

## СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ГРАФЕНА, СИНТЕЗИРОВАННОГО МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДЕКАНА

М. С. Тиванов<sup>1</sup>, Е. А. Колесов<sup>1</sup>, О. В. Королик<sup>1</sup>, А. М. Саад<sup>2</sup>,  
Н. Г. Ковальчук<sup>3</sup>, И. В. Комиссаров<sup>3</sup>, В. А. Лабунов<sup>3</sup>,  
М. Опеляк<sup>4</sup>, П. Жуковский<sup>5</sup>, Т. Н. Колтунович<sup>5\*</sup>

УДК 535.375.5

<sup>1</sup> Белорусский государственный университет, 220030, Минск, Беларусь

<sup>2</sup> Прикладной университет Аль-Балка, а/я 4545, Амман 11953, Иордания

<sup>3</sup> Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь

<sup>4</sup> Государственная высшая профессиональная школа в Хелме, Хелм, Польша

<sup>5</sup> Люблинский технологический университет,

20-618 Люблин, ул. Надбыстрицка, 38д, Польша; e-mail: t.koltunowicz@pollub.pl

(Поступила 23 января 2017)

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света исследованы структурные свойства графена, синтезированного методом химического осаждения из газовой фазы с использованием декана ( $C_{10}H_{22}$ ) в качестве прекурсора при различных концентрациях водорода. Уменьшение потока газа-носителя от  $150\text{ см}^3/\text{мин}$  до нуля приводит к изменению среднего расстояния между дефектами от 53 до 212 нм, средних размеров зерен от 87 до 798 нм и сплошности графенового слоя. Полученные зависимости могут быть использованы для контроля дефектности, однородности и сплошности покрытия графенового слоя в процессе синтеза указанным методом.

**Ключевые слова:** графен, метод химического осаждения из газовой фазы, декан, спектроскопия комбинационного рассеяния света, дефект.

Raman spectroscopy was used to study the structural properties of graphene synthesized by the chemical vapor deposition method using decane ( $C_{10}H_{22}$ ) as a precursor at various hydrogen concentrations. Reduction of the carrier gas flow from  $150\text{ cm}^3/\text{min}$  to zero leads to a change in the average spacing between defects from 53 to 212 nm, average grain size from 87 to 798 nm, and to violation of the graphene layer continuity. The obtained dependences can be used to control the defectiveness, homogeneity and continuity of the graphene layer coating during the synthesis by this method.

**Keywords:** graphene, chemical vapor deposition, decane, Raman spectroscopy, defect.

**Введение.** Актуальность исследований графена обусловлена его уникальными физическими свойствами. Благодаря оптической прозрачности, высоким механической прочности, тепло- и электропроводности графен является перспективным материалом для различных приложений [1—5]. В настоящее время он используется при создании полевых транзисторов, биосенсоров и прозрачных электродов.

## RAMAN SPECTRA OF GRAPHENE SYNTHESIZED BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION FROM DECANE

М. С. Тиванов<sup>1</sup>, Е. А. Колесов<sup>1</sup>, О. В. Королик<sup>1</sup>, А. М. Саад<sup>2</sup>, Н. Г. Ковальчук<sup>3</sup>, И. В. Комиссаров<sup>3</sup>,  
В. А. Лабунов<sup>3</sup>, М. Опеляк<sup>4</sup>, П. Жуковский<sup>5</sup>, Т. Н. Колтунович<sup>5\*</sup> (<sup>1</sup> Belarusian State University, 220030 Minsk, Belarus; <sup>2</sup> Al-Balqa Applied University, PO Box 4545, Amman 11953, Jordan; <sup>3</sup> Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 220013 Minsk, Belarus; <sup>4</sup> The State School of Higher Education in Chelm, 22-100 Chelm, Poland; <sup>5</sup> Lublin University of Technology, 38d Nadbystrzycka Str., 20-618 Lublin, Poland; e-mail: t.koltunowicz@pollub.pl)

Один из наиболее распространенных методов синтеза графена — химическое осаждение из газовой фазы (CVD) [6—11]. Метод CVD позволяет синтезировать большие площади графена, которые затем могут быть перенесены на другие поверхности [12]. Синтез графена с использованием метана ( $\text{CH}_4$ ) в качестве прекурсора хорошо представлен в литературе. Общепринятый способ CVD-синтеза графена на подложке-катализаторе включает в себя несколько этапов [7], которые в значительной степени зависят от типа прекурсора [11]. Использование иных углеводородов с другой молекулярной массой в качестве прекурсоров позволит лучше контролировать процесс синтеза за счет изменения кинетики роста графена [11, 13].

Декан ( $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ ) — представитель гомологического ряда алканов. В настоящей работе исследована возможность его использования в качестве прекурсора для синтеза графена. Отметим следующую особенность используемого прекурсора. Термический распад декана сопровождается образованием радикалов  $^*\text{C}_x\text{H}_y$ , [14], наличие которых в газовой смеси может вызвать понижение энергии разрыва связи в молекуле азота [15, 16]. Это приводит к большей концентрации атомов азота в газовой смеси по сравнению с процессом, обусловленным только термическим распадом молекул азота (энергия связи 226 ккал/моль). Указанная особенность дает возможность легирования графена азотом в процессах синтеза с использованием декана в качестве прекурсора и азота в качестве носителя [17]. Все это обуславливает актуальность изучения процессов синтеза графена из декана.

Другой важный реагент в процессе синтеза графена — водород, который используется не только для восстановления оксида меди на поверхности катализатора [18], но и оказывает непосредственное влияние на формирование графена. В процессе роста графена в присутствии водорода происходит хемосорбция последнего на поверхность меди [19, 20]. Адсорбированные атомы водорода служат в качестве сокатализатора в процессе разложения углеводорода [21], и при низких концентрациях углеводорода в отсутствие  $\text{H}_2$  реакции эндотермического разложения протекают замедленно. Кроме того, водород удаляет избыточные слои графена с подложки [21, 22]. В то же время в некоторых работах сообщается о негативных эффектах применения водорода в процессе синтеза графена с использованием  $\text{CH}_4$  в качестве прекурсора — например, о блокировании поверхности подложки адсорбированным водородом, что препятствует транспорту углеводородных групп, и др. [23—25]. Такие эффекты могут привести к снижению качества получаемого материала и в случае синтеза графена из  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ . Таким образом, влияние водорода на синтез графена методом CVD с использованием декана в качестве прекурсора требует дальнейших исследований.

Цель настоящей работы — определение структурных свойств графена, синтезированного методом CVD на меди при различных концентрациях водорода с использованием декана в качестве прекурсора, с помощью КР-спектроскопии [26, 27].

**Методика эксперимента.** Исследуемые образцы графеновых структур синтезированы методом CVD при атмосферном давлении. В качестве подложки-катализатора использована медная фольга толщиной 100 мкм и чистотой 99.9 %. Подложка предварительно обрабатывалась методом электрохимической полировки в 1 М растворе фосфорной кислоты с рабочим напряжением 2.3 В. Синтез осуществлялся в трубчатом кварцевом реакторе диаметром 14 мм. Непосредственно перед синтезом подложка отжигалась при температуре 1050 °С в атмосфере водорода (расход 150 см<sup>3</sup>/мин) и азота (расход 100 см<sup>3</sup>/мин) в течение 60 мин с целью удаления оксидов меди с ее поверхности. Синтез проводился с расходом  $\text{H}_2$  150 и 60 см<sup>3</sup>/мин и в отсутствие водорода при прочих одинаковых условиях: температура 1050 °С, расход  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$  30 мкл/мин, расход  $\text{N}_2$  100 см<sup>3</sup>/мин, время синтеза 10 мин. После прекращения потока углеводородного газа образец охлаждался до комнатной температуры со скоростью ~50 °С/мин.

Спектры КР и оптические изображения поверхности получены с помощью конфокального спектрометра Nanofinder HE (LOTIS ТП). Возбуждение осуществлялось излучением твердотельного лазера в непрерывном режиме с длиной волны 473 нм и оптической мощностью ~2.4 мВт. Лазерное излучение фокусировалось на поверхность образца в пятно диаметром ~0.6 мкм. Спектры КР зарегистрированы в диапазоне 1000—3000 см<sup>-1</sup> со спектральным разрешением не хуже 3 см<sup>-1</sup>.

Проанализированы характерные для графена линии КР: наиболее интенсивные *G* и *2D* [28, 29], а также линия *D*, характерная для *sp*<sup>2</sup>-углерода с наличием дефектов [30]. Для оценки количества графеновых слоев использованы отношения максимальных интенсивностей линий  $I(2D)/I(G)$  и полная ширина линии *2D* на полувысоте (FWHM) [31, 32]. Дефектность графена определена из отношения максимальных интенсивностей линий  $I(D)/I(G)$  [33]. Средние размеры графеновых зерен рассчитаны из отношения интегральных площадей под линиями  $S(D)/S(G)$  [30, 34].

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1 показаны характерные спектры КР графена, синтезированного с расходом  $\text{H}_2$  150, 60  $\text{см}^3/\text{мин}$  и в отсутствие водорода. Вычисленные отношения интенсивностей  $I(2D)/I(G)$  и  $I(D)/I(G)$  и  $\text{FWHM}(2D)$  приведены в табл. 1.

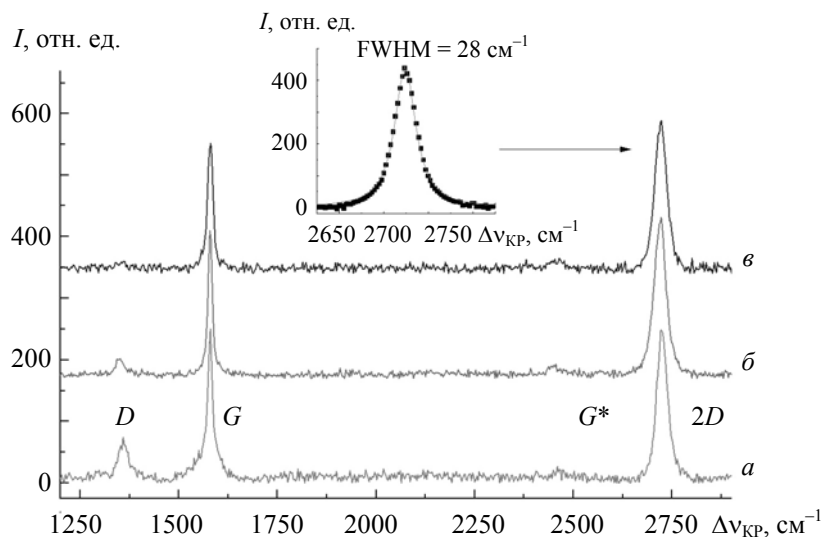


Рис. 1. Спектры КР графена, полученного с расходом водорода 150 (а), 60  $\text{см}^3/\text{мин}$  (б) и в отсутствие водорода (в); на вставке — аппроксимация линии 2D одиночной функцией Лоренца

Наличие монослоя графена подтверждается значениями  $\text{FWHM}(2D)$ , а также аппроксимацией линии 2D одиночной функцией Лоренца (рис. 1, вставка) [31, 32]. Отношения  $I(2D)/I(G) \sim 1$  могут быть связаны с наличием дефектов в графене [35, 36]. Увеличение отношения  $I(D)/I(G)$  с повышением расхода водорода указывает на увеличение дефектности графена [33].

На рис. 2 приведены оптические изображения поверхности графена, синтезированного с расходом водорода 150, 60  $\text{см}^3/\text{мин}$  и в отсутствие водорода. Видно, что поверхность полученных в присутствии водорода образцов имеет высокую степень однородности, в то время как у образца, синтезированного без использования  $\text{H}_2$ , поверхность неоднородна.

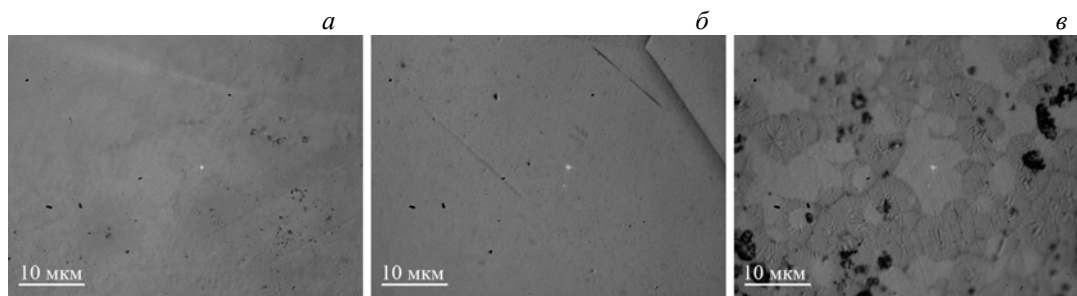


Рис. 2. Оптическое изображение поверхности (100×) графена, полученного с расходом водорода 150 (а), 60  $\text{см}^3/\text{мин}$  (б) и в отсутствие водорода (в)

**Т а б л и ц а 1.** Рассчитанные из спектров КР параметры исследуемых образцов

Расход водорода, $\text{см}^3/\text{мин}$	150	60	0
$I(2D)/I(G)$	0.70	1.03	1.09
$I(D)/I(G)$	0.41	0.20	0.09
$\text{FWHM}(2D)$ , $\text{см}^{-1}$	42	33	28
$\langle L_D \rangle$ , нм	$53 \pm 12$	$117 \pm 18$	$212 \pm 29$
$\langle L_A \rangle$ , нм	$87 \pm 19$	$162 \pm 24$	$798 \pm 38$

На рис. 3, *a* показана карта КР по соотношению  $I(2D)/I(G)$  для образца, полученного с наибольшим расходом водорода. Видно, что области, соответствующие нескольким графеновым слоям ( $I(2D)/I(G) < 1$ ), случайным образом чередуются с областями  $I(2D)/I(G) > 1$ . При этом площадь покрытия монослоем незначительна. Иная ситуация наблюдается для образца, синтезированного с расходом  $H_2$   $60 \text{ см}^3/\text{мин}$  (рис. 3, *б*): степень покрытия подложки участками с  $I(2D)/I(G) > 1$  существенно выше. Карта КР образца, синтезированного в отсутствие водорода (рис. 3, *в*), демонстрирует отношение  $I(2D)/I(G) > 1$  для большей части сканируемой области. В то же время присутствуют области, в которых графеновое покрытие не наблюдается (параметры линий КР соответствуют графиту), что приводит к хлопьеобразной структуре графенового покрытия.

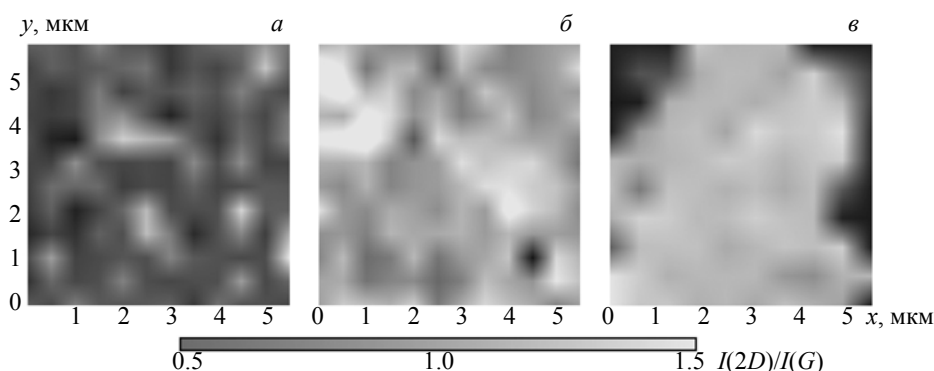


Рис. 3. Карты КР ( $5 \times 5$  мкм) соотношения интенсивностей линий  $I(2D)/I(G)$  графена, полученного с расходом водорода  $150$  (*a*),  $60 \text{ см}^3/\text{мин}$  (*б*) и в отсутствие водорода (*в*); шаг сканирования  $0.4$  мкм

Из соотношения максимальных интенсивностей линий  $D$  и  $G$  рассчитано среднее расстояние между дефектами в области лазерного пятна  $L_D$  (нм) [33]:

$$L_D^2 = \frac{4.3 \cdot 10^3}{E_L^4} \left( \frac{I(D)}{I(G)} \right)^{-1},$$

где  $E_L$  — энергия лазерного возбуждения, эВ.

Рассчитанные значения  $L_D$  включают в себя все КР-активные дефекты, поскольку соотношение  $I(D)/I(G)$  не зависит от геометрии дефектов [37].

Карты КР по  $L_D$  для исследуемых образцов приведены на рис. 4. Как видно, расстояние между дефектами увеличивается с понижением расхода водорода, при этом на рис. 4, *б* и *в* распределение данного параметра по сканируемой области относительно равномерное. Для синтезированного в отсутствие водорода графена наблюдается низкая дефектность, несмотря на хлопьеобразную структуру покрытия. Усредненные по всем полученным спектрам (144 спектра для каждой карты) значения  $\langle L_D \rangle$  приведены в табл. 1.

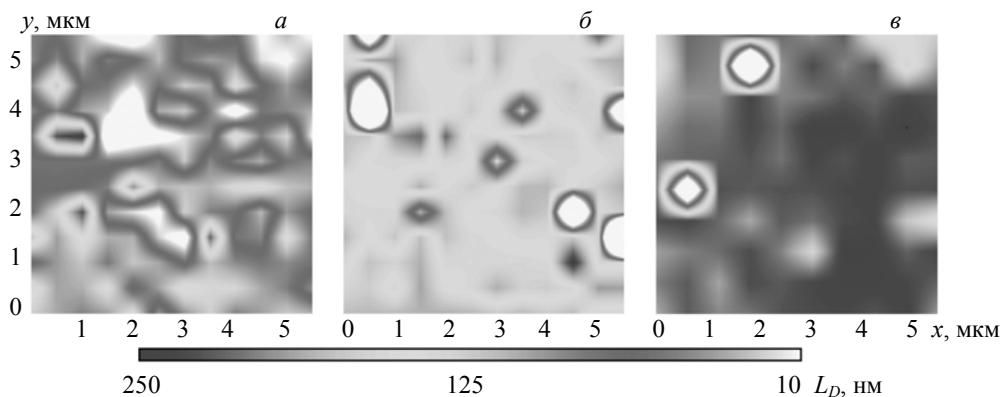


Рис. 4. Карты КР ( $5 \times 5$  мкм) среднего расстояния между дефектами в графене, полученном с расходом водорода  $150$  (*a*),  $60 \text{ см}^3/\text{мин}$  (*б*) и в отсутствие водорода (*в*); шаг сканирования  $0.4$  мкм

Вычислен средний размер зерен  $L_A$  (нм) из соотношения площадей под линиями  $D$  и  $G$  [30, 34]:

$$L_A = 2.4 \cdot 10^{-10} \lambda_L^4 [S(D)/S(G)]^{-1},$$

где  $\lambda_L$  — длина волны возбуждения, нм;  $S(D)$  и  $S(G)$  — площадь под линиями  $D$  и  $G$ .

Карты распределения  $L_A$  коррелируют с аналогичными картами распределения  $L_D$  (рис. 4 и 5). Доля относительно крупных зерен (до 850 нм) увеличивается с понижением расхода водорода. Результаты расчета, усредненные по всем точкам для каждой карты ( $\langle L_A \rangle$ ), приведены в табл. 1.

На рис. 6 показаны карты FWHM( $2D$ ) для исследуемых образцов. Как видно, значения, соответствующие монослою графена ( $<30 \text{ см}^{-1}$ ), характерны для рис. 6, б и в [32].

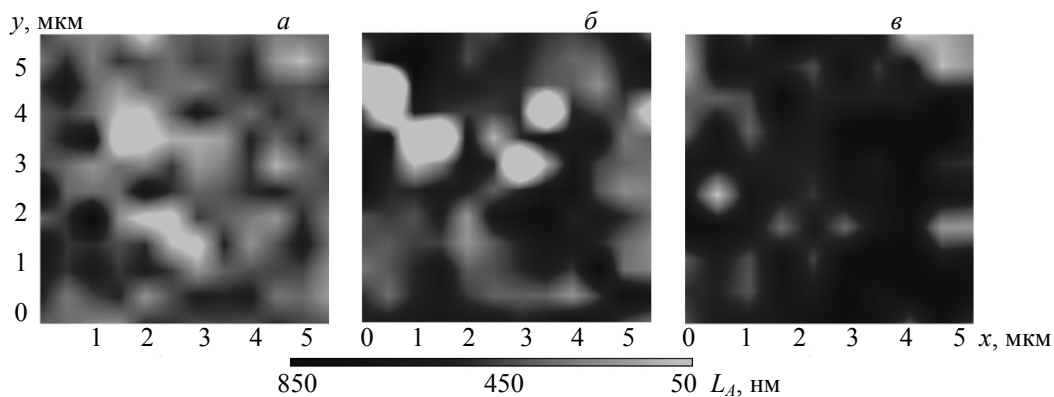


Рис. 5. Карты КР ( $5 \times 5$  мкм) средних размеров зерен графена, полученного с расходом водорода 150 (а),  $60 \text{ см}^3/\text{мин}$  (б) и в отсутствие водорода (в); шаг сканирования 0.4 мкм

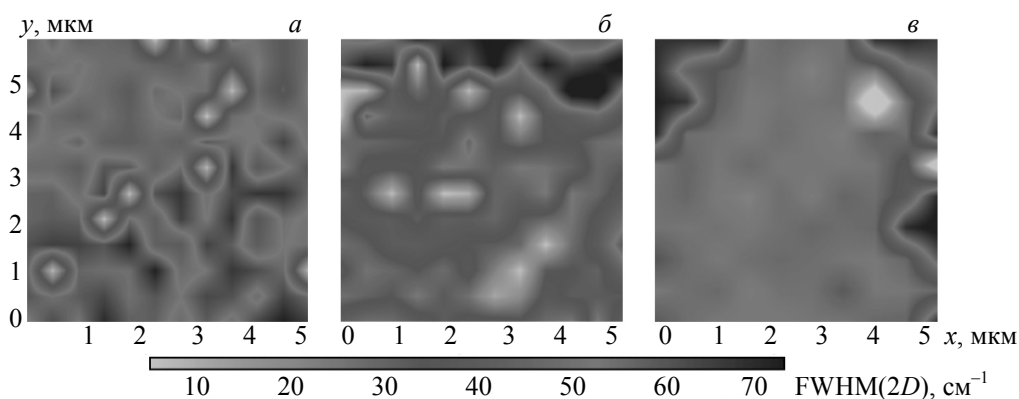


Рис. 6. Карты КР ( $5 \times 5$  мкм) FWHM( $2D$ ) для графена, полученного с расходом водорода 150 (а),  $60 \text{ см}^3/\text{мин}$  (б) и в отсутствие водорода (в); шаг сканирования 0.4 мкм

Изменение среднего расстояния между дефектами и размера зерен полученного графена с изменением расхода водорода можно объяснить несколькими причинами. При разложении и адсорбции углеводорода на поверхности подложки возможна конкуренция данного процесса с диссоциативной хемосорбцией водорода [22]. При высоком расходе  $\text{H}_2$  он блокирует области поверхности подложки, препятствуя равномерной адсорбции углеводородных групп на подложке [23, 24]. Эти процессы могут приводить к образованию и росту отдельных зерен. На стадии роста графенового слоя происходит его пассивация поверхностью меди, предотвращающая рост последующих слоев; при этом сильная адсорбция углеводородных групп и углеродных мономеров продолжается на границе слоя [38]. Водород может снижать степень пассивации, вызывая рост последующих слоев. Зависимость дефектности графена от расхода водорода может быть связана с образованием связей  $\text{CH}$  с  $sp^3$ -гибридизацией в процессе синтеза [22], при этом их количество в результирующем материале возрастает с увеличением расхода водорода. Образованные связи выступают в качестве точечных дефектов.

Кроме того, снижение среднего размера зерен с повышением расхода водорода также приводит к повышению концентрации дефектов на единицу площади синтезированного материала.

При температуре 1000 °С растворимость водорода в меди составляет 0.007 ат.%. После охлаждения до комнатной температуры растворимость падает до  $\sim 10^{-7}$  ат.% [39]. Таким образом, на стадии охлаждения водород может выйти на поверхность подложки, вызывая дополнительные дефекты в графене, синтезированном с использованием водорода [25].

Возможный механизм влияния концентрации водорода обсуждался нами в работе [17], где показано, что понижение концентрации водорода приводит к образованию более однородного графена. Тем не менее в данном эксперименте в отсутствие инжектируемого водорода морфология образца становится подобной образцу с большим расходом водорода. Объяснить данный факт можно следующим. Как обсуждалось в [17], концентрация водорода (парциальное давление в газовой смеси) выступает фактором, определяющим цепочку реакций, по которой преимущественно происходит распад декана. Можно предположить, что в отсутствие инжектируемого водорода реакция распада декана проходит по пути, при котором в конечном продукте распада содержится достаточно водорода для образования связей СН на краях графена [38], а образование таких связей, согласно [38], приводит к тому, что формирование дополнительных слоев графена под уже существующими становится энергетически выгодным для адсорбированных атомов углерода.

Таким образом, отсутствие  $H_2$  как причины дефектообразования в процессе синтеза обуславливает снижение дефектности графена. В то же время без водорода в качестве сокатализатора эндотермические реакции разложения углеводородов замедляются [21], что приводит к хлопьеобразной структуре синтезированного материала.

**Закключение.** С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света исследован графен, синтезированный на медной фольге методом химического осаждения из газовой фазы из декана с различным расходом водорода. Обнаружено, что с понижением расхода водорода от 150 см<sup>3</sup>/мин до нуля увеличиваются средние расстояния между дефектами (от  $\sim 50$  до  $\sim 200$  нм) и размеры зерен синтезированного графена (от  $\sim 90$  до  $\sim 800$  нм), при этом в случае синтеза без водорода степень покрытия подложки монослоем графена наименьшая. Наблюдаемый эффект может быть связан с конкуренцией двух функций водорода — в качестве одного из адсорбатов и в качестве катализатора в процессе синтеза графена. Таким образом, для синтеза сплошных графеновых пленок высокого качества с использованием декана необходим водород, причем его расход должен быть  $< 60$  см<sup>3</sup>/мин для геометрии реактора, применяемого в данной работе. Выбор оптимального расхода водорода, в частности малого, но не равного нулю, является важной практической задачей для синтеза однородного графена высокого качества из декана.

Работа выполнена при поддержке Государственной программы научных исследований Республики Беларусь “Фотоника, опто- и микроэлектроника” и Фонда научных исследований факультета электротехники и информатики Люблинского технологического университета 8620/E-361/S/2016 (S-28/E/2016).

- [1] J. S. Bunch, A. M. van der Zande, S. S. Verbridge, I. W. Frank, D. M. Tanenbaum, J. M. Parpia, H. G. Craighead, P. L. McEuen. *Science*, **315** (2007) 490—493
- [2] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau. *Nano Lett.*, **8** (2008) 902—907
- [3] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, Ph Kim, H. L. Stormer. *Solid State Commun.*, **146** (2008) 351—355
- [4] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, K. S. D. Jiang, Y. Zhang, S. A. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov. *Science*, **306** (2004) 666—669
- [5] H. C. Cheng, R. J. Shiue, C. C. Tsai, W. H. Wang, Y. T. Chen. *ACS Nano*, **5** (2011) 2051—2059
- [6] P. W. Sutter, J.-I. Flege, E. A. Sutter. *Nat. Mater.*, **7** (2008) 406—411
- [7] S. Bhaviripudi, X. Jia, M. S. Dresselhaus, J. Kong. *Nano Lett.*, **10** (2010) 4128—4133
- [8] J. Coraux, T. N. Plasa, C. Busse, T. Michely. *New J. Phys.* (2008) 10043033
- [9] S. Y. Kwon, C. V. Ciobanu, V. Petrova, V. B. Shenoy, J. Baren, V. Gambin, I. Petrov, S. Kodambaka. *Nano Lett.*, **9** (2009) 3985—3990
- [10] A. Reina, S. Thiele, X. T. Jia, S. Bhaviripudi, M. S. Dresselhaus, J. A. Schaefer, J. Kong. *Nano Res.*, **2** (2009) 509—516

- [11] **W. Song, C. Jeon, S. Y. Kim, Y. Kim, S. H. Kim, S. I. Lee, D. S. Jung, M. W. Jung, K. S. An, C. Y. Park.** *Carbon*, **68** (2014) 87—94
- [12] **S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J. S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y. J. Kim.** *Nat. Nanotech.*, **5** (2010) 574—578
- [13] **I. V. Komissarov, N. G. Kovalchuk, E. A. Kolesov, M. S. Tivanov, O. V. Korolik, A. V. Mazanik, Yu. P. Shaman, A. S. Basaev, V. A. Labunov, S. L. Prischepa, N. I. Kargin, R. V. Ryzhuk, S. A. Shostachenko.** *Phys. Proc.*, **72** (2015) 450—454
- [14] **J. M. Lemieux.** *Thermal Decomposition of Molecules Relevant to Combustion and Chemical Vapor Deposition by Flash Pyrolysis Time-of-Flight Mass Spectrometry*, PhD Thesis, University of Riverside, Riverside, CA, USA (2013)
- [15] **C. P. Fenimore.** *Symp. (Int.) Combust. [Proc.]*, **13** (1971) 373—380
- [16] **R. T. Bise, H. Choi, D. M. Neumark.** *J. Chem. Phys.*, **111** (1999) 4923—4932
- [17] **I. V. Komissarov, N. G. Kovalchuk, V. A. Labunov, K. V. Girel, O. V. Korolik, M. S. Tivanov, A. Lazauskas, M. Andrulevičius, T. Tamulevičius, V. Grigaliūnas, Š. Meškiniš, S. Tamulevičius, S. L. Prischepa.** *Beilstein J. Nanotechnol.*, **8** (2017) 145—158
- [18] **K. Celebi.** *Chemical Vapor Deposition of Graphene on Copper*, PhD Thesis, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, Switzerland (2013)
- [19] **A. Gelb, M. Cardillo.** *Surf. Sci.*, **59** (1976) 128—140
- [20] **A. Gelb.** *Surf. Sci.*, **64** (1977) 197—208
- [21] **I. Vlasiouk, M. Regmi, P. Fulvio, S. Dai, P. Datskos, G. Eres, S. Smirnov.** *ACS Nano*, **5** (2011) 6069—6076
- [22] **M. Losurdo, M. M. Giangregorio, P. Capezzuto, G. Bruno.** *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13** (2011) 20836—20843
- [23] **J.-W. Snoeck, G. F. Froment, M. Fowles.** *J. Catal.*, **169** (1997) 240—249
- [24] **A. Becker, Z. Hu, K. J. Huttinger.** *Fuel*, **79** (2000) 1573—1580
- [25] **S. Garaj, W. Hubbard, J. A. Golovchenko.** *Appl. Phys. Lett.*, **97** (2010) 183103
- [26] **L. M. Malard, J. Nilsson, D. C. Elias, J. C. Brant, F. Plentz, E. S. Alves, A. C. Neto, M. A. Pimenta.** *Phys. Rev. B*, **76** (2007) 201401(R)
- [27] **M. S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, R. Saito.** *Nano Lett.*, **10** (2010) 751—758
- [28] **A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. K. Geim.** *Phys. Rev. Lett.*, **97** (2006) 187401
- [29] **R. P. Vidano, D. B. Fischbach, L. J. Willis, T. M. Loehr.** *Solid State Commun.*, **39** (1981) 341—344
- [30] **F. Tuinstra, J. Koenig.** *J. Chem. Phys.*, **53** (1970) 1126—1130
- [31] **A. C. Ferrari, D. M. Basko.** *Nat. Nanotech.*, **8** (2013) 235—246
- [32] **Y. Hao, Y. Wang, L. Wang.** *Small*, **6** (2010) 195—200
- [33] **L. G. Cançado, A. Jorio, E. M. Ferreira, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, M. V. O. Moutinho, A. Lombardo, T. S. Kulmala, A. C. Ferrari.** *Nano Lett.*, **11** (2011) 3190—3196
- [34] **L. G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim, H. Mizusaki, N. L. Speziali, A. Jorio, M. A. Pimenta.** *Carbon*, **46** (2008) 272—275
- [35] **E. H. Hasdeo, A. R. T. Nugraha, M. S. Dresselhaus, R. Saito.** *Fermi Energy Dependence of First- and Second-Order Raman Spectra in Graphene: Kohn Anomaly and Quantum Interference Effect*, arXiv:1605.02837 (2016)
- [36] **M. Bruna, A. K. Ott, M. Ijäs, D. Yoon, U. Sassi, A. C. Ferrari.** *ACS Nano*, **8** (2014) 7432—7441
- [37] **A. Eckmann, A. Felten, A. Mishchenko.** *Nano Lett.*, **12** (2012) 3925—3930
- [38] **X. Zhang, L. Wang, J. Xin, B. I. Yakobson, F. Ding.** *J. Am. Chem. Soc.*, **136** (2014) 3040—3047
- [39] **E. Fromm, H. Jehn.** *Bull. Alloy Phase Diagram*, **5** (1984) 324—326