层石墨烯薄膜的照片和光学图像；(c) 石墨烯粉体的照片和 (d) 分散在基底上的石墨烯粉体微片的 SEM 图像 (标尺为 $20\mu\text{m}$)

1.4 结构表征与性能测量

1.4.1 光学显微分析

光学显微分析是实验室常用的分析手段，可以对石墨烯的连续性、厚度、晶畴密度等做初步的判断。通常用于观察石墨烯的基底是具有一定厚度氧化层的硅片。石墨烯与基底及不同层数的石墨烯之间的颜色对比度与入射光的波长及二氧化硅层的厚度有关，一般选择自然光白光作为光源，这时二氧化硅层厚度为 90nm 或 285nm 时最为合适^[22]。光学显微分析可以非常方便地观测石墨烯薄膜的连续性及层数均匀性，如图 1-5(a) 所示，插图中的颜色代码对应层数，颜色最浅处即石墨烯薄膜的裂纹处，为暴露的 SiO_2/Si 基底 (0 层)，深色的条纹为石墨烯的褶皱。

光学显微还可以用来观察生长在铜基底上的石墨烯晶畴和晶界。铜箔上覆盖有石墨烯后并不会有明显的颜色改变，但将其进行氧化处理，例如在空气中加热^[23]或在潮湿的环境下进行紫外曝光处理^[24]，可以使暴露的铜箔或石墨烯晶界处的铜箔被氧化，从而与石墨烯保护的铜形成明显的颜色差异，而使石墨烯晶畴或晶界显现出来。随着制备的石墨烯单晶尺寸越来越大，甚至凭肉眼即可观察到 [图 1-5

(b)]。但是，这种方法很难分辨出石墨烯的层数差异。

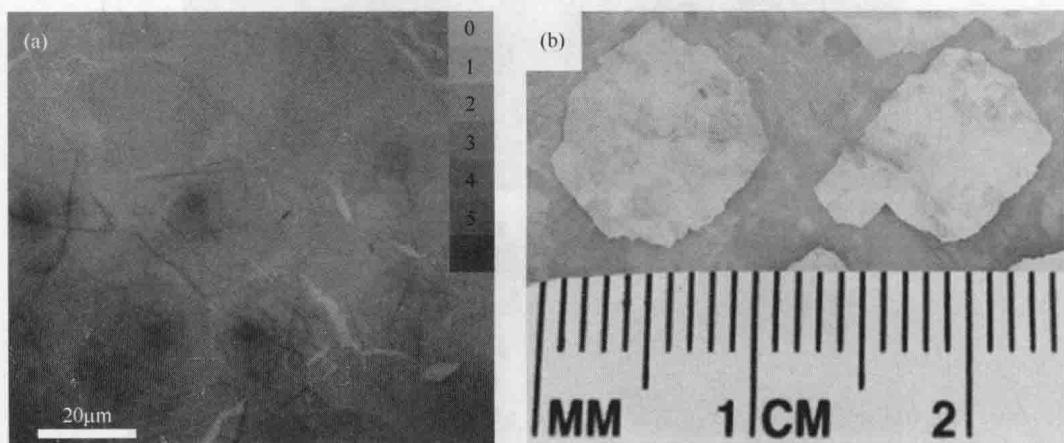


图 1-5 SiO_2/Si 基底上石墨烯光学显微图像 (a) 和 (b) 铜箔上石墨烯晶畴 (白色区域) 照片^[23]

1.4.2 拉曼光谱分析

尽管光学显微分析可以方便快捷的观察石墨烯，但只能表征其层数的相对差异，并不能独立地对层数进行确认。拉曼光谱分析是另一种常用的石墨烯表征方法，可以对石墨烯的缺陷、层数、堆垛角度、掺杂、应变等多个方面进行定性或定量的分析。图 1-6 所示为石墨烯与石墨的拉曼光谱（激光波长为 514nm）。两个特征峰分别为位于约 1580cm^{-1} 的 G 峰和 2700cm^{-1} 的 2D 峰（石墨的 2D 峰位于 2720cm^{-1} ）。G 峰是碳 sp^2 结构的特征峰，反映其对称性和结晶程度，而 2D 峰则源于两个双声子非弹性散射^[25]。石墨烯的层数可以通过 2D 峰的峰形及其与 G 峰的强度比来进行判断。对于接近本征态的单层石墨烯（没有应变，载流子浓度较低），2D 峰为单个洛伦兹峰，峰形较窄，强度是 G 峰的 3 倍左右。随着石墨烯层数的增加，2D 峰变宽，强度相对 G 峰变小。例如，对于 AB 堆垛的双层石墨烯，2D 峰可以分为四个洛伦兹峰，而其强度与 G 峰相当；对于体相石墨，其位置右移且存在峰的叠加现象，强度也要低于 G 峰。对于非 AB 堆垛的石墨烯，其旋转角度同样也可以通过拉曼光谱进行判断^[26]。

对于存在缺陷的石墨烯，在 1350cm^{-1} 处（对于 514nm 波长激光）会出现 D 峰。D 峰对应于 sp^2 原子的呼吸振动，一般是禁阻的，但晶格中的无序性会破坏其对称性而使该振动被允许，因此 D 峰也被称为缺陷峰，并且用 D 峰与 G 峰的强度比 I_D/I_G 来表征石墨烯的有序程度。 I_D/I_G 越大则缺陷密度越高，反之则结构更加完美。G 峰的位置与激光的能量（波长）无关，而 D 峰和 2D 峰的位置则随激光