

文章编号: 1003-7837(2006)02-0107-06

## 红外 CO<sub>2</sub>激光制备单壁碳纳米管的研究

张 坚<sup>1</sup>, 李明华<sup>2</sup>, 曾国勋<sup>2</sup>, 胡礼初<sup>2</sup>, 陈可心<sup>3</sup>

- (1. 广州友林经济发展有限公司, 广东 广州 510730;
2. 广东工业大学材料与能源学院, 广东 广州 510090;
3. 华南师范大学量子电子学研究所, 广东 广州 510631)

**摘 要:**介绍了试验用的 CO<sub>2</sub>连续激光制备单壁碳纳米管系统. 用 CO<sub>2</sub>连续激光蒸发制备了单壁碳纳米管, 所用激光功率为 400~900 W, 用高分辨透射电镜观察发现单壁碳纳米管直径为 1.1~1.6 nm, 随着激光功率的增加管径稍微增加. 用波长 632.8 nm 激发光测量了所制备的单壁碳纳米管的一级和二级 Raman 光谱, 比较了用 YAG 脉冲激光和 CO<sub>2</sub>连续激光制备的单壁碳纳米管的 Raman 的光谱, 发现在 Raman 特征峰的位置上存在差异. 同时, 对在室温下用波长 10.6 μm 的红外 CO<sub>2</sub>连续激光制备单壁碳纳米管的工艺条件和生长机理进行了讨论.

**关键词:**单壁碳纳米管; CO<sub>2</sub>连续激光; Raman 光谱

**中图分类号:** TB321; TB34 **文献标识码:** A

大功率连续 CO<sub>2</sub>激光器是 CO<sub>2</sub>激光器技术迅速发展的结果. 进入 90 年代之后, 由射频激励的千瓦级扩散冷却高功率连续 CO<sub>2</sub>激光器相继研制成功, 显示了其巨大的潜力. 由于非金属对 CO<sub>2</sub>激光器所发射的红外能量具有良好的吸收能力, 而且非金属的沸点低, 热传导性能差. 因此, 能量几乎可全部被非金属材料吸收, 被蒸发材料的大部分直接从固态转变成气态, 并在一定的条件下, 气态原子形成新的纳米结构.

碳纳米管在储氢材料、催化剂、显微镜探针、复合材料及阴极场发射电子源材料<sup>[1-2]</sup>等方面的研究应用, 使纳米材料科学的研究进入了一个丰富多彩的阶段. 在碳纳米管的研究中, 关于单壁碳纳米管的研究具有特别重要的意义. 目前, 单壁碳纳米管可采用碳弧法<sup>[3-4]</sup>、激光法<sup>[5-6]</sup>和化学气相沉积法<sup>[7]</sup>等方法制备, 其中激光法是制备单壁碳纳米管的常用方

法. 在激光法中, 一般采用脉冲 YAG 激光(波长 532 nm 或 1064 nm)照射到掺过渡金属作催化剂的石墨靶上, 石墨靶放在惰性气氛中保持约 1200℃ 的温度, 在约 300mJ/脉冲的脉冲激光辐照下石墨靶被蒸发并形成碳纳米管. Kokai 等人<sup>[8]</sup>也尝试了使用 1 kW 峰值功率的脉冲 CO<sub>2</sub>激光, 在用电炉加热(25~1000℃)下进行生长单壁碳纳米管的试验. 本文介绍在室温下用大功率的红外连续 CO<sub>2</sub>激光蒸发(波长 10.6 μm)制备单壁碳纳米管, 并探讨长波长红外激光生长单壁碳纳米管的工艺条件及生长机理.

### 1 试验部分

#### 1.1 大功率连续 CO<sub>2</sub>激光制备单壁碳纳米管系统

试验用的激光蒸发制备单壁碳纳米管的制备系统是由 1500 W 横流 CO<sub>2</sub>激光器、冷却系统、光学系统、控制器和预编程系统及反应室等部分组成的. 图

收稿日期: 2006-03-31

\* 基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(No. 036918); 广州市科技计划项目(No. 2005Z2-D2051);

广东省教育厅自然科学基金项目(No. 04Z005)

作者简介: 张坚(1957-), 男, 广东揭西人, 工程师.

1 是制备系统的方框图. 下面简述该制备系统的主要组成部分及其性能.

### 1.1.1 SPECTRA CO<sub>2</sub>激光器

该激光器由下列部分组成: 激光头、真空筒、微机控制电源、自动气体控制器、真空和闭环电极冷却及水冷系统. 激光器的主要性能: 波长  $10.6\ \mu\text{m}$ , 腔长  $8000\ \text{mm}$ , 功率范围  $200\sim 1500\ \text{W}$ , 模式  $\text{TEM}_{00}$ ,

光束直径  $19\ \text{mm}$ , 发散全角  $1.4\ \text{mm}$ . 激光器的气流、放电和光轴互相正交, 气体在密闭空间的电极间传输. 电源提供约  $2\ \text{kV}$  的高压来激励密封放电室内的 CO<sub>2</sub> 混合气体. 被激励的光子在放电区来回反射, 直至达到适当的增益为止. 输出光束射到控制光束释放的光闸(功率吸收池)中备用.

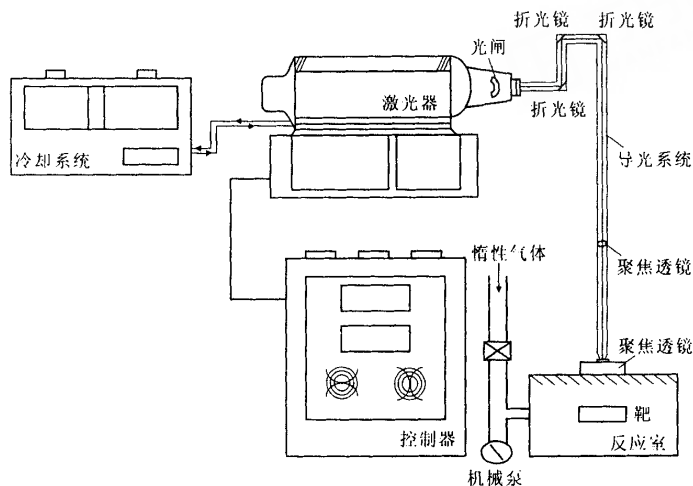


图 1 CO<sub>2</sub>激光蒸发制备单壁碳纳米管系统

Fig. 1 The system for the preparation of single-walled carbon nanotubes by CO<sub>2</sub> laser evaporation method

激光头在真空筒内, 光学结构为多程折叠装置, 它由一块部分透过的前镜、两块折叠镜、一块偏振镜和一块部分透过的后反射镜组成. 偏振镜使输出光束与水平面形成  $45^\circ$  角的线偏振, 这样当用圆偏振的反射镜耦合时, 就能提高激光束的稳定性.

### 1.1.2 冷却系统

闭环电极冷却系统是利用一个水—水热交换器来冷却流过电极结构的去离子水. 当充入激光头的气压达到要求后, 冷却系统可使冷水器的冷水循环流过激光器冷却电源室、闭环冷却系统、鼓风机马达、激光头气体热交换器、光闸和所有光学件.

### 1.1.3 光学系统

在激光蒸发中, 必须把激光束聚焦, 以提高照射到样品上的光点的功率密度. 故光学系统是必不可少的. 本光学系统由密闭的导光系统(内通以正压的干净压缩空气)、折光镜、聚焦透镜、精密聚焦的高度传感器和气体喷嘴等组成. 使用精密聚焦的高度传感器能获得精确的聚焦.

### 1.1.4 控制器和预编程系统

预编程系统为 DAG Lasercam 组件. 它具有 40MB 硬驱动和键盘的 AST140 型 (IBM AT Clone) 计算机、12 英寸彩色监视器、打字机、带光笔的总图示数字转换板和软件包组成. 由预编程系统事先编好程序, 通过电缆传输给控制器从而控制激光输出.

### 1.1.5 反应室

反应室是由带观测窗口的不锈钢反应室、供气系统和抽真空系统组成. 被激光蒸发的样品放在反应室中进行反应. 反应室通光窗口用 ZnXe 聚焦镜, 使激光通过窗口聚焦于石墨靶上.

## 1.2 CO<sub>2</sub>连续激光合成单壁碳纳米管技术

在氩(Ar)气氛中用激光蒸发金属—石墨复合靶. 激光系统采用 SPECTRA 连续 CO<sub>2</sub>激光器, 输出波长  $10.6\ \mu\text{m}$ . 试验中采用激光功率  $400\sim 900\ \text{W}$ , 复合石墨靶是由石墨粉和原子比  $0.6/0.6$  的 Co/Ni 微粉混合后经  $120^\circ\text{C}$  热压而成. 在试验中, 石墨靶安装于反应室内, 反应室通以  $2.7\times 10^4\sim 5.4\times 10^4\ \text{Pa}$  的 Ar 气, 反应室的通光窗口是采用 ZnXe 材料, 使

激光通过窗口聚照于石墨靶上. 在大功率红外连续激光的辐照下, 石墨靶的颜色由开始的暗红变成刺眼的橙白色, 这时在被辐照的部位开始长出含单壁碳纳米管的碳灰. 采用在这种激光蒸发方法制备的单壁碳纳米管形成在高温石墨表面, 与采用碳弧法生长的碳纳米管相同. 试验表明, 激光功率增加, 石墨靶亮度增加, 产生的含单壁碳纳米管的碳灰越多. 对所制备的碳灰用透射电镜 (TEM) 和高分辨透射电镜 (HRTEM) 进行观察, 并用 Dilor Ramlab 拉曼光谱仪进行测量, 所用的激发光波长为 632.8 nm, 激发光功率为 6 mW.

## 2 结果与讨论

### 2.1 单壁碳纳米管的高分辨透射电镜观察和生长机理

对用大功率 CO<sub>2</sub> 激光制备的含单壁碳纳米管的

碳灰通过透射电镜观察, 发现碳灰中含有由约 5~10 根单壁碳纳米管组成的单壁碳纳米管捆 (bundles)、催化剂粒子和一些无定形碳, 其中单壁碳纳米管的产率约 45%, 单壁碳纳米管捆的直径约 8~20 nm. 图 2 为单壁碳纳米管捆的高分辨电镜照片, 图中每根单壁碳纳米管的直径约 1.4 nm. 试验中发现, 随着激光功率的增加, 生长温度升高, 单壁碳纳米管的平均直径稍微增加. 如在 600 W 激光功率下, 碳纳米管的平均直径约 1.2 nm; 在 800 W 激光功率下, 碳纳米管的平均直径约 1.5 nm. 在我们的试验中, 激光功率为 400~900 W, 制得的碳纳米管的平均直径为 1.1~1.6 nm. 而用 532 nm 波长的 YAG 脉冲激光制备的单壁碳纳米管的管径为 1.1~1.4 nm<sup>[5-6]</sup>. 这说明用 CO<sub>2</sub> 激光制备的单壁碳纳米管的平均直径较大; 在不同的激光频率和激光功率下, 所制备的单壁碳纳米管的管径也不同.

图 2 单壁碳纳米管捆的高分辨电镜照片

Fig. 2 HRTEM image of single-walled carbon nanotubes bundle

用大功率 CO<sub>2</sub> 激光制备单壁碳纳米管与用 YAG 脉冲激光制备单壁碳纳米管的不同之处, 在于前者不需要用电炉将石墨靶加热约 1200℃ 就可以在大功率激光的辐照下直接生长碳纳米管. 碳纳米管生长所需要的高温来自于大功率红外激光的热效应.

CO<sub>2</sub> 激光蒸发是以高功率密度的激光照射到被蒸发材料表面, 通过材料对激光辐射能量的传递, 使材料局部加热升温, 达到材料的汽化温度而完成的. 当聚焦激光束照射到材料表面时, 一部分光能从表面反射, 一部分则进入材料内部并被吸收. CO<sub>2</sub> 分子激光激发作用发生在分子电子态里的振—转跃迁, 其激发波长为 10.6 μm 的红外光子 (光子能量为 0.117 eV). 石墨对 CO<sub>2</sub> 激光器所发射的红外能量具有良好的吸收能力, 因此, 能量几乎可全部被石墨吸

收, 使大部分石墨直接从固态转变成气态.

大功率 CO<sub>2</sub> 激光器输出功率达数百瓦至一千瓦, 以约 10<sup>5</sup>~10<sup>6</sup> W/cm<sup>2</sup> 的功率密度聚焦在石墨表面, 使石墨表面达到接近 3000 K 的高温, 这个温度足以使掺有催化剂的石墨靶汽化并达到碳纳米管的生长温度. 试验中发现, 只有当激光功率增加到 400 W 以上时, 才可观察到含碳纳米管碳灰的生长. 这说明单壁碳纳米管的生长需要一定的温度 (或能量) 阈值. 在激光法中, 激光的作用是使石墨汽化, 而激光波长在形成单壁碳纳米管时起的作用是什么呢? 至少需要多短的激光波长才能打破和重构碳—碳键而形成碳纳米管呢? 以往常用波长 532 nm 的脉冲激光来制备单壁碳纳米管, 而波长为 10.6 μm 的 CO<sub>2</sub> 激光能产生碳纳米管似乎说明了在激光法中只要有足够高的温度, 不管是波长 532 nm、波长 1064

nm 的激光, 还是波长比它大 20 倍  $10.6\ \mu\text{m}$  的长波长的红外激光都能产生碳纳米管。

## 2.2 单壁碳纳米管的 Raman 光谱

Raman 光谱是研究和表征单壁碳纳米管的主要手段, 有报道<sup>[6,9]</sup>对用 YAG 脉冲激光方法制备的单壁碳纳米管的 Raman 光谱进行研究。图 3 为样品在波长 632.8 nm 激光激发下的 Raman 谱图。图 3 表明, 用波长 632.8 nm 激光激发的  $\text{CO}_2$  激光制备的单壁碳纳米管的一级 Raman 谱在  $1581\ \text{cm}^{-1}$  和  $1538\ \text{cm}^{-1}$  处有强峰, 与用 YAG 激光制备的单壁碳纳米管一级 Raman 谱中位于  $1589\ \text{cm}^{-1}$  和  $1563\ \text{cm}^{-1}$  处的强峰<sup>[9]</sup>相比有较大的位移。而由 Kokai 等人<sup>[8]</sup>报道的用脉冲  $\text{CO}_2$  激光制备的单壁碳纳米管的 Raman 光谱, 两个强峰位于  $1591\ \text{cm}^{-1}$  和  $1569\ \text{cm}^{-1}$  处。可见, 虽然用脉冲的和连续的激光都能制备单壁碳纳米管, 但由于它们与石墨作用的机理不同, 脉冲激光是依靠瞬间的高能量密度激光对靶的轰击, 而连续激光是依靠激光能量的时间累积效应与靶作用, 所制备出来的单壁碳纳米管在结构上有可能存在差异。另外, 在图 3 的谱图中还有  $1728\ \text{cm}^{-1}$  的散射线, 这个 Raman 峰在用其它波长激光制备的单壁碳纳米管的谱图中还未见到。图 3 还给出  $\text{CO}_2$  激光制备的单壁碳纳米管的二级 Raman 光谱, 谱图中位于  $1308\ \text{cm}^{-1}$  谱线是有限晶体尺寸和杂质引入的无序峰 (D 峰), 位于  $2612\ \text{cm}^{-1}$  处的最强峰是  $1308\ \text{cm}^{-1}$  线的倍频。

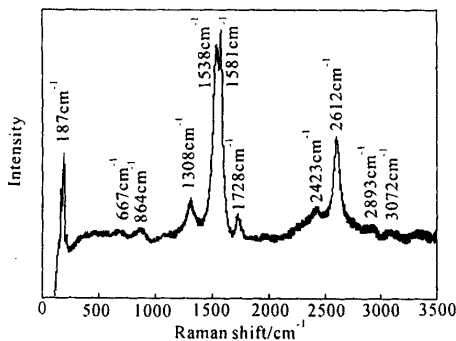


图 3 用  $\text{CO}_2$  激光制备的单壁碳纳米管的 Raman 谱

Fig. 3 Raman spectrum of single-walled carbon nanotubes prepared by  $\text{CO}_2$  laser evaporation method

单壁碳纳米管的 Raman 光谱<sup>[10]</sup>展现出比多层碳纳米管<sup>[11]</sup>更为丰富的振动模式, 有关单壁碳纳米

管的理论计算表明: 单壁碳纳米管 Raman 光谱的强度与光的偏振方向、单壁碳纳米管的手性和直径有关。因此测量其 Raman 光谱, 就有可能获得碳纳米管结构的大量信息, 使 Raman 光谱成为表征单壁碳纳米管的重要工具。

单壁碳纳米管可看作由平面石墨结构卷曲而成。先将石墨平面卷曲成一个圆柱, 在卷曲的过程中使  $C_h$  末端的碳原子  $A'$  与原点上的碳原子  $A$  重合, 然后在石墨圆柱的两端罩上碳原子半球面, 这样就形成了一个封闭的碳纳米管。晶格矢量  $C_h = AA'$  (其长度相当于单壁碳纳米管的周长) 可用单位矢量  $a_1$  和  $a_2$  表示:

$$C_h = na_1 + ma_2 \quad (1)$$

式中  $n$  和  $m$  为整数。如此形成的碳纳米管可用  $(n, m)$  这对整数来描写,  $(n, m)$  称为碳纳米管的指数。碳纳米管的所有结构参数都可由  $(n, m)$  指数确定。  $C_h$  被称为手性矢量 (chiral vector), 石墨平面单胞基矢  $a_1$  (或  $a_2$ ) 方向称为锯齿方向 (zigzag direction)。手性矢量与锯齿方向之间的夹角  $\theta$  称为手性角 (chiral angle)。碳纳米管的性质取决于其管径  $d$  和与管轴有关的手性角  $\theta$ 。给定一组整数  $(m, n)$ , 就可以定出一种碳纳米管, 它有确定的管径  $d$  和手性角  $\theta$ , 由下式给出:

$$d(m, n) = \sqrt{3} a_{cc} (m^2 + mn + n^2) / \pi \quad (2)$$

$$\theta = \arctg[-\sqrt{3}m / (2n + m)] \quad (3)$$

式(2)中:  $a_{cc}$  是碳-碳键的长度, 为  $0.142\ \text{nm}$ 。

在描写碳纳米管时, 如果限制  $0 \leq \theta \leq 30^\circ$ , 或者说限制  $n > m$ , 将不失掉普遍性。当  $n = m$  时,  $\theta = 30^\circ$ , 此时的碳纳米管被称为扶手椅管 (armchair tube)。因为在此类碳纳米管中, 碳原子在管子圆周上呈扶手椅状分布。当  $m = 0$  时, 手性角  $\theta = 0$ , 此类碳纳米管被称为锯齿管 (zigzag tube)。因为此时碳原子在管子圆周上的分布呈锯齿状。而  $0 < \theta < 30^\circ$  的碳纳米管则被称为手性管 (chiral tube)。

单壁碳纳米管 Raman 光谱中的低频 Raman 振动模——径向呼吸模 (RMB) 是研究者关注的焦点。因为它们是碳纳米管所特有的、在石墨中不存在与之对应的振动模。人们已发现单壁碳纳米管径向呼吸模与管径的依赖关系<sup>[9]</sup>。因而单壁碳纳米管的径向呼吸模特别适用于用来分析碳纳米管的结构和电学性质。Rao 等人<sup>[9]</sup>将测量的单壁碳纳米管的 Raman 光谱, 与透射电镜观察的结果比较, 发现用脉冲

激光方法制备的样品中至少存在4种不同直径的扶手椅型管( $n=8\sim 11$ ), 样品中的单壁碳纳米管的直径与 $n=8\sim 11$ 扶手椅型管的直径相吻合. 另外, 理论计算也表明, 在这种直径范围内,  $n=8\sim 12$ 扶手椅型管是最稳定的. 因此, 推测单壁碳纳米管应是扶手椅型管, 即使有锯齿管和手性管存在, 所占比例也很小.

在低频区域,  $180\text{ cm}^{-1}$ 附近的几个 Raman 峰是碳纳米管的径向呼吸模(breathing mode), 单壁碳纳米管的径向呼吸模频率与纳米管的直径成反比<sup>[9]</sup>. 通过计算, 可得出 $n=8\sim 12$ 扶手椅型管的径向呼吸模对应的管子直径分别为 $d_{n,n}=d_{8,8}=1.09\text{ nm}$ ,  $d_{9,9}=1.22\text{ nm}$ ,  $d_{10,10}=1.36\text{ nm}$ ,  $d_{11,11}=1.49\text{ nm}$ ,  $d_{12,12}=1.63\text{ nm}$ , 并且 Raman 径向呼吸模频率计算值分别为 $206\text{ cm}^{-1}$ (8,8),  $183\text{ cm}^{-1}$ (9,9),  $165\text{ cm}^{-1}$ (10,10),  $150\text{ cm}^{-1}$ (11,11). 根据对样品的 Raman 谱测量, 可得出由 $632.8\text{ nm}$ 波长激发光激发的径向呼吸模频率分别为 $209\text{ cm}^{-1}$ (8,8),  $189\text{ cm}^{-1}$ (9,9),  $173\text{ cm}^{-1}$ (10,10),  $157\text{ cm}^{-1}$ (11,11),  $148\text{ cm}^{-1}$ (12,12), 其最强峰位于 $187\text{ cm}^{-1}$ , 对应(9,9)的纳米管, 与理论计算值偏离仅 $2\text{ cm}^{-1}$ . 在 Raman 散射中, 当入射光子的能量与电子跃迁的光吸收匹配时, 将发生 Raman 散射峰的共振增强效应, 这被认为是电子的一维量子限制效应所引起的直径选择共振 Raman 散射过程. 它表明代表不同纳米管直径的不同模式的频率与激光场耦合的结果是不同的.

### 3 结 论

采用大功率连续 CO<sub>2</sub> 激光制备单壁碳纳米管系统, 在室温下制备出直径 $1.1\sim 1.6\text{ nm}$ 单壁碳纳米管, 所需的激光功率阈值为 $400\text{ W}$ , 且纳米管的管径随激光功率的增大而变大. 在激光法中只要达到一定的温度, 长波长的红外激光也能产生单壁碳纳米管. 用连续的激光制备的单壁碳纳米管的一级和二级激光 Raman 光谱与用脉冲的激光制备的相比, 有较大的位移. 最后计算出由 $632.8\text{ nm}$ 波长激发光激发的单壁碳纳米管的径向呼吸模频率.

### 参考文献:

- [1] BONARD J M, SALVETA J P, STOCKLI T, et al. Field emission from Carbon Nanotubes: perspectives for applications and clues to the emission mechanism[J]. Appl Phys A, 1999, (69): 245.
- [2] ZHANG H Y, CHEN Y M, ZHU Y J, et al. Hydrogen Storage for Carbon Nanotubes Synthesized by the Pyrolysis Method Using Lanthanum Nickel Alloy as Catalyst[J]. Journal of Appl Phys, 2003, (94): 6417.
- [3] BETHUNE D S, KIANG C H, DEVRIES M S, et al. Cobalt-Catalysed Growth of Carbon Nanotube with Single-Atomica-Layerwalls[J]. Nature, 1993, 363: 605.
- [4] LIU C, CONG H T, LI F, et al. Semi-continuous Synthesis of Single-walled Carbon Nanotubes by a Hydrogen Arc Discharge Method[J]. Carbon, 1999, 37: 1865.
- [5] GUO T, NIKOLAEV P, THESS A, et al. Catalytic Growth of single-walled nanotubes by laser vaporization[J]. Chem Phys Lett, 1995, (243): 49.
- [6] SEN R, OHTSUKA Y, ISHIGAKI T, et al. Time period for the growth of single-walled nanotubes in the laser ablation process: evidence from gas dynamic studies and time resolved imaging[J]. Chem Phys Lett, 2000, (29): 467.
- [7] ALAN M, CASSELL, JEFFREY A, et al. Large scale CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes[J]. J Phys Chem B, 1999, (103): 6484.
- [8] KOKAI F, TAKAHASHI K, YUDASAKA M, et al. Growth Dynamics of single-walled nanotubes Synthesized by CO<sub>2</sub> laser[J]. J Phys Chem B, 1999, (103): 4346.
- [9] RAO A M, RICHTER E, BANDOW S, et al. Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes[J]. Science, 1997, (275): 187.
- [10] TAN P H, TANG Y, DENG Y M, et al. Resonantly enhanced Raman Scattering and high-order Raman spectra of single-walled carbon nanotubes[J]. Appl Phys Lett, 1999, (75): 1524.
- [11] ZHANG H Y, CHEN J, LIU S H, et al. The Raman Scattering of Carbon Nanotubes Produced in Different Inert Gases and Their Pressures by Arc Discharge[J]. Chinese Physics, 2000, (9): 375.

## Preparation of single walled carbon nanotubes by infrared CO<sub>2</sub> laser

ZHANG Jian<sup>1</sup>, LI Ming-hua<sup>2</sup>, ZENG Guo-xun<sup>2</sup>, CHEN Ke-xin<sup>3</sup>, HU Li-chu<sup>2</sup>

(1. Guangzhou U-lim Economy Development Co., Ltd, Guangzhou 510730, China; 2. Faculty of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 3. Institute of Quantum Electronics, South China Normal University, Guangzhou 510631, China)

**Abstract:** The equipment of continuous wave CO<sub>2</sub> laser ablation for producing nanomaterial is introduced. Single-walled carbon nanotubes were prepared by continuous wave CO<sub>2</sub> laser ablation. The average diameter of carbon nanotubes produced by CO<sub>2</sub> laser is within the range of 1.1–1.6 nm by high-resolution transmission electron microscope observation and increases with increase of laser power from 400 W to 900 W. Raman spectrum using excitation wavelength of 632.8 nm of single-walled carbon nanotubes prepared by continuous CO<sub>2</sub> laser ablation were measured and compared with those of single-walled carbon nanotubes produced by pulsed CO<sub>2</sub> laser ablation of previous reports. Their difference in the characteristic peaks were observed. The growth condition and mechanism of single-walled carbon nanotubes produced by CO<sub>2</sub> infrared laser with wavelength of 10.6 μm at room temperature were discussed.

**Key words:** single-walled carbon nanotubes; CO<sub>2</sub> continuous laser; Raman spectrum