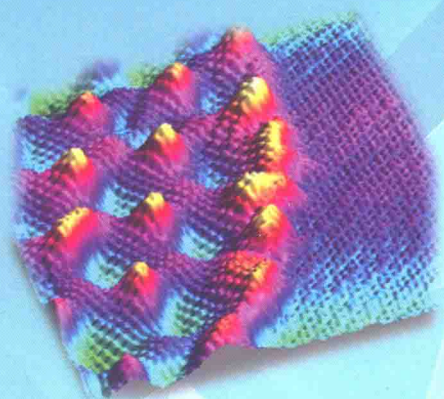


碳、硅 二维晶体材料的 生长、结构和物性

孟蕾◎著

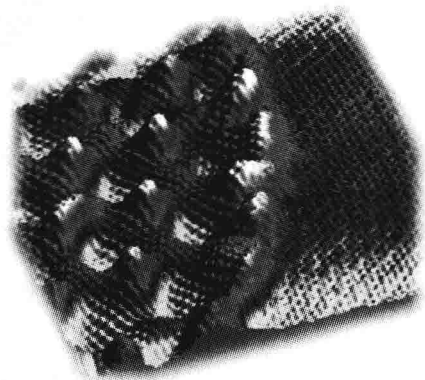


中央民族大学出版社
China Minzu University Press

· 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目
(Supported by "the Fundamental Research Funds
for the Central Universities")
· 中央民族大学“统筹支持一流大学和一流学科
建设的过渡性经费”资助项目

碳、硅 二维晶体材料的 生长、结构和物性

孟蕾◎著



中央民族大学出版社
China Minzu University Press

图书在版编目 (CIP) 数据

碳、硅二维晶体材料的生长、结构和物性/孟蕾著. —北京:
中央民族大学出版社, 2015. 1
ISBN 978 - 7 - 5660 - 0925 - 8

I. ①碳… II. ①孟… III. ①碳—晶体—材料科学②硅—晶体—材料科学 IV. ①TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 022600 号

碳、硅二维晶体材料的生长、结构和物性

著 者 孟 蕾

责任编辑 吴 云

封面设计 严 兮

出 版 者 中央民族大学出版社

北京市海淀区中关村南大街 27 号 邮编: 100081

电话: 68472815 (发行部) 传真: 68932751 (发行部)

传真: 68932218 (总编室) 68932447 (办公室)

发 行 者 全国各地新华书店

印 刷 者 北京九州迅驰传媒文化有限公司

开 本 880 × 1230 (毫米) 1/32 印张: 4.875

字 数 130 千字

版 次 2015 年 1 月第 1 版 2015 年 1 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978 - 7 - 5660 - 0925 - 8

定 价 18.00 元

版权所有 翻印必究

前 言

自 2004 年成功机械剥离石墨烯这一新型二维晶体之后，二维晶体材料就引起了科技界的广泛关注。自由状态的石墨烯具有诸多新奇的物理特性，如极高的机械强度、极高的载流子迁移率、室温下可观测到量子霍尔效应等。与石墨烯类似的另外一种二维材料——硅烯，也引起了理论学者和实验学家的诸多兴趣。理论预言硅烯是可以稳定存在的，而且在这种材料中可观测到量子自旋霍尔效应。

本书主要综述了石墨烯和硅烯这两种新型二维材料，通过低能电子衍射 (Low Energy Electron Diffraction)、扫描隧道显微镜 (Scanning Tunneling Microscopy) 等表征方法和第一性原理的密度泛函理论 (Density Functional Theory) 计算, 对单晶 Ir(111) 表面的石墨烯的生长、结构控制与硅插层，以及硅烯的生长、结构与物性进行了详细的介绍。包括：如何在单晶 Ir(111) 表面外延控制生长石墨烯；在石墨烯进行硅插层后所形成的 G/Si/Ir(111) 这一异质结构的几何性质和电学性质；Ir(111) 表面硅烯具有起伏的构型及其存在的共价相互作用。

本书的出版得到了中国科学院物理研究所高鸿钧院士、王业亮研究员、杜世萱研究员及其课题组成员的指导和帮助，利物浦大学 Hofer 教授和马里兰大学欧阳敏教授的建议，以及理学院领导和各

位老师的支持与帮助，并且得到了中央民族大学“统筹支持一流大学和一流学科建设的过渡性经费”的资助，在此一并表示感谢！由于笔者的知识水平有限，本书的错误之处在所难免，恳请读者提出宝贵的意见和建议。

作者

2014年6月30日

目 录

第一章 绪论 / 1

- 1.1 引言 / 1
- 1.2 石墨烯的结构、物性及表征 / 3
 - 1.2.1 石墨烯独特的电子结构 / 4
 - 1.2.2 石墨烯新奇的物理特性 / 7
 - 1.2.3 石墨烯的制备 / 11
 - 1.2.4 石墨烯的表征 / 19
- 1.3 六方氮化硼的结构、物性及表征 / 36
- 1.4 二硫化钼的结构、物性及表征 / 39
- 1.5 硅烯研究的兴起 / 42
 - 1.5.1 硅在 Ag (110) 表面的吸附 / 44
 - 1.5.2 硅在 Ag (001) 表面的吸附 / 46
 - 1.5.3 硅烯的理论研究 / 48
- 1.6 本书的研究内容 / 55

第二章 单晶 IR (111) 表面石墨烯的生长和结构 / 73

- 2.1 引言 / 73
 - 2.1.1 过渡金属表面外延生长石墨烯 / 73
 - 2.1.2 摩尔周期结构 / 76
- 2.2 实验仪器及实验过程 / 77

- 2.2.1 实验仪器介绍 / 77
- 2.2.2 实验过程介绍 / 79
- 2.3 Ir (111) 表面外延生长的石墨烯及其摩尔结构 / 80
- 2.3.1 Ir (111) 表面多转角摩尔周期结构 / 80
- 2.3.2 HOC 模型 / 84
- 2.4 Ir (111) 与石墨烯的界面结构及其电子转移 / 88
- 2.5 Ir (111) 表面外延生长的石墨烯的取向控制 / 92
- 2.6 小结 / 94

第三章 单晶 IR (111) 表面石墨烯的硅插层 / 101

- 3.1 引言 / 101
- 3.1.1 石墨烯体系的插层 / 101
- 3.1.2 Ir (111) 表面外延生长石墨烯的电子性质 / 106
- 3.2 实验过程介绍 / 109
- 3.3 Ir (111) 表面石墨烯插硅结构及电子性质的表征 / 110
- 3.4 小结 / 118

第四章 单晶 IR (111) 表面硅烯的生长和结构 / 123

- 4.1 引言 / 123
- 4.1.1 Ag (111) 表面硅烯的制备 / 123
- 4.1.2 ZrB₂ 薄膜表面硅烯的制备 / 130
- 4.2 实验过程介绍 / 133
- 4.3 Ir (111) 表面硅烯的结构表征 / 134
- 4.4 小结 / 142

第五章 总结 / 145

第一章 绪 论

1.1 引 言

1884 年 Edwin Abbott 的小说 (*Flatland: A Romance of Many Dimensions*) 引领我们走进了一个具有二维特征的世界 (数学上的)。书中所述的几何特征已经逐渐被人们所了解, 但维数的概念并没有被 20 世纪和 21 世纪的物理学家所忽略。直观感觉我们是在一个三维空间的世界里, 其实并不是这样的。近年来, 人们对一些二维系统已经有所研究, 如层状半导体、计算机电子芯片等。但是这些二维系统都是有一定厚度的, 比如现在的半导体芯片的厚度大概有 10 ~ 100 个原子层左右, 并不是严格的二维晶体。1937 年, L. D. Landau 和 R. Peierls 预测由于热振动的原因, 二维晶体不能单独存在^[1]。直到 2004 年, 英国曼彻斯特大学的 A. Geim 和 K. Novoselov 成功地利用机械剥离法制备出微米尺寸的单原子层石墨烯^[2]。石墨烯是迄今为止发现的最薄的材料, 它是由具有线性色散关系的狄拉克费米子构成的真正的二维电子体系, 并呈现出很多非常独特的物理性质, 如高强度、高载流子浓度、室温反常量子霍尔效应等。到目前为止, 石墨烯已经在纳电子器件, 超级计算机, 光子、化学传感器, 晶体管, 石墨烯电池等领域有着很重要的应用。A. Geim 和 K. Novoselov 也因对石墨烯这一领域开创性的贡献被授予了 2010 年

的诺贝尔物理学奖。

维数是定义材料中一个非常重要的参数。同样的化学成分在不同的零维、一维、二维和三维晶体结构中会表现出各不相同的性质。一直以来，我们了解的物质都是准零维（笼状分子）、准一维（纳米管）^[3-5]和三维的晶体材料。自从成功剥离石墨烯之后，人们才意识到二维晶体在室温下是可以存在的，也证明了从层状体材料中剥离单原子层（或几个原子层）的想法是可行的。于是 Geim 等人将这种方法延伸到其他的层状材料^[6]，如 BN、MoS₂、NbSe₂、Bi₂Sr₂CaCu₂O_x 等。他们发现这些剥离的二维材料大面积连续、具有非常高的晶体质量、在室温大气条件下稳定存在，且具有独特的电学性质。这些二维晶体材料的发现为在二维体系中发现更多新奇现象提供了可能。

随着对石墨烯研究热情的不断高涨，人们开始思考是否同在 IV 主族的其他元素如硅、锗等也具有稳定的二维蜂窝状结构。其实早在石墨烯被剥离之前，就有对硅的蜂窝状结构进行的第一性原理计算，计算表明它能够以一种起伏的蜂窝状结构存在^[7,8]。而实验物理学家则一定程度上研究了硅的纳米线等纳米结构。石墨烯被发现之后，有相应的理论学者对硅烯这种可能的物质做了系统地理论计算，结果显示它可以像石墨烯一样，存在稳定的二维蜂窝状结构，不同的是，在一个原胞里的硅原子并不是平面的，而是上下起伏的。另外，理论学家还预言可以观察到硅烯的量子自旋霍尔效应。这些令人兴奋的结果引起了实验学家极大的兴趣，在一年多的时间里分别在单晶 Ag(111) 表面和 ZrB₂ 薄膜表面获得了大面积的硅烯，并对其进行了物性的研究，其中通过角分辨电子能谱（ARUPS）探测到硅烯的能带结构具有和石墨烯近似的线性色散关系，这也和理论计算的结果保持一致。目前最重要也是最艰巨的任务就是制备出大面积高质量的硅烯，对其进行相应的物性的测量，使得它像石墨

烯一样能够在众多领域尤其是硅基微电子产业上得到广泛的应用。

1.2 石墨烯的结构、物性及表征

碳是生命和一切有机生物的基础。由于 C - C 键的柔韧性，以碳为基础的系统都会表现为各种不同的结构，相应的物理性质也会各有不同。这些物理性质在一定程度上起源于这些结构的不同维度。在这些结构中，石墨烯作为严格的二维晶体^[6]——由碳原子组成的蜂窝状二维结构——是石墨、碳纳米管、富勒烯等其他碳元素结构形态 (sp^2) 的基础，占有非常重要的地位。石墨烯可以看成是一系列苯环脱氢后组成的。另外，它闭合成笼状可以形成零维的富勒烯；卷曲成管状可以形成一维的碳纳米管；层层堆叠可以形成三维的石墨，如图 1.2.1 所示。

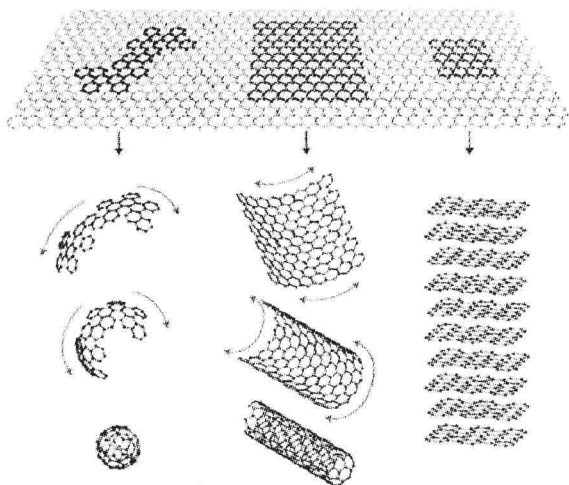
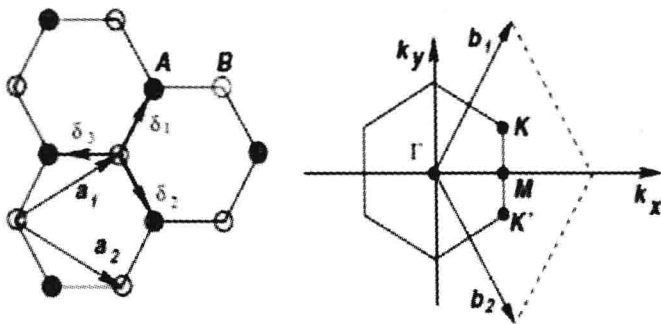


图 1.2.1 石墨烯是形成富勒烯、碳纳米管和石墨等其他碳材料的基础^[9]

1.2.1 石墨烯独特的电子结构

石墨烯是由碳原子组成的六方点阵蜂窝状二维结构，它包含两个等价的子晶格，每个原胞内含有 A 和 B 两个不等价的碳原子。这种蜂窝状结构可看成由两套等价子晶格 A 和 B 交叠形成。 a_1 、 a_2 为晶格基矢， δ_1 、 δ_2 、 δ_3 代表碳原子的三个最近邻原子，如图 1.2.2 所示^[10]。每个碳原子中有一个电子在 s 轨道和三个电子在 p 轨道。 s 轨道和其中两个 p 轨道杂化形成了石墨烯最强的共价键 σ 键。 σ 键对石墨烯的电导没有贡献。剩下的一个 p 轨道的方向垂直于石墨烯的平面，即 p_z 轨道。相邻的 p_z 轨道杂化形成 π （导带）和 π^* （价带）能带。石墨烯的导带和价带相遇在布里渊区内的两个高对称点，称为狄拉克点（ K 或 K' 点），以狄拉克点为起点能带形成狄拉克锥。在临近狄拉克点处（即费米能级附近），能量和波矢呈线性关系。下面具体介绍石墨烯独特的电子结构。



1.2.2 石墨烯的晶格结构（左）；石墨烯的布里渊区（右）^[10]

石墨烯的原胞基矢表示为：

$$\vec{a}_1 = a \left(\frac{3}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad \vec{a}_2 = a \left(\frac{3}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2} \right) \quad (1.2.1)$$

其中 $a = 1.42 \text{ \AA}$ ，是最近邻的两个碳原子之间的间距，也即 σ 键（一个 s 轨道和两个 p 轨道杂化而形成的在两个碳原子之间的 σ 键）的键长。

动量空间的基矢表示为：

$$\vec{b}_1 = \frac{\pi}{a} \left(\frac{2}{3}, \frac{2\sqrt{3}}{3} \right), \vec{b}_2 = \frac{\pi}{a} \left(\frac{2}{3}, -\frac{2\sqrt{3}}{3} \right) \quad (1.2.2)$$

位于倒空间第一布里渊区（Brillouin zone, BZ）正六边形顶点的 $K'K'$ 点附近的能带结构具有狄拉克锥的形式（后面会讲到），因此这两个点也被称为狄拉克点（Dirac points），如图 1.2.2 所示。这两个点在动量空间表示为：

$$K = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right), K' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \quad (1.2.3)$$

在考虑紧束缚（Tight - Binding）近似的情况下，若仅考虑电子从最近邻和次近邻原子间跃迁，石墨烯中的哈密顿量（Hamiltonian）表示为：

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (a_{\sigma,i}^* b_{\sigma,j} + \text{H. c.}) - t' \sum_{\langle \langle i,j \rangle \rangle, \sigma} (a_{\sigma,i}^* a_{\sigma,i} + b_{\sigma,i}^* b_{\sigma,i} + \text{H. c.}) \quad (1.2.4)$$

其中 t 与 t' 分别表示电子在最近邻以及次近邻的碳原子之间跃迁所需要的能量，其中 $a_{\sigma,i}$ ($a_{\sigma,i}^*$) 算符表示自旋为 σ 的电子在子晶格 A 中的格点 R_i 的湮灭（产生）； t ($\approx 2.8\text{eV}$) 表示在最近邻碳原子之间跃迁所需的能量（不同的子格内）； t' 表示在次近邻碳原子之间跃迁所需的能量（在相同的子格内）。利用 (1.2.4) 中所表示的哈密顿量，石墨烯在紧束缚近似下的能带 $E(\vec{k})$ （色散关系）可表示为^[11]：

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \pm t \sqrt{3 + f(\vec{k})} - t' f(\vec{k}) \quad (1.2.5)$$

其中 $f(k) = 2\cos(\sqrt{3}k_y a) + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right)\cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right)$ ，+ 代表

π^* 带, $-$ 代表 π 带。从 (1.2.5) 式可以看出, 当 $t' = 0$ 时, 导带和价带呈对称性分布; 当 $t' \neq 0$ 时, 打破了导带和价带的对称性, 使其变成非对称性分布。图 1.2.3 显示的是包含 t 和 t' 的石墨烯的能带结构示意图。在这幅图中着重部分表示的是临近狄拉克点处的色散关系。所以在 $|\vec{q}| \ll |\vec{K}|$ 的条件下可以得到色散关系表示形式为:

$$E_{\pm}(\vec{q}) \approx 3t \pm v_F |\vec{q}| + O[(q/K)^2] \quad (1.2.6)$$

其中 $\vec{q}$ 是相对于狄拉克点所测的动量, 而费米速度 $v_F = 3ta/2 \approx 1 \times 10^6 \text{ m/s}$ 。

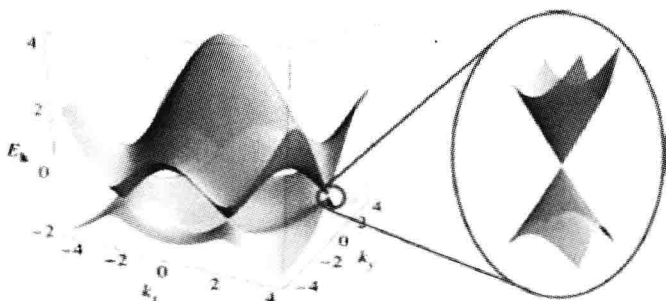


图 1.2.3 动量空间中石墨烯能带结构图 (左);

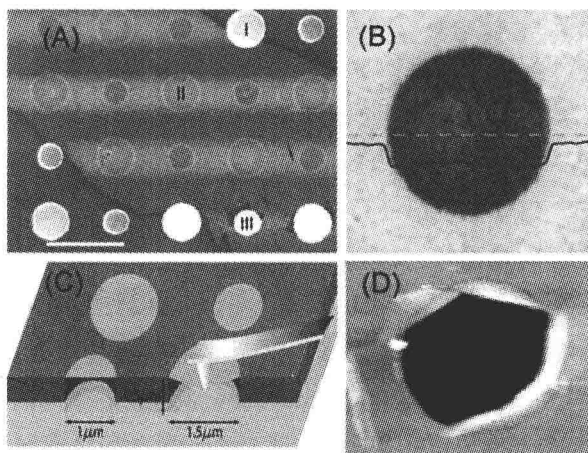
临近狄拉克点处的能带结构图 (右) ^[10]

上面的结果由 Wallace 最早在 1947 年得到^[11]。这个结果和通常的能量色散关系 $E_{\pm}(\vec{q}) \approx q^2/(2m)$ 有较大的不同: (1.2.6) 式中的费米速度不依赖于能量或动量; 而通常情况下电子速度 $v = k/m = \sqrt{2E/m}$, 所以它实质上是随能量变化的。通过上述分析可以看出, 石墨烯的色散关系在狄拉克点附近呈线性关系, 这 and 传统二维电子气的抛物线型色散关系是不同的。

1.2.2 石墨烯新奇的物理特性

1.2.2.1 机械强度

石墨烯是由 sp^2 杂化的碳原子组成的二维网格结构，它是形成石墨和碳纳米管的基础，早有人预言石墨烯的固有强度会超过其他任何一种材料。但是由于获得的石墨烯样品总不可避免地存在缺陷或畴界，在较长时间内都没有人去测量它的强度大小。直到 2008 年，Lee 等人用原子力显微镜金刚石针尖对悬浮在微米量级孔洞上的单层石墨烯进行了弹性性能和固有断裂强度的测量^[12]，如图 1.2.4 所示。实验表明石墨烯的断裂强度可达 42N/m ，并代表无缺陷完美的石墨烯的固有强度，这是迄今为止发现的强度最高的材料。石墨烯之所以具有这么高的机械强度，是因为石墨烯碳碳键能较大而且具有较好的柔韧性。如果施加外力在石墨烯的表面，它会随之弯曲变形，从而适应外力而不会导致断裂。它的这一优良性质使其在压力传感器等领域会有较大的应用。



1.2.4 悬浮石墨烯 SEM、AFM 图像以及测量石墨烯强度的示意图^[12]

1.2.2.2 输运性能

物质的电输运性能一定程度上反应在它的载流子迁移率的大小。载流子迁移率(μ)描述在外加电场下电子或空穴在金属或半导体中迁移快慢的能力,定义为 $v_d = \mu E$ 。在室温下,石墨烯的载流子浓度高达 10^{13} cm^{-2} ,而且由于它高度对称的晶格结构,内部的载流子迁移率已达到 $15000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ [2]。更重要的是石墨烯的载流子迁移率几乎不受温度的影响,也就是说在300K时, μ 只受到缺陷散射的影响,因此它的载流子迁移率有可能会提高到 $100000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ 。虽然有些半导体在室温下的载流子迁移率高达 $77000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ (如InSb),但是这个数值是引自无掺杂的体材料半导体的。而对于石墨烯,在电学掺杂或化学掺杂的器件中,在高载流子浓度(大于 10^{12} cm^{-2})的情况下,载流子迁移率仍然保持较高。这使得它的弹道输运距离长达亚微米量级(300K下,大约为 $0.3 \mu\text{m}$)。另外,电导率的实验也说明了石墨具有双极场效应:通过对门电压的调节,载流子可以连续地过渡于电子和空穴之间,从而表现出 n 型、 p 型的特征。

石墨烯不仅电输运性能极高,还是较好的导热材料。在三维晶体材料中,金刚石的导热率最高,为 $1000 \sim 2200 \text{ W/mK}$ 。在一维材料中,单壁碳纳米管的导热能力最强,实验测定的导热率在 3500 W/mK 左右,这个数值已经超过了块体材料。而对于二维网格状的石墨烯来说,理论预言它的热导率应该更高。石墨烯有三个声学支声子模式。平面内的两个模式(LA, TA)有线性色散关系,而平面外的ZA模式呈二次色散关系。基于此,在低温下石墨烯的ZA模式对热导率贡献较大。根据Wiedemann-Franz定律可以推出石墨烯的导热性是以声子导热为主导的。2008年加利福尼亚大学通过对悬浮的石墨烯进行共焦显微拉曼光谱的实验,得到室温下石墨烯

的热导率接近 $5300 \text{ W/mK}^{[13]}$ 。石墨烯的热传导能力超过了金刚石和碳纳米管,使其在微电子产业、光子学、生物工程等领域具有良好的应用前景。

1.2.2.3 反常量子霍尔效应

自从1980年量子霍尔效应被发现以后,这一量子现象引起了很多物理学家的关注。量子霍尔效应只存在于二维体系中。在垂直磁场的作用下,电子受洛伦兹力作用在一平面内做闭合回旋轨道运动。根据量子理论,回旋轨道会产生一系列分立的朗道能级,而且每个朗道能级都是高度简并的。因此,对于二维体系相应的一系列电学性质也变成量子化的,比如量子化霍尔电导, $\sigma_{xy} = ne^2/h$ 。如果 n 是整数(分数),即为整数(分数)量子霍尔效应。整数量子霍尔效应是在极高磁场的情况下在二维电子气中被观测到;分数量子霍尔效应通常在迁移率更高的二维电子气下才能被观测到。和其他的量子现象一样,量子霍尔效应一般需要在低温下(低于液氮温度)观测。直到2004年石墨烯被发现之后,由于它的奇特的电学性质使得量子霍尔效应在室温下就可以被观测到^[14,15]。

在石墨烯中观测到的量子霍尔效应和通常的量子霍尔效应行为有所不同,称为反常量子霍尔效应。石墨烯的量子霍尔电导(σ_{xy})平台相对于通常的量子霍尔电导平台平移了半个整数,即在电子和空穴过渡的过程中,霍尔电导是连续变化的。这也导致量子霍尔电导变得不对称。由此得出: $\sigma_{xy} = \pm 4e^2/h \left(N + \frac{1}{2} \right)$ 。

石墨烯的量子霍尔效应能在室温下被观测到,主要归因于它具有较大的回旋能隙 ω_c 。在磁场中,它的朗道能级可表示为: $E_N = v_F \sqrt{2eBn}$, 其中费米速度 $v_F \approx 10^6 \text{ ms}^{-1}$, N 是朗道能级因子。如果 $B = 45 \text{ T}$, 从上式便可得出基态和激发态之间的朗道能级能隙 $\Delta E \approx 2800 \text{ K}$ 。从中可以看出,在室温下回旋能隙 $\hbar\omega_c$ 远远超过了热能 KB_T , 大概

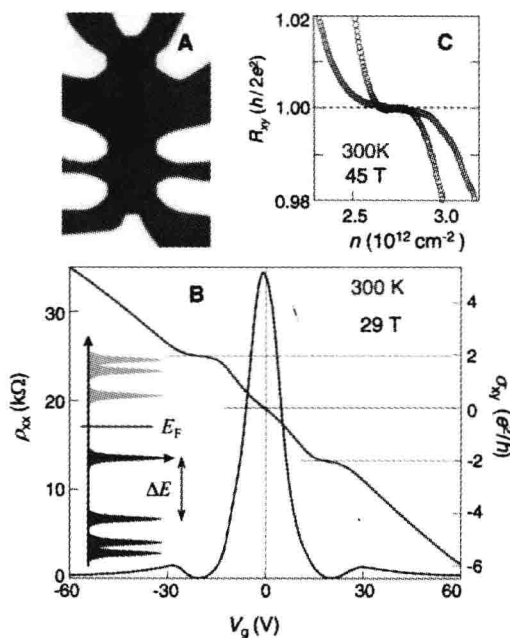


图 1.2.5 测量石墨烯量子霍尔效应器件示意图 (左);
单层石墨烯反常霍尔效应 (右)

在 10 倍左右。除此以外，还有其他因素如石墨烯极高的载流子浓度和极高的迁移率，使得量子霍尔效应可以在室温下被观测。

1.2.2.4 光学特性

石墨烯除了有奇特的电学性质，它的光学性质也非常独特。2008 年，Geim 和他的学生制备出大面积悬浮的石墨烯薄膜，使其部分覆盖在不同直径的金属孔洞上面，对其进行光学性质的测量（使其透过白光），如图 1.2.6（左）所示^[16]。通过图中沿黄线给出的光透射百分比剖面线可以看出相差不大。图 1.2.6（右）显示出石墨烯对白光（可见光）的透射比，对于不同波长的光，它都表