

“十三五”国家重点出版物出版规划项目
材料科学研究与工程技术图书
石墨深加工技术与石墨烯材料系列

石墨烯的性能、制备、表征及器件

GRAPHENE

PROPERTIES, PREPARATION,
CHARACTERISATION AND DEVICES

[奥] Viera Skákalová 著
[新西兰] Alan B. Kaiser

王永亮 王继华 译



“十三五”国家重点出版物出版规划项目

材料科学研究与工程技术图书

石墨深加工技术与石墨烯材料系列

石墨烯的性能、制备、表征及器件

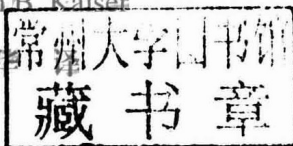
GRAPHENE

PROPERTIES, PREPARATION,
CHARACTERISATION AND DEVICES

[奥] Viera Skákalová

[新西兰] Alan B. Kaiser 著

王永亮 王继华 译



哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

内 容 简 介

本书共分3部分。第1部分介绍石墨烯的制备,分别讨论了石墨烯在碳化硅中的外延生长、石墨烯薄膜增长的化学气相沉积法、化学法制备石墨烯和电化学剥离制备石墨烯;第2部分是石墨烯的表征,分别介绍用透射电子显微镜法对石墨烯原子结构的研究、石墨烯的扫描隧道显微镜分析、石墨烯的拉曼光谱研究以及低维碳材料的光电子能谱分析;第3部分是石墨烯及石墨烯器件的电子传输性能,重点介绍石墨烯及石墨烯器件的电子传输性能,分别是石墨烯的电子传输、双层石墨烯的电子传输、吸附物对石墨烯电子传输的影响、石墨烯中的单电荷传输以及石墨烯自旋电子学和石墨烯的纳米电机学。

本书可作为生物材料、吸附材料等相关领域研究者的参考资料,也可作为上述专业的教材使用。

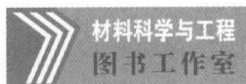
图书在版编目(CIP)数据

石墨烯的性能、制备、表征及器件/(奥)维尔拉·斯卡卡洛娃(Viera Skákalová),(新西兰)艾伦·凯撒(Alan B. Kaiser)著;王永亮,王继华译. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2019.8

ISBN 978-7-5603-7330-0

I. ①石… II. ①维… ②艾… ③王… ④王… III. ①石墨-纳米材料 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 084944 号



策划编辑 杨 桦 许雅莹 张秀华
责任编辑 范业婷 刘 瑶 庞 雪
封面设计 卞秉利
出版发行 哈尔滨工业大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006
传 真 0451-86414749
网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>
印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司
开 本 787mm×960mm 1/16 印张 23 字数 412 千字
版 次 2019 年 8 月第 1 版 2019 年 8 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-5603-7330-0
定 价 88.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

黑版贸审字 08-2019-122 号

Elsevier (Singapore) Pte Ltd.
3 Killiney Road, #08-01 Winsland House I, Singapore 239519
Tel: (65) 6349-0200; Fax: (65) 6733-1817

Graphene: Properties, Preparation, Characterisation and Devices, 1 Edition
Viera Skákalová, Alan B. Kaiser
ISBN: 9780857095084
Copyright ©2014 Woodhead Publishing Limited. All rights reserved.

This translation of Graphene: Properties, Preparation, Characterisation and Devices, 1 Edition by Viera Skákalová and Alan B. Kaiser was undertaken by Harbin Institute of Technology Press and is published by arrangement with Elsevier (Singapore) Pte Ltd.

Graphene: Properties, Preparation, Characterisation and Devices, 1 Edition by Viera Skákalová and Alan B. Kaiser 由哈尔滨工业大学出版社有限公司进行翻译, 并根据哈尔滨工业大学出版社有限公司与爱思唯尔(新加坡)私人有限公司的协议约定出版。

《石墨烯的性能、制备、表征及器件》(第1版)(王永亮 王继华 译)
ISBN: 9787560373300

Copyright ©2019 by Elsevier (Singapore) Pte Ltd.
All rights reserved. No part of this publication may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, recording, or any information storage and retrieval system, without permission in writing from Elsevier (Singapore) Pte Ltd. Details on how to seek permission, further information about the Elsevier's permissions policies and arrangements with organizations such as the Copyright Clearance Center and the Copyright Licensing Agency, can be found at our website: www.elsevier.com/permissions.

This book and the individual contributions contained in it are protected under copyright by Elsevier (Singapore) Pte Ltd. and Harbin Institute of Technology Press (other than as may be noted herein).

This edition is printed in China by Harbin Institute of Technology Press under special arrangement with Elsevier (Singapore) Pte Ltd. This edition is authorized for sale in the People's Republic of China only, excluding Hong Kong SAR, Macau SAR and Taiwan. Unauthorized export of this edition is a violation of the contract.

本书简体中文版由 Elsevier(Singapore) Pte Ltd. 授权哈尔滨工业大学出版社有限公司在中华人民共和国境内(不包括香港特别行政区、澳门特别行政区以及台湾地区)出版与发行。未经许可之出口, 视为违反著作权法, 将受民事及刑事法律之制裁。
本书封底贴有 Elsevier 防伪标签, 无标签者不得销售。

注意

本书涉及领域的知识和实践标准在不断变化。新的研究和经验拓展我们的理解, 因此须对研究方法、专业实践或医疗方法作出调整。从业者和研究人员必须始终依靠自身经验和知识来评估和使用本书中提到的所有信息、方法、化合物或本书中描述的实验。在使用这些信息或方法时, 他们应注意自身和他人的安全, 包括注意他们负有专业责任的当事人的安全。在法律允许的最大范围内, 爱思唯尔、译文的原文作者、原文编辑及原文内容提供者均不对因产品责任、疏忽或其他人身或财产伤害及/或损失承担责任, 亦不对由于使用或操作文中提到的方法、产品、说明或思想而导致的人身或财产伤害及/或损失承担责任。

译者前言

石墨烯是一种新型纳米材料,有“新材料之王”之称。随着材料科学的不断进步和发展,人们对石墨烯的关注度日益高涨。对石墨烯的制备、结构及其性能认识和了解的需求也迫在眉睫。由维尔拉·斯卡卡洛娃和艾伦·凯撒著的《石墨烯的性能、制备、表征及器件》一书为我们更好地了解石墨烯提供了方便快捷的途径,具有一定的指导和参考价值。

《石墨烯的性能、制备、表征及器件》一书共分3部分。第1部分介绍石墨烯的制备(第1~4章),分别讨论了石墨烯在碳化硅中的外延生长、石墨烯薄膜增长的化学气相沉积法、化学法制备石墨烯和电化学剥离制备石墨烯;第2部分是石墨烯的表征(第5~8章),分别介绍用透射电子显微镜法对石墨烯原子结构的研究、石墨烯的扫描隧道显微镜分析、石墨烯的拉曼光谱研究以及低维碳材料的光电子能谱分析;第3部分是石墨烯及石墨烯器件的电子传输性能(第9~14章),重点介绍石墨烯及石墨烯器件的电子传输性能,分别是石墨烯的电子传输、双层石墨烯的电子传输、吸附物对石墨烯电子传输的影响、石墨烯中的单电荷传输以及石墨烯自旋电子学和石墨烯的纳米电机学。

本书引用了大量的实验数据和参考文献,从理论和实践角度,对石墨烯的性能、制备、表征以及应用等做了详细全面的论述,并提供了很多有参考价值的实验数据处理的图表和计算公式的推导。每章都有结论,对前面的介绍和论述要点做一总结。全书条理清晰,布局严谨,具有极强的指导性和参考性。

本书的第1部分和第3部分的第9~12章由王继华翻译;第2部分和第3部分的第13章和14章由王永亮翻译。全书由王永亮和王继华统稿。

感谢哈尔滨理工大学韩志东教授对翻译工作的大力支持和帮助。

由于译者的水平有限,在翻译过程中难免有疏漏之处,敬请指正。

王永亮 王继华

2019 年 1 月

前言

2004 年,石墨烯作为一种新型材料在世界科学舞台上崭露头角,同时也引起了公众和材料界科学家们的关注。50 年前,谁会想到可以获得单层原子结构?

这个令人兴奋的发现使人联想到 1986 年高温超导体的发现。几百名科学家试图把超导的起始温度 T_c 升至室温。Alex Müller 和 Georg Bednorz 创下最快拿到诺贝尔奖的纪录,即第二年(1987)获得了诺贝尔物理学奖。尽管高 T_c 的超导体应用于各个领域,但遗憾的是, T_c 从来没达到过室温(至少目前是这样)。

Andrei Geim 和 Kostya Novoselov 用了 6 年时间研究石墨烯而获得诺贝尔物理学奖。其他团队在同一时间进行研究也达到相同目标,这个目标就是从石墨晶体中获得单层碳原子,即现在我们熟知的六边形单层碳原子。哥伦比亚大学的 Philip Kim 团队提出一个具有前瞻性的想法,他们认为将由石墨制成的原子力显微镜(AFM)的针尖紧压在某物质上面,那么石墨留下的某些痕迹可能就是单层石墨。

后来,这个方法被 Andrei Geim 和 Kostya Novoselov 成功用于分离石墨烯层,近乎达到技术的极限。实际上,用胶带贴在石墨上,再将胶带撕下,就会粘下石墨烯层。有些碳层是一个原子厚度(单层),有些碳层是双层或多层。其实我们用石墨铅笔在纸上写字时,就可以得到单层石墨烯,问题不是形成石墨烯单层,而是如何去辨别它们的存在。

用于沉积石墨烯的硅衬底上覆盖着 300 nm 的氧化层,这对石墨烯的沉积有利还是不利呢?后来我们才知道这种硅衬底是最好的。在光学显微镜下,由于二氧化硅层的上下界面对光的有利反射,硅衬底可以有明显

衬度。Andrei Geim 和 Kostya Novoselov 及其团队用此方法分辨硅衬底上石墨烯的层数。

为什么这个发现可以获得诺贝尔物理学奖？最重要的是 Andrei Geim 和 Kostya Novoselov 利用其他人的研究经验,进行了大量相关的实验,证明了石墨烯是一种令人称奇的材料。正是这些奠基性实验揭示了以前从未观察到的二维材料中的电子行为,才使他们获得了诺贝尔奖。另外,石墨烯即使在宽泛的使用温度下,仍具有优良的机械强度和电性能,这意味着石墨烯即将用于我们日常生活的很多设备之中。

关于石墨烯,理论总是先于实验。1947 年,加拿大物理学家 Philip Wallace 的论文中计算了 2D 石墨烯层中电子的电子能带结构(即层中电子的不同能态的能量)。2D 石墨烯的计算比 3D 的石墨更容易。Wallace 认为石墨烯的能带结构完全不同于普通金属或半导体,石墨烯可以被称为零态密度费米能级的金属,同样也可以被称为零带隙的半导体。

石墨烯的能带结构研究表明,可以通过场效应晶体管(FET)装置或化学、电化学方法掺杂以改变和控制其能带结构,因此石墨烯可以在电子领域实现多种应用。

我们知道,与石墨烯关系密切的其他形式的纳米碳材料在石墨烯之前就已经被发现了。结构的变化会引起材料电性能的改变,这就是为什么石墨烯家族的每个成员都有自己的特点和独特的工业应用前景。石墨烯最重要的结构变化是富勒烯(fullerenes,通过由独特的五边形碳原子环和六边形碳原子环组合而形成的微小碳球)、圆锥形的纳米角(nanohorns of conical shapes)、垂直衬底生长的纳米墙及 3D 空间的纳米泡沫。

碳纳米管备受关注,如果把石墨烯按照对边碳原子匹配方式卷曲,就形成了碳纳米管。这些中空的碳纳米管可能由直径不到一个纳米的单壁或者多壁(多壁碳纳米管)组成。跟石墨烯一样,碳纳米管也有一系列优良的特性,例如,高的强度、柔韧性、电导率和热导率,这正是纳米级电子复合材料中有待应用的性能。在这方面,碳纳米管是石墨烯最强有力的竞争对手。

本书对石墨烯、单层石墨烯及两层和少层石墨烯的主要方面都有深度探讨。在开篇章节中,介绍了制备石墨烯的最新方法。这些方法分别是通过碳化硅晶体的热分解进行石墨烯的外延生长,大面积石墨烯在结晶物质上的化学气相沉积生长,以及用化学和电化学方法从石墨上进行层剥离。每种方法都会得到不同品质、尺寸和数量的石墨烯。为了评定这些参数,需要对合成石墨烯进行表征。

第2部分介绍了表征石墨烯原子和电子结构的最强有力的测试技术。对这些独特表征技术的原理和应用也进行了论述。利用透射电子显微镜观察到石墨烯小到原子级别的悬浮结构,为研究晶粒尺寸和结构缺陷以及化学修饰提供了信息。利用扫描隧道显微镜可以看到石墨烯的原位生长或者转移至导体表面的原子分辨率图像。在隧道谱模式下,可以通过改变针尖和衬底之间的偏置电压获得微分电导率,从而得到各种环境条件下石墨烯的电子结构。通过拉曼和光电子能谱,我们会得到由于结构无序、弯曲度和厚度引起电子结构变化的详细谱图。对于这些光谱学方法的重要观点将在第2部分的最后两章介绍。

第3部分重点介绍单层和双层石墨烯的电子传输以及应用型电子器件。除了介绍独特新颖的电子传输性能外,还分析了吸附对电子传输的影响。石墨烯压缩区域的量子(单电子)传输以及电子无序对传输性能的影响,将在不同章节进行论述。最后两章介绍了石墨烯自旋电子理论和石墨烯纳米机电系统(NEMS),在这些应用领域,石墨烯被认为是具有发展潜力的材料。

目 录

第 1 部分 石墨烯的制备	1
第 1 章 碳化硅(SiC)上石墨烯的外延生长	1
1.1 引言	1
1.2 超高真空下单晶 SiC 的热分解	2
1.3 环境压力下单晶 SiC 的热分解	11
1.4 单晶 SiC 薄膜和多晶 SiC 基板的热分解	14
1.5 插层制备外延石墨烯	15
1.6 结论	17
1.7 参考文献	18
第 2 章 化学气相沉积(CVD)制备石墨烯	24
2.1 引言	24
2.2 镍衬底上的化学气相沉积	26
2.3 铜表面大尺寸石墨烯	27
2.4 单晶铜上的石墨烯生长	30
2.5 周期性堆叠的多层石墨烯	31
2.6 CVD 石墨烯的同位素标记	33
2.7 结论	36
2.8 参考文献	36
第 3 章 化学法制备石墨烯	45
3.1 引言	45
3.2 氧化石墨烯的合成	46
3.3 氧化石墨烯(GO)的还原	47
3.4 氧化石墨烯的物理化学结构	48
3.5 氧化石墨烯的电传输	53
3.6 氧化石墨烯与还原的氧化石墨烯的应用	57
3.7 结论	63
3.8 参考文献	63
第 4 章 电化学剥离制备石墨烯	75
4.1 引言	75

4.2	电化学剥离制备石墨烯相关基本概念	76
4.3	石墨烯和石墨烯基材料的应用	84
4.4	结论	85
4.5	参考文献	85
第2部分	石墨烯的表征	91
第5章	透射电子显微镜与石墨烯	91
5.1	引言	91
5.2	石墨烯结构基础	93
5.3	石墨烯的电子衍射分析	95
5.4	石墨烯及其缺陷的像差校正 TEM 和 STEM 分析	97
5.5	石墨烯电子显微分析的启示	101
5.6	结论	106
5.7	参考文献	107
第6章	石墨烯的扫描隧道显微镜分析	113
6.1	引言	113
6.2	不同惰性衬底上沉积石墨烯片的形貌、完整性和电子结构	113
6.3	SiC 和金属衬底上外延生长石墨烯的形貌、完整性及电子结构	119
6.4	点缺陷的扫描隧道显微镜 (STM) 和扫描隧道谱 (STS) 分析	131
6.5	石墨烯纳米带的 STM/STS 研究	132
6.6	结论	134
6.7	参考文献	134
第7章	石墨烯的拉曼光谱	141
7.1	引言	141
7.2	拉曼散射原理	141
7.3	石墨烯内的声子	144
7.4	石墨烯的电子结构	146
7.5	石墨烯拉曼光谱	148
7.6	结论	161
7.7	参考文献	162
第8章	低维碳材料的光电子能谱	166
8.1	引言	166

8.2	光电子发射光谱学	167
8.3	碳 sp^2 杂化体系的电子性质; C 1s 芯能级	170
8.4	化学态的识别: 键合环境	173
8.5	价带的电子结构	174
8.6	结论	174
8.7	参考文献	174
第3部分	石墨烯及石墨烯器件的电子传输性能	178
第9章	石墨烯的电子传输: 高迁移率	178
9.1	引言	178
9.2	散射强度的衡量参数	179
9.3	石墨烯制备方法	182
9.4	石墨烯的散射来源	183
9.5	增加载流子迁移率的方法	188
9.6	高迁移率石墨烯的物理现象	195
9.7	结论	196
9.8	参考文献	197
第10章	双层石墨烯的电子传输	205
10.1	引言	205
10.2	双层石墨烯的历史发展	206
10.3	双层石墨烯体系中的传输性能	211
10.4	双层石墨烯中传输性能的多体效应	221
10.5	结论	232
10.6	参考文献	233
第11章	吸附物对石墨烯电子传输的影响	241
11.1	引言	241
11.2	吸附物与石墨烯的相互作用	242
11.3	转移引发的金属和分子吸附	244
11.4	吸附对石墨烯场效应晶体管的影响	248
11.5	石墨烯中聚合物残留物的去除	253
11.6	结论	258
11.7	参考文献	260
第12章	石墨烯中的单电荷传输	266
12.1	引言	266
12.2	单电荷隧穿	267

12.3	石墨烯的电性能	269
12.4	石墨烯中的单电荷遂穿	274
12.5	石墨烯的电荷局域化	282
12.6	结论	288
12.7	参考文献	288
第 13 章	石墨烯自旋电子学	297
13.1	引言	297
13.2	理论基础及重要概念	298
13.3	纯自旋电流的试验获得及其性能	304
13.4	结论及展望	310
13.5	参考文献	311
第 14 章	石墨烯的纳米电机学	316
14.1	引言	316
14.2	石墨烯与硅	316
14.3	石墨烯的力学性能	317
14.4	石墨烯微机电系统(MEMS)制备技术	320
14.5	石墨烯纳米谐振器	322
14.6	石墨烯纳米机械传感器	329
14.7	结论及发展趋势	330
14.8	参考文献	331
索引		337

第 1 部分 石墨烯的制备

第 1 章 碳化硅(SiC)上石墨烯的外延生长

本章概述了石墨烯在各种碳化硅(SiC)衬底上的外延生长、生长机理和原子尺寸表征;重点论述了借助单晶 SiC 在超高真空和环境压力下热分解而进行的外延生长石墨烯(EG),并论述了多晶 SiC 薄膜的热分解过程和制备 EG 的插层方法。

1.1 引 言

能否实现石墨烯在电子、光电子、化学和生物传感器等方面的技术应用,取决于高品质石墨烯的大规模制备。近几年,许多深入细致的工作都致力于研究获得单层或多层石墨烯的方法,包括用胶带^[1-2]对石墨颗粒的微机械剥离,将石墨粉末^[3]进行的化学剥离,对氧化石墨烯^[4-7]进行的化学或物理还原,碳氢化合物在过渡金属衬底上^[8-17]的化学气相沉积(如铜、镍、钌、铱和铂在金属、半导体或绝缘衬底上固态碳源的热分解),以及在真空或大气压下商业购买 SiC 衬底的热分解等^[18-19]。在 SiC 上热生长的外延石墨烯(EG)膜可以与 CMOS 的毫微光刻法兼容实现图案化(pattern),由此可见未来石墨烯器件将有一个良好的发展前景^[20-21]。尤其是高品质器件,如场效应晶体管^[22]、光子探测器^[23]和化学传感器^[24]都已经开始运用 SiC 上的 EG。本章概述了石墨烯在各种碳化硅(SiC)衬底上的外延生长、生长机理和原子尺寸表征;重点论述了借助单晶 SiC 在超高真空和环境压力下热分解而进行的外延生长石墨烯(EG),并论述了多晶 SiC 薄膜的热分解过程和制备 EG 的插层方法。

1.2 超高真空下单晶 SiC 的热分解

SiC 上结晶石墨层的形成通过超高真空下高温加热来实现,这是 Van Bommel 等在 1975 年发现的^[25]。结晶石墨层就是后来人们所说的 EG,但在当时并未引起重视。在报道机械分离法首次分离出独立石墨烯的同时,Berger 和他的同事发现 SiC 上的 EG 有着与独立石墨烯几乎完全相同的性能,并且可以与 CMOS 器件制造的光刻工艺相匹配^[18],可以通过控制退火温度和时间在 SiC 上外延生长具有可控原子层的单晶石墨烯。EG 的生长有赖于 SiC 表面的极性(即硅和碳表面),但是对于不同的 SiC 晶型(如 3C、4H 和 6H)来讲,EG 生长几乎是相同的。为了解释这个生长行为,我们先对 SiC 结构进行简要说明。

SiC 包含 1 : 1 化学计量比的碳和硅。每个硅(或碳)原子通过共价键与四个最近的碳(或硅)原子以四面体配位(sp^3 杂化)。这些四面体的 Si—C 键以碳和硅交替排列的方式构成六边形双层。Si—C 双层沿着与双层面垂直的方向,可以存在多种堆垛和取向,导致 SiC 有 200 多种构型。其中有两个主要的结构:一个是立方体对称,即面心立方体(fcc);另一个是六面体对称,即密排六方体(hcp)。在这些类型中 3C—SiC, 4H—SiC 和 6H—SiC 是最重要的,数字 3(4 或 6)表示每个单元核的双层数目,C(H)表示立方体(六面体)对称。这样,3C—SiC 的双层面就是(111)晶面,4H—SiC 和 6H—SiC 双层面就是(0001)晶面。图 1.1 所示是沿着与双层面垂直的平面进行的碳化硅的三种典型多形体的堆垛顺序,具体为 3C—SiC (ABCABC…)、4H—SiC (ABACABAC…)和 6H—SiC (ABCACBABCACB…),这是与 3C—SiC 的(110)晶面及 4H—SiC 和 6H—SiC 的(1120)晶面对应的。不同的堆垛顺序,使每种类型具有独特的物理和电学性能。Si—C 双层的终端(Si 在顶端或 C 在顶端)影响了硅升华和碳偏析过程,从而导致石墨烯的形成存在明显差异。我们先关注 Si—终端或 Si—面的 6H—SiC (0001)来阐述 SiC 上石墨烯的性能,然后再讨论 SiC 中 C—终端或 C—面石墨烯的形成。

EG 的生长可以由 SiC 的热分解实现。高温下,硅原子开始从表面蒸发。偏析的碳原子在表面形成富碳的表面层,包括从界面石墨烯(Interfacial graphene, IG)层,到单层 EG、双层 EG 和少层 EG,该生长包括一系列的表面重构过程。下面以 6H—SiC (0001)的 EG 生长为例,描述基板退火温度与表面重构的关系,所采用的表征手段为原位低能电子衍射(LEED,如

图 1.2(a) ~ 图 1.2(d) 所示) 和扫描隧道显微镜 (STM, 如图 1.2(e) ~ 图 1.2(h) 所示)^[26]。在大约 850 °C 超高真空硅流量下, 6H-SiC(0001) 退火富硅的 3×3 超结构在 SiC 基板上形成硅吸附层和硅四聚体 (tetramers) (图 1.2(a) 和图 1.2(e))。

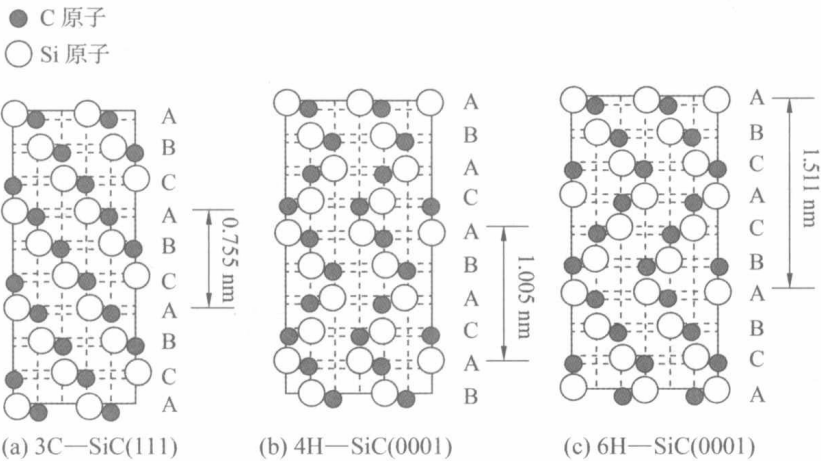


图 1.1 碳化硅的三种典型多晶体的堆垛顺序

因此表面硅层的覆盖面为 $\frac{4}{9}$ ML, ML 是指单层^[27-28]。在 950 °C 且没有硅流量的情况下, 对基板进一步退火, 会引起更多硅原子蒸发, 导致富硅程度降低的重构 (图 1.2(b) 和图 1.2(f)), 即硅原子存在于 Si-终端晶体的四面体或 T_4 位置 (硅覆盖 $\frac{1}{3}$ ML), 这就是 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ $R30^\circ$ 重构^[29-30]。将基板加热至 1 100 °C, 使硅原子从 SiC 蒸发, 伴随着表面碳原子的聚集形成周期约为 1.8 nm 的蜂窝超结构, 如图 1.2(c) 和图 1.2(g) 所示, 这就是 $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ $R30^\circ$ 重构, 也简称石墨烯缓冲层或 IG^[31-32]。为了统一, 今后我们把这个简称为 IG。将 6H-SiC 样品在 1 200 ~ 1 400 °C 进行退火, 会在 IG 上面形成单晶 EG 层, 厚度范围从单层到数层。SiC 上单层 EG 的 LEED 和 STM 图像分别如图 1.2(d) 和图 1.2(h) 所示。

SiC 上的 EG 形成可以由 C 1s 轨道的 X 射线光电子能谱 (XPS) 清楚地看到。基于同步加速器的 SiC 的高分辨率 C 1s XPS 光谱与退火温度的函数关系如图 1.3 所示。为了提高表面灵敏度, 采用 350 eV 光子能量和 40° 的发射角。在富硅的 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ $R30^\circ$ 重构表面, C 1s 光谱只出现了低于费米能量 (E_F) 在 282.9 eV 体相 SiC 的相关峰。在被 IG 部分覆盖的表面,

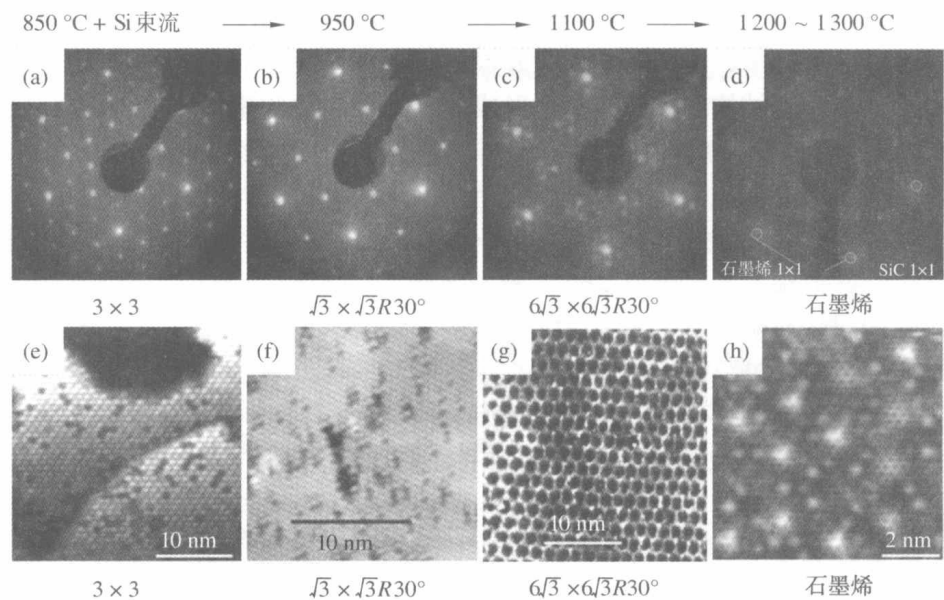


图 1.2 退火引起的 6H-SiC(0001) 表面重构, LEED 图((a) ~ (d)) 和对应的 STM 图像((e) ~ (h))^[26]

285.1 eV 出现 IG 相关峰。IG 全覆盖表面的 C 1s 光谱以 285.1 eV 处的峰为主导, 肩峰在 283.9 eV。光谱中与石墨烯相关的 284.4 eV 的 C 1s 峰, 可以在高于 1 100 °C 退火的样品中得到, 说明表面石墨化。C 1s 光谱中该峰可以表明全覆盖 EG 的表面。

SiC 中 EG 的形成可由拉曼光谱进行分析。6H-SiC(0001) 中单层和双层 EG、机械剥离单层石墨烯(MCG)、石墨以及 6H-SiC(0001) 基板的典型拉曼光谱如图 1.4 所示^[33]。在单层或双层 EG 中, 出现了类似于 SiC 基板的与 SiC 相关的峰, 出现在约 1 520 cm⁻¹ 和约 1 730 cm⁻¹ 处。其他三个与 EG 有关的峰也可以观察到: 缺陷引发的 D 带在 1 368 cm⁻¹ 处, 面内振动 G 带在 1 597 cm⁻¹ 处, 双声子 2D 带在 2 725 cm⁻¹ 处。图 1.4 中插图清楚地表明双层 EG 的 2D 带比单层 EG 的 2D 带更宽(95 cm⁻¹ 相比于 60 cm⁻¹), 并发生在更高频率(2 736 cm⁻¹ 相比于 2 715 cm⁻¹), 图中用曲线表示趋势。由于 SiC(*a* = 0.307 nm) 和石墨烯(*a* = 0.246 nm) 之间大的晶格失配而引起晶界压力, 导致单层 EG 的 G 带(1 597 cm⁻¹) 和 2D 带(2 715 cm⁻¹) 与单层 MCG(1 580 cm⁻¹ 的 G 带和 2 673 cm⁻¹ 的 2D 带) 相比有明显蓝移。

IG 层是富碳的, 被认为具有与石墨烯相似的原子结构, 但 IG 层没有与石墨烯相同的电子性能。作为对比, 通过角分辨光电子能谱(ARPES) 给