

Research on electronic transport properties
of graphene quantum waveguide structure

石墨烯量子波导结构的 电子输运性质研究

李海东 著



北京邮电大学出版社
www.buptpress.com

石墨烯量子波导结构的电子输运性质研究

Research on electronic transport properties of graphene
quantum waveguide structure

李海东 著



北京邮电大学出版社

• 北京 •

内 容 简 介

石墨烯(Graphene)是迄今实验上能获得的唯一的真正的二维半导体材料,其厚度只有单个或数个原子层。研究表明这种二维晶体材料具有很多不同寻常的电子和输运性质,本书在参考了石墨烯领域的许多专家、学者的部分研究成果的基础上,以石墨烯纳米结构为研究对象,分别采用 Dirac 方程、紧束缚近似、传递矩阵理论和非平衡态格林函数等方法,从理论计算的角度,研究几种典型的石墨烯量子波导结构的电子和输运性质。澄清这些结构特有的电子性质目的在于揭示石墨烯中 Dirac 电子所具有的本征属性,如手征性、赝自旋等。为源于石墨烯结构的纳米电子学的器件设计提供有价值的理论信息。

图书在版编目(CIP)数据

石墨烯量子波导结构的电子输运性质研究 / 李海东著. -- 北京: 北京邮电大学出版社, 2018.5
ISBN 978-7-5635-5431-7

I. ①石… II. ①李… III. ①石墨—纳米材料 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 069271 号

书 名	石墨烯量子波导结构的电子输运性质研究
著 者	李海东
责任编辑	张展华
出版发行	北京邮电大学出版社
社 址	北京市海淀区西土城路 10 号(100876)
电话传真	010-82333010 62282185(发行部) 010-82333009 62283578(传真)
网 址	www.buptpress3.com
电子信箱	ctrd@buptpress.com
经 销	各地新华书店
印 刷	北京九州迅驰传媒文化有限公司
开 本	787 mm×960 mm 1/16
印 张	8.5
字 数	162 千字
版 次	2018 年 5 月第 1 版 2018 年 5 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-5635-5431-7

定价: 49.00 元

如有质量问题请与发行部联系

版权所有 侵权必究

前 言

石墨烯(Graphene)是迄今实验上能获得的唯一的真正的二维半导体材料,其厚度只有单个或数个原子层。研究表明这种二维晶体材料具有很多不同寻常的电子和输运性质,如反常的量子霍尔效应,在载流子浓度消失时的非零最小电导率和弱局域化缺失等。这些特性都源于该体系费米面附近的电子具有零带隙和线性的色散关系,并且这种电子遵从相对论量子力学的 Dirac 方程而非 Schrödinger 方程,在费米面附近具有零带隙和线性的色散关系,导致石墨烯表现出了诸多不同于传统半导体材料的电子特性,如半整数的量子霍尔效应、反常的弱局域化效应、Klein 全透射效应及 Zitterbewegung 效应等。除此之外,石墨烯还具有高比表面积,高载流子浓度和高的化学热稳定性等性能。石墨烯也是目前发现的最轻、最薄、强度最大、导电性最好的材料,也正因为如此,各国科技界和产业界均不遗余力地推动石墨烯在电子信息、新能源、照明、生物医用等各个领域的实际应用。另外,从应用角度看,单层石墨烯结构中的载流子在常温和高浓度下仍保持非常高的迁移率,这一特性优于其他任何半导体材料,而且其宏观尺寸下的平面结构便于裁制成各种纳米结构,所以二维石墨烯结构有望成为纳米电子学的基本材料。正如人们所评述,石墨烯这种真正的二维材料在凝聚态物理和量子电动力学之间建立了联系的桥梁,并为碳基电子学的发展开辟了新的领域,也进一步激发了人们的研究热情。

尽管当前人们已对其中一些基本的理论问题有了清晰的描述和理解,但仍然存在许多问题值得我们去研究和探索。因此,本书在参考了石墨烯领域的许多专家、学者的部分研究成果的基础上,以石墨烯纳米结构为研究对象,分别采用 Dirac 方程、紧束缚近似、传递矩阵理论和非平衡态格林函数等方法,从理论计算的角度,研究几种典型的石墨烯量子波导结构的电子和输运性质。澄清这些结构特有的电子性质目的在于揭示石墨烯中 Dirac 电子所具有的本征属性,如手征性、赝自旋等。为源于石墨烯结构的纳米电子学的器件设计提供有价值的理论信息。

当前,石墨烯的基础研究和应用开发发展十分迅速,新的制备技术和知识成果不断涌现,尽管在此书中我们试图尽自己的最大的努力,呈现石墨烯的研究现状,但由于作者的水平有限,书中难免有不妥之处,恳请读者批评指正。

在本书的写作过程中,许多人给予了热情、无私的帮助。首先要感谢我的导师吉林大学物理学院郑以松教授给予的悉心指导,十几年来,郑以松教授对我不断提携、指教,使我受益终身。其次要感谢我所在的工作单位河南工程学院理学院,这里有着良好的工作条件及和谐的工作氛围,为本书的写作创造了条件,尤其要感谢我的同事郝好山、王远、李瑞雪、李红艳、康秀宝和丁俊等老师针对本书的写作所提出的宝贵意见。我还要感谢北京邮电大学出版社的赵梅和张展华编辑热情认真的工作,使本书得以顺利出版。

李海东

2018 年 1 月

目 录

第 1 章 碳材料综述	1
1.1 金刚石、石墨、无定形碳、富勒烯和碳纳米管	1
1.2 单层石墨烯	6
1.2.1 单层石墨烯的发现	6
1.2.2 单层石墨烯的制备	6
第 2 章 单层石墨烯的晶体结构和物理性质	12
2.1 单层石墨烯的晶体结构	13
2.2 紧束缚近似模型	14
2.2.1 二维无限大单层石墨烯的能带	14
2.2.2 一维单层石墨烯纳米条带结构的能带	18
2.3 有效质量近似——Dirac 方程方法	21
2.3.1 Dirac 方程的建立	21
2.3.2 Dirac 方程的解	25
2.4 单层石墨烯特殊的物理性质	29
2.4.1 Klein 佯谬	29
2.4.2 半整数量子霍尔效应	31
2.4.3 最小电导率	32
第 3 章 量子输运理论中的格林函数方法	34
3.1 非平衡态格林函数的定义	34
3.2 Langreth 定理	35
3.3 Dyson 方程	36

3.4 运动方程	36
3.5 广义 Landauer-Büttiker 公式	37
第 4 章 几种典型石墨烯量子波导结构的电子输运性质	44
4.1 应用 Dirac 方程方法求解一维单层石墨烯纳米条带的本征值和本征态	44
4.1.1 Armchair 型石墨烯纳米条带	44
4.1.2 Zigzag 型石墨烯纳米条带	47
4.2 反共振效应对 Armchair 型石墨烯纳米条带结构电导谱的影响	50
4.3 推广的传递矩阵方法	61
4.4 传递矩阵理论在石墨烯量子波导结构中的应用	68
4.5 金属型 T 型石墨烯纳米结的电子隧穿	86
4.6 台阶型石墨烯纳米结的输运性质	91
4.7 直角型石墨烯纳米结的电子自旋输运	96
第 5 章 量子线与二维石墨烯的耦合构型对接触电阻的影响	103
5.1 理论描述	103
5.2 数值结果与讨论	108
第 6 章 结论与展望	118
参考文献	121

第 1 章 碳材料综述

在自然界中,碳是构成生命和所有碳基材料的基本元素,其形成的奇特和多样的产物帮助人类创造了一个绚丽多彩的世界。已知碳的同素异形体有金刚石、石墨、无定形碳、富勒烯和碳纳米管等。除此以外,还有近年来才在实验上发现的石墨烯^[1,2]。碳原子有 6 个电子,在基态 4 个电子填充了 $1s$ 和 $2s$ 轨道(每个轨道有正反自旋的一对电子),剩下 2 个电子填充在 $2p$ 壳层,在这种情况下只有 2 个 $2p$ 电子是未配对的。考虑到碳家族的丰富性,有理由推知正是由于碳成键方式的灵活性,才导致了碳基材料具有数以万计的不同结构,进而导致了其物理性质上的多样性。按照轨道杂化理论,碳原子有 3 种杂化方式,分别为 sp^3 、 sp^2 和 sp 杂化,如图 1.1 所示。接下来对碳的几种同素异形体分别作简要的介绍。

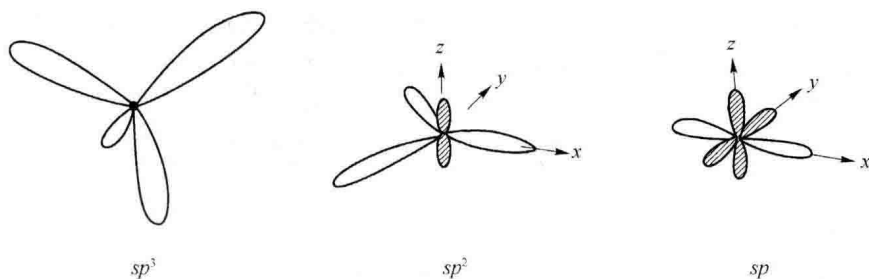


图 1.1 sp^3 、 sp^2 和 sp 轨道杂化模型图

1.1 金刚石、石墨、无定形碳、富勒烯和碳纳米管

1. 金刚石

金刚石又称钻石,是人类迄今发现的最硬的物质,属于原子晶体。在三维空间中金刚石的碳原子呈“骨架”状排列,这就表明金刚石中的共价键不是以上述碳原

子的基态石墨烯量子波导结构的电子输运性质为基础的,而是由 $2s$ 和 $2p$ 轨道波函数混合组成的新的电子状态构成的,这种成键方式就是我们常说的 sp^3 杂化,也就是其内部的每个碳原子与 4 个近邻碳原子以共价键的方式结合形成 σ 键。金刚石的立方结构如图 1.2 所示,其空间晶格为面心立方点阵(FCC),晶格常数为 $a = 3.57 \text{ \AA}$,图 1.2 中的每一个碳原子都与周围的 4 个碳原子相连,其键长均为 0.15 nm ,键与键之间的夹角为

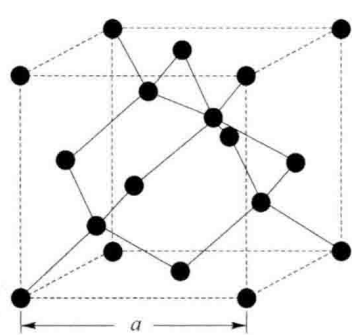


图 1.2 金刚石的立方晶格结构图

$109^{\circ}28'$,因此在三维空间形成正四面体结构。同时我们也看到在金刚石的立方结构中,碳原子形成呈椅式结构的六元环,每个碳-碳键的中心点为对称中心,使得与碳-碳键两端相连接的 6 个碳原子形成相互交错排列的结构,这种结构也是最稳定的。正是由于这种以正四面体为基本结构单元的空间网状结构,才使得金刚石具有了抗压强度高、耐磨性能好的特点,而且其晶体不易滑动和解理,所以金刚石是天然存在的最硬的物质。再考虑到其碳原子之间的共价键是化学键中键能最大的,因此想要增大碳原子之间的距离是很难的,所以对外表现为熔点较高的特性。在金刚石中,碳原子的全部价电子都参与成键,所以纯净而完整的金刚石晶体是绝缘体。含有杂质及缺陷的金刚石具有半导性质并呈现一定的颜色。金刚石还具有抗腐蚀、抗辐射等优良性能。金刚石具有高对称性和高折射率,可以磨制成灿烂夺目的宝石,是贵重的装饰品。在工业上,主要用于制造钻探用的探头和磨削工具。可以说正是这些特性使得金刚石成为一种性质卓越的功能材料,并广泛地应用到工业、科技、国防、医疗卫生等诸多领域,在促进工业发展方面发挥着举足轻重的作用^[3, 4]。

2. 石墨

石墨是一种层状的六角形晶体结构,在每层的平面内含有无限多个碳六元环,与苯的结构类似。石墨资源不仅广泛地存在于大自然,而且也可通过化学裂解某些高分子材料而制得。天然石墨一般有 3 种存在形式,分别为片状晶体态、无定形态和高结晶态。在石墨中碳原子是 sp^2 杂化的,即一个 $2s$ 电子和两个 $2p$ 电子(p_x 和 p_y)杂化形成 σ 键,且键与键之间的夹角互成 120° ,在同一平面这些 σ 键以共价键的形式组成正六边形网状结构,其碳-碳键长为 $1.42 \text{ \AA}$ 。剩余的一个未参加杂化的 p_z 轨道的电子在垂直于六角平面的方向上排列,它们之间相互叠加形成 π 键。石墨层与层之间是比较弱的 Van der Waals 相互作用力,层间距为 $d = 3.35 \text{ \AA}$,这也就是为什么石墨很易解理的原因。尽管石墨碳层之间存在的 Van der Waals

相互作用力比较弱,但这种相互作用力却导致了石墨导带和价带的交叠,使其呈现出半金属的特征。导带和价带的重叠意味着导带包含自由电子,同时价带出现了空穴,从而产生了电子-空穴对。导带和价带的载流子都有助于提高石墨的导电性。石墨晶体是由平面的层型分子堆砌而成的。由于层间的作用力较弱,在不同的外界条件下,可呈现多种式样。在完整的石墨晶体中,主要有两种堆砌方式^[5],如图 1.3(a)所示的是一种以 ABAB 三维空间有序排列,称为六方晶系石墨。图 1.3(b)则是一种以 ABCABC 三维空间有序排列,称为三方晶系石墨。在图 1.3 中,用虚线标记了一个晶胞的结构。天然石墨的最重要的用途是涂在浇铸金属用的铸模上。石墨还可以增加钢中的含碳量,制造用于熔炼钢和其他金属的黏土——石墨坩埚。所有这些用途都利用了石墨具有极高熔点这个性质。石墨是非常好的润滑剂,把石墨与凡士林或马达油混合在一起制成石墨润滑剂,它可以用来代替石油润滑石墨量子波导结构的电子输运性质剂润滑在高温下运行的机器部件。当石墨在纸上划过时,就能留下灰色条纹或痕迹,利用这一性质制造出了我们常用的铅笔。

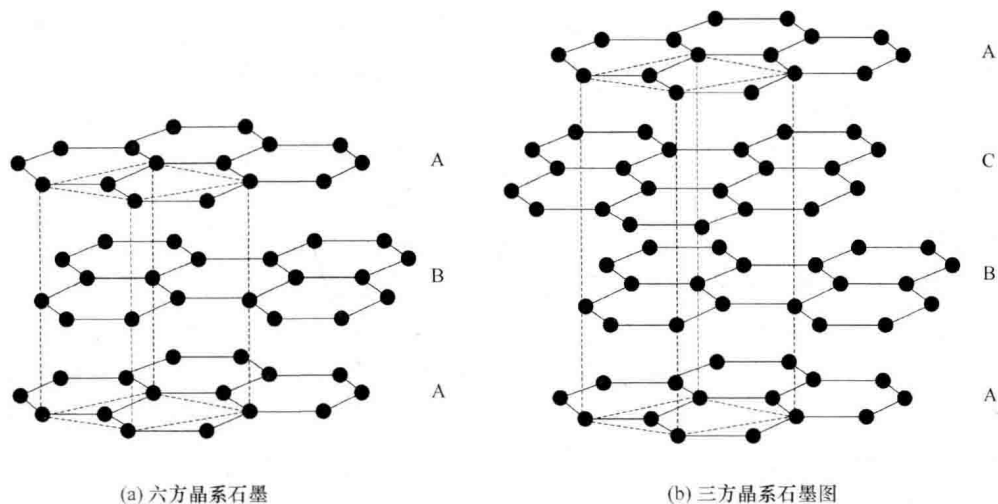
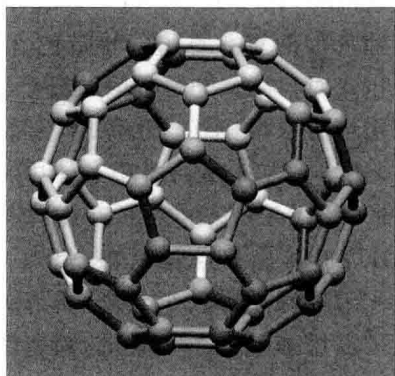


图 1.3 石墨的晶格结构

3. 无定形碳

无定形碳是由石墨层状结构的分子碎片大致平行地堆积,或由碳原子按四面体成键方式相互连接而成的短程有序结构。在日常生活和工农业生产中经常会用到无定形碳。例如煤炭、焦炭、木炭、炭黑和玻璃炭等,其主要成分都是单质碳。煤炭是天然存在的无定形碳,其中含有一些由碳、氢、氮等组成的化合物。


 图 1.4 C_{60} 的晶格结构图

4. 富勒烯

富勒烯(Fullerene)是 20 世纪 80 年代中期人们发现的一种新的碳的同素异形体,其代表产物是 C_{60} (也称足球烯)。1985 年科学家 H. W. Kroto, R. E. Smalley 和 R. F. Curl 等人在研究太空深处的碳元素时,发现有一种碳分子由 60 个碳原子组成足球状的中空球形分子^[6],如图 1.4 所示。它的对称性极高,它由 32 面体构成,其中 20 个为六边形,12 个为五边形, C_{60} 分子中所有的碳原子都是等价的^[7],碳原子经轨道杂化后在五边形上每边形成单键,在六边形上则单、双键交替出现。单、双键键长分别是 0.15 nm 和 0.14 nm, C_{60} 分子的直径为 0.71 nm^[8]。 C_{60} 球状表面的弯曲效应和五边形环的存在会引起轨道杂化的改变,也就是 π 电子不再简单地来源于 p_z 轨道的电子,而是含有一定成分的 s 态电子,即 C_{60} 分子轨道杂化处于石墨的 sp^2 杂化和金刚石的 sp^3 杂化之间。此后人们又从理论和实验上相继发现 C_{70} ^[9], C_{82} 和 C_{90} 等许多类似于 C_{60} 的分子^[10],并将具有相似结构的这一类物质统称为富勒烯。进一步的研究表明, C_{60} 分子是富勒烯中最为稳定的,纯净的 C_{60} 是绝缘体,但是用碱金属掺杂之后就成为了具有金属性的导体,适当的掺杂可以使 C_{60} 成为超导体^[11,12]。

5. 碳纳米管

碳纳米管(Carbon Nanotube)是继富勒烯之后人们发现的又一种全新的碳单质材料。1991 年日本电气公司(NEC)基础研究实验室的电镜专家 S. Iijima 博士在电弧蒸发石墨电极制备 C_{60} 的实验产物中意外地发现了一种管状的副产物^[13],通过高分辨电子显微镜分析得知,该副产物是由多层同心石墨片卷积而成的中空管。实验测得这种管中碳原子在同一圆柱面上的键长约为 0.14 nm,层间距为 0.34 nm,这与石墨的键长和层间距是相似的,在管的末端一般由 C_{60} 的半球所封闭,称之为多壁碳纳米管。从此碳的同素异形体家族又多了一位新成员。1996 年

美国科学家 A. Thess 等人在实验室利用激光蒸发 C、Ni、Co 的混合物制备出了均匀的单壁碳纳米管^[14]。碳纳米管是理想的一维材料,在纳米电子学领域可以应用它作为电子导线的器件,并被人们认为是未来最有可能取代硅基材料的理想候选者。从化学的角度来看,碳纳米管的结构与石墨的结构很相似,即管壁的碳原子以 sp^2 杂化方式形成互成 120° 角的 σ 键。剩余的未参与杂化的 p_z 轨道电子则在垂直于管壁的方向相互叠加形成 π 键。因此,对于单壁碳纳米管可以看成是单层石墨片的六角形网格结构发生一定的弯曲而卷成的中空结构。因而在研究碳纳米管的过程中,可以利用研究石墨的相关理论和方法。按管壁上的碳—碳键与管轴的几何关系可以将其分为 3 种类型,分别称石墨烯量子波导结构的电子输运性质为 Armchair 型、Zigzag 型和 Chiral 型碳纳米管^[15,16],如图 1.5 所示。同时不同直径和螺旋形状也决定了碳纳米管不同的电子结构,导致金属性和半导体型碳纳米管具有不同的化学反应活性^[17]。碳纳米管特殊的结合结构导致了它在电学、力学及光学等方面具有一些奇异的性质,被认为是继 C_{60} 之后另一种十分重要的碳的低维材料,可望在场发射平板显示器件^[18]、储氢燃料电池^[19]、高分子复合材料^[20,21] 等应用领域取得突破。

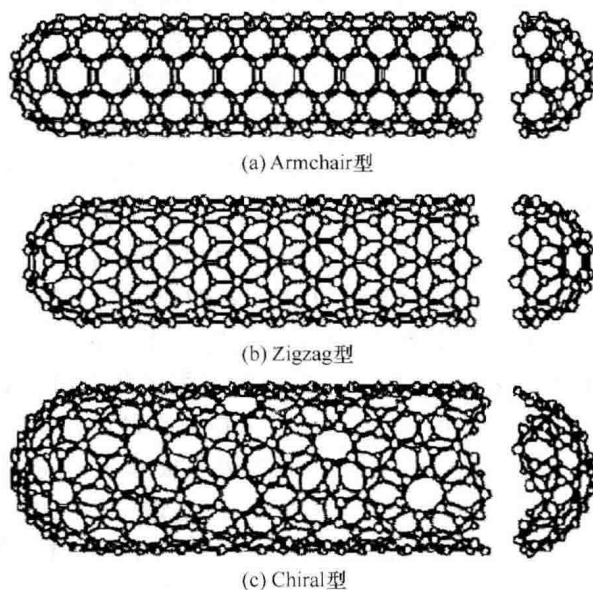


图 1.5 碳纳米管的晶格结构图

接下来再介绍一下碳的另一个同素异形体——石墨烯。需要说明的是,由于本书研究的主要载体是单层的石墨烯结构,因此将对其性质给出详细说明。

1.2 单层石墨烯

1.2.1 单层石墨烯的发现

在多种多样的碳基材料中,单层石墨烯作为二维碳结构的一种同素异形体,在辅助研究其他碳的同素异形体的电子结构方面扮演着非常重要的角色。这种碳原子排列成蜂巢状结构的单层石墨烯被认为是能够构成其他维度碳原子材料的二维构件^[22]。如图 1.6 所示,图中分别模拟了单层石墨烯可以折成零维的富勒烯,可以卷成一维的碳纳米管,还可以堆砌成三维的体石墨。尽管早在 60 年前人们就已在理论研究上对二维石墨烯的能带结构和电子动力学性质有所了解,并广泛地用于研究其他各种碳基材料^[23-25]。

关于石墨烯存在的可能性,科学界一直有争论,过去人们认为由于平面结构的热力学性质不稳定,因而二维单层石墨烯薄片是不能自由存在的^[26,27]。1966 年,Mermin 和 Wagner 提出 Mermin-Wagner 理论,指出长的波长起伏也会使长程有序的二维晶体受到破坏。曾经一度认为这种二维石墨烯仅仅是个“学术物质”^[28],一直未受到广泛关注。直到 2004 年英国曼彻斯特大学物理天文学教授 A. Geim 和其同事利用机械剥离的方法成功地剥离出只包含一层原子的单层石墨样品,科学家们将这个超薄的石墨烯称为“石墨烯结构层”^[1]。他们通过这种自上而下的方式,以三维石墨作为原材料来制备单层石墨烯,避免了所有因为小晶体的不稳定性带来的麻烦。同样的方法也适用于剥离其他二维晶体材料,如 NbSe_2 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 和 MoS_2 等^[2]。这个重要的发现表明,二维单层石墨烯薄片的结构是稳定的,化学性质上是惰性的。特别是将通过机械剥离的单层石墨烯放在特殊处理的 SiO_2 表面上后,由于特殊的光学效应,使得人们通过普通的光学显微镜就可以观测这种单原子层的材料^[29-31]。从化学的角度看,单层石墨烯中碳原子之间的共价键是一个 $2s$ 电子和两个 $2p$ 电子通过 sp^2 轨道杂化形成 σ 键,且键与键之间的夹角互成 120° ,键长为 $1.42 \text{ \AA}$,这与前面提过的石墨成键方式是一样的。单层石墨烯中剩余的一个未参加杂化的 p_z 轨道的电子在垂直于平面的方向上,近邻的 p_z 轨道电子通过共价键的作用构成 π 带。对这一特性我们将在下一节给出详细的理论说明。

1.2.2 单层石墨烯的制备

早在 1947 年,就有人预言过石墨烯的存在以及其可能具有的诸多性质,然而

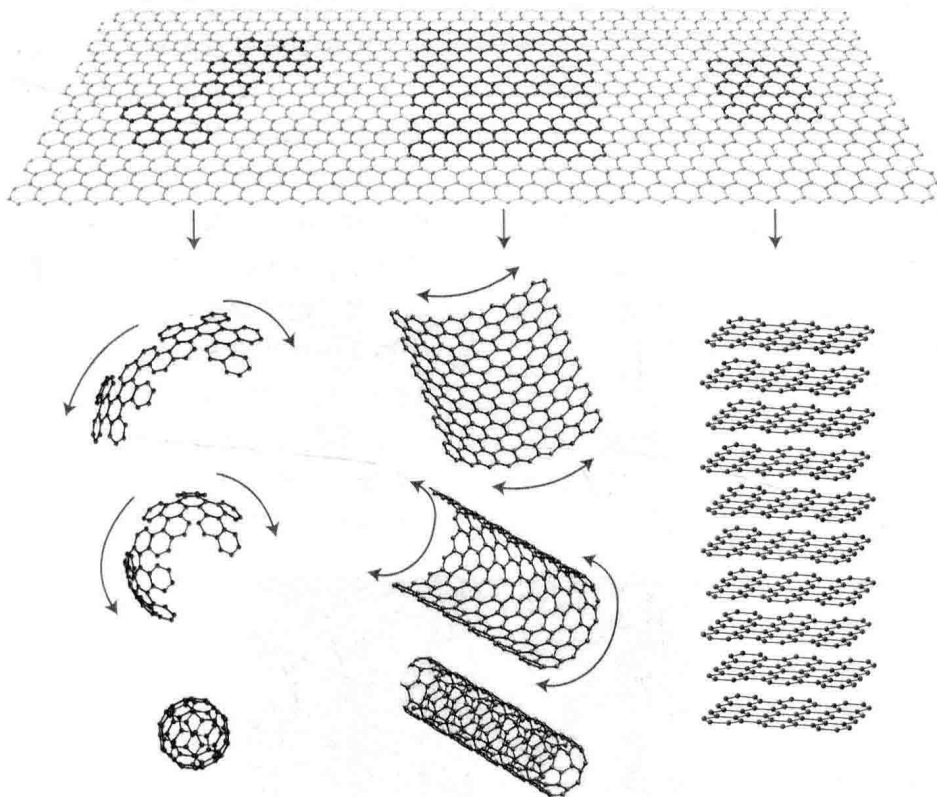


图 1.6 二维单层石墨烯、零维度的富勒烯、一维的碳纳米管和三维的石墨

尝试制备石墨烯的科学家却很少。前苏联的力学“泰斗”朗道曾断言：“在有限温度下，任何二维的晶格体系都是不稳定的”。2004年，Geim教授和Novoselov教授在实验室成功地制备出了稳定存在的石墨烯，整个科学界都为之轰动，由此各个领域都了一股关于二维材料的研究热潮。随后的研究表明，石墨烯具有许多优异的性质，这进一步激发了人们对它的强烈兴趣。因此，了解如何制备石墨烯将有助于人们对不同方法制备出的石墨烯作出合理的预期。正如，单层石墨烯的发现者A. Geim曾经指出“关于石墨烯的研究现在还处于初级阶段，但是进展得很快。虽然单层石墨烯的发现不过几年，但事实已经证明它的确是一种值得关注的材料，同时它还带来了很多新的物理学研究方向，因而受到人们广泛的关注”^[32]。与此同时，不同研究小组正在向着如何能够生产出质量好且成本低的石墨烯样品的方向而努力，接下来石墨烯量子波导结构的电子输运性质简单地概述一下用于制备石墨烯的几种常用方法。

1. 机械剥离法

机械剥离法^[1, 2]就是利用机械外力克服石墨层与层之间较弱的范德华力，经

过不断地剥离从而得到少层甚至单层石墨烯的一种方法。简单地说就是将三维石墨样品在另外一种材料的表面进行摩擦,就会在被摩擦的材料表面上留下厚度不同的石墨薄片。再用胶带将比较厚的石墨片粘掉,重复几次后留在摩擦材料表面的都是比较薄的石墨片状结构。然后在丙酮溶液中,将其中一些薄片转移到 SiO_2 衬底上,再借助光学和原子力显微镜检测技术找到那些只有一个原子厚度的薄片。由于石墨层的厚度在小于 50 nm 时,对可见光是透明的,不容易通过光学显微镜观察,此时需要借助原子力显微镜检测技术来观测石墨薄片的厚度。随着石墨片厚度的增加,会使得入射的可见光发生蓝移,因为光路径的增加使得光干涉的颜色发生移动。正是通过这种技术人们才第一次在实验室中制造出真正的二维材料。如图 1.7 所示,图中显示了通过原子力显微镜观察到的石墨薄片,图中的颜色亮度体现了石墨薄片的厚度。这种方法是目前制备单层石墨烯质量较好的方案,而且利用这种技术已经能够分离出尺寸达 $100\ \mu\text{m}$ 的石墨烯薄片晶体^[2]。然而,这种制备方法的缺点是产量低且可控性差,不适合大规模制备石墨烯。

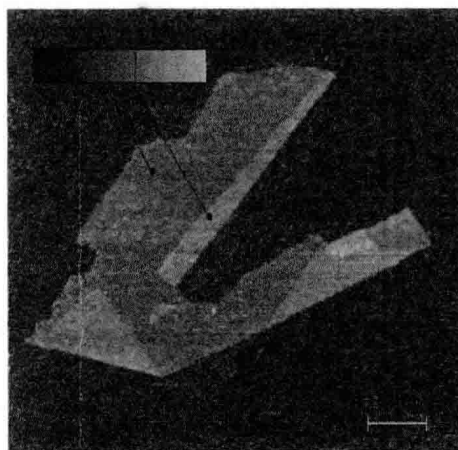


图 1.7 单层石墨烯的 AFM 图像

2. SiC 表面外延生长法

20 世纪 60 年代,研究就发现在超真空条件下,将 SiC 加热到 $2\ 150\ ^\circ\text{C}$ 其表面就会产生石墨^[33]。研究表明, SiC 表面的 Si 在高温条件下会升华,而表面剩下的少层碳原子由于能量的要求会发生重构而形成石墨烯,而内层的 Si 原子却只能从表层石墨烯的缺陷处逃逸,因而表层石墨烯的缺陷程度会影响最终得到的石墨烯^[34]。基于这种方法,人们在 SiC 上形成了两种生长石墨烯的方法,其一是在超真空中加热 SiC,当温度处于 $(1\ 100\ ^\circ\text{C} \sim 1\ 200\ ^\circ\text{C})$ 下便可在 SiC 表面外延生长出石墨烯。然而,此时碳原子的迁移速率较慢,生成的石墨烯的缺陷较大,所得的石

墨烯层数往往较厚,人们一般采用这种方法制备石墨烯进而研究缺陷。另一个方法是在高真空的高频加热炉内生长,通常须将生长温度提高到 $1\,400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上,生长出来的石墨烯无论是在 Si 面还是在 C 面,质量都远好于第一种方法生长的石墨烯。这种方法得到的样品表面非常平,缺陷少。如图 1.8 所示,在 SiC 表面外延生长方法制备的单层石墨烯的 STM 图像。

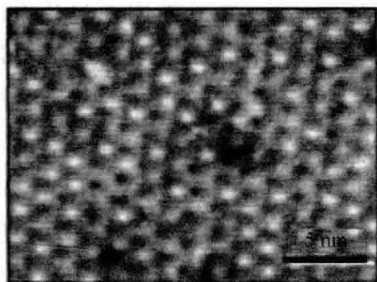


图 1.8 SiC 表面外延生长方法制备的单层石墨烯的 STM 图像

3. 印章挤压法

印章挤压法^[35]的制备过程如下:将如图 1.9(a)所示的印章压在石墨样品上面,所用的印章的凸出部分是用硅(Si)制成的,表面涂有一层 SiO_2 薄膜,并且可以同时进行定位标记。为了在切割与剥离过程中固定二维石墨,预先在印章的凸起的顶部涂上一层转移层材料,然后在室温下用 300 psi(磅/平方英寸)的压力使印章压在石墨样品上面持续 4 分钟,取下印章时将会有一部分石墨烯样品被剪切下来并附着在印章的凸出部分。然后通过光学显微镜检测附着在印章凸出部分石墨烯薄片的质量和厚度。如果符合单层石墨片的要求,将印章上单层石墨烯片再转移

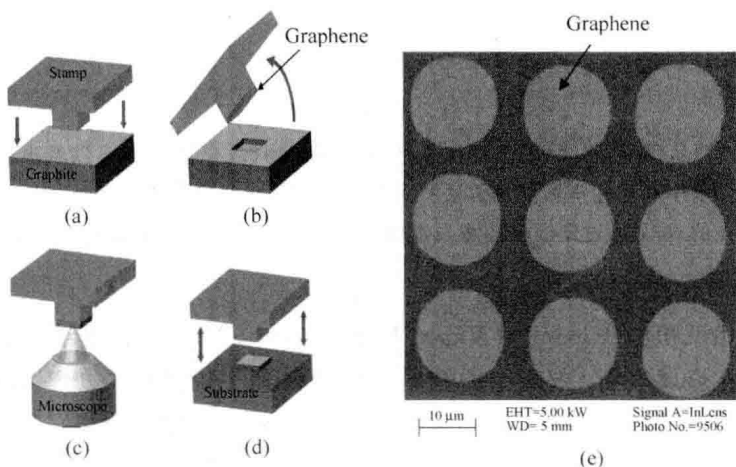


图 1.9 印章挤压的方法制备的单层石墨的 SEM 图像

到衬底上即可。上述制备过程已经体现在图 1.9 所示的(a)~(d)步骤中,在图中也展示了转移到 SiO_2/Si 衬底上的石墨烯薄片的扫描电镜(SEM)图像,这里的印章的凸出部分为圆形。这种方法可以在比较大的基片上得到几十微米大小的二维石墨烯。

4. 氧化石墨还原法

这种方法^[36,37]的制备过程:首先在溶液中通过化学氧化的方法将石墨样品氧化成亲水性的石墨氧化物,这样可以扩大原子层之间的间距,然后在水中通过超声波降解的方法将亲水性的石墨氧化物剥离成单个的石墨氧化物,这种石墨氧化物胶体在电学上是绝缘的,加入适量肼在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 回流 24 h,会产生悬浮的石墨烯片,这些石墨烯片可以沉淀在可弯曲的衬底顶部。上述过程如图 1.10 所示。氧化石墨还原法是一种能够实现大量制备石墨烯薄片的非常有效的方法,而且相对其他制备石墨烯薄片的方法所花费的成本比较低。不足之处是所制备的石墨烯大多为单层、双层和多层石墨烯的混合物。

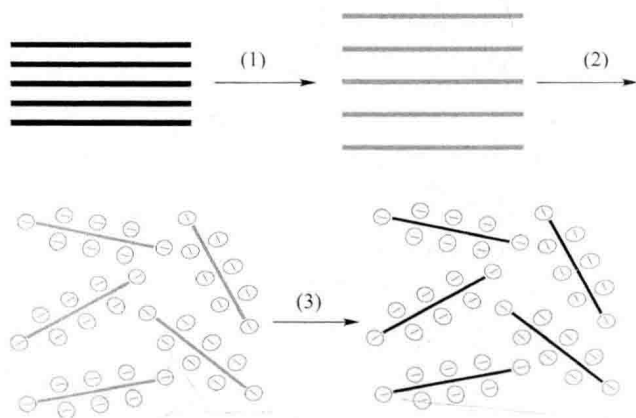


图 1.10 氧化石墨还原法

(1) 将石墨样品(深色黑线)氧化成亲水性石墨氧化物(浅色黑线),可以看出层间距加大了;(2)在水中利用超声波降解方法得到的石墨烯氧化物胶体由于静电排斥作用是能够稳定存在的;(3)通过还原反应将石墨烯氧化物胶体转换成导电的石墨烯胶体

5. 化学气相沉积法

化学气相沉积法(Chemical Vapor Deposition, CVD)是合成纳米材料的一种常用方法。在金属表面 CVD 生长石墨烯已经得到了广泛研究^[38,39],但由于影响 CVD 过程的因素较多(如催化基底的类型、碳源种类、气体流速等),其制备过程通常可以归纳为以下 4 个步骤,如图 1.11 所示^[40]:①碳源气体吸附在金属催化剂表面进而被催化分解;②分解得到的碳原子在金属表面扩散同时部分溶解到金属内