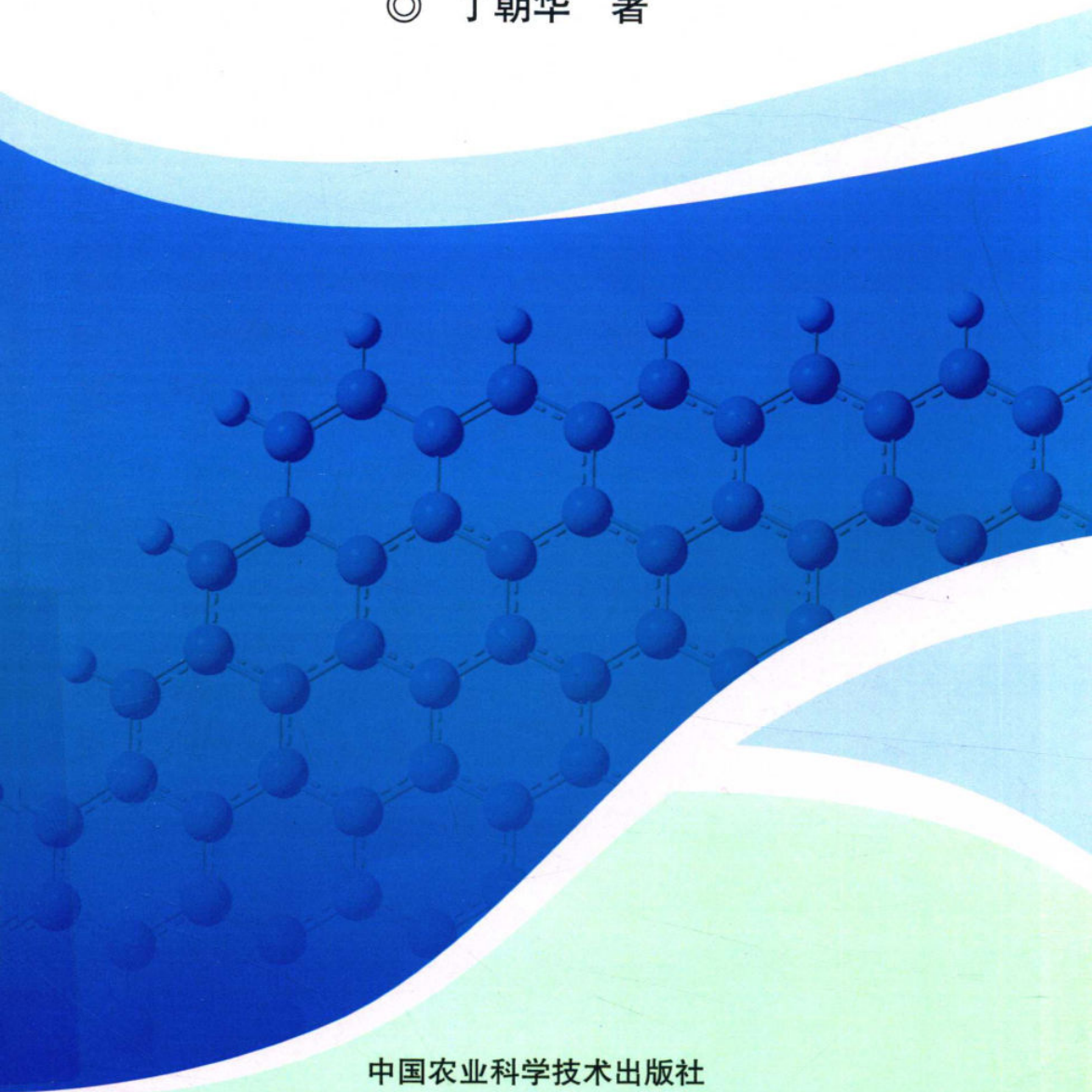


# 石墨烯中的极化子效应

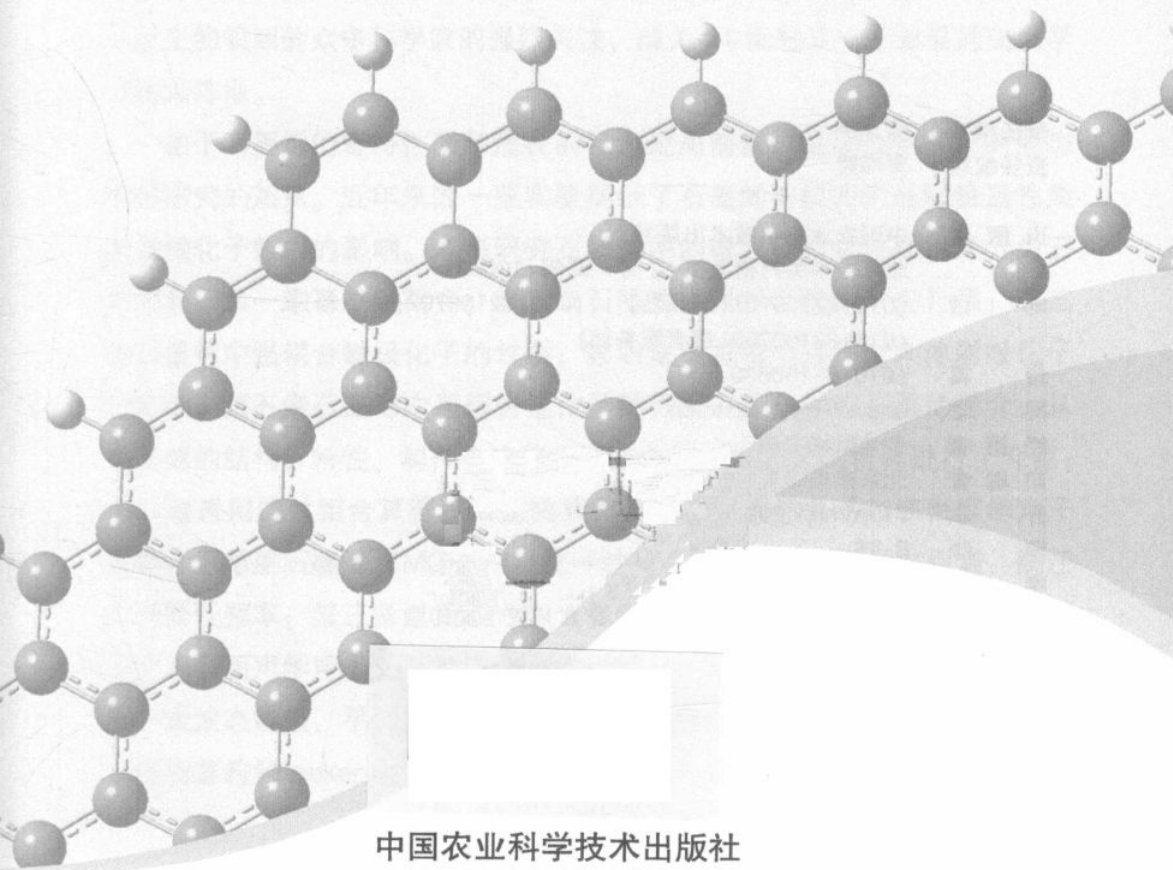
© 丁朝华 著



中国农业科学技术出版社

# 石墨烯中的极化子效应

◎ 丁朝华 著



中国农业科学技术出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

石墨烯中的极化子效应 / 丁朝华著. —北京: 中国农业科学技术出版社,

2018. 8

ISBN 978-7-5116-3821-2

I. ①石… II. ①丁… III. ①石墨-纳米材料-磁极化子-研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 181820 号

责任编辑 徐定娜

责任校对 贾海霞

出版者 中国农业科学技术出版社

北京市中关村南大街 12 号 邮编: 100081

电 话 (010)82109707(编辑室) (010)82109702(发行部)

(010)82109709(读者服务部)

传 真 (010)82106626

网 址 <http://www.castp.cn>

经 销 者 各地新华书店

印 刷 者 北京建宏印刷有限公司

开 本 710mm×1 000mm 1/16

印 张 8.75

字 数 143 千字

版 次 2018 年 8 月第 1 版 2018 年 8 月第 1 次印刷

定 价 48.00 元

◀ 版权所有 · 翻印必究 ▶

# 前 言

石墨烯 (Graphene) 是一种新型材料, 它是由碳原子以  $sp^2$  杂化形式构筑的六角型呈蜂巢结构的二维晶体。可以看成是单层的石墨结构, 层厚约为  $0.335\text{nm}$ , 是目前所发现的最薄的二维材料。石墨烯自发现以来, 在研究探索中展现了众多独特的性能, 在光学、电学、力学和热学方面拥有很多优异的特性, 堪称超级材料。该领域的研究吸引了物理、化学、材料以及生物领域的众多科学家的强烈关注, 成为 21 世纪又一个重要的交叉学科前沿阵地。

由于石墨烯的奇特性质和潜在的巨大应用前景, 使其也迅速成凝聚态物理研究的热点。近年来的一些实验揭示了石墨烯材料的光电和输运性质会受极化子效应的影响。本书研究石墨烯中的极化子效应问题, 共分为五章内容, 第一章石墨烯简介; 第二章石墨烯中强耦合极化子的性质; 第三章石墨烯中强耦合磁极化子的性质; 第四章石墨烯中强耦合束缚磁极化子的性质; 第五章石墨烯中弱耦合极化子的性质。第一章为石墨烯简介, 从石墨烯的结构、特性、制备方法和应用四个方面对石墨烯材料进行了介绍; 第二章采用线性组合算符和么正变换方法研究了考虑电子与表面声学声子强耦合下单层石墨烯 (MG) 中极化子的基态能量、第一激发态能量、跃迁能和跃迁频率; 第三章运用线性组合算符和 pekar 变分法研究讨论了考虑电子与表面声学声子强耦合下单层石墨烯 (MG) 中磁极化子的基态能量、第一激发态能量、平均声子数的性质以及能隙的温度效应; 第四章运用线性组合算符和 pekar 变分法研究讨论了考虑电子与表面声学声子强耦合情

况下，体系在受到库伦相互作用情况下单层石墨烯中的束缚磁极化子的一些性质，理论推导出了基态能量随磁场强度、截止波数、单层石墨烯与衬底间距离以及库伦束缚参数的变化关系；第五章应用 LLP 么正变换和 pekar 变分法计算考虑电子与表面光学声子弱耦合下单层石墨烯中极化子、磁极化子和束缚磁极化子的基态能量、第一激发态能量、跃迁能和跃迁频率等性质。

本书内容是丁朝华主持的国家自然科学基金项目“石墨烯和拓扑绝缘体中极化子态的基本性质研究”（项目编号：11464033）的部分研究内容，得到了该基金项目的资助。全书五章内容由丁朝华独著，肖景林教授参与并做指导，感谢研究生赵颖和贾彩红提供的帮助。

由于作者水平有限，书中难免有疏漏之处，请读者不吝指教。

# 目 录

第一章 石墨烯简介 .....	(1)
第一节 引    言 .....	(3)
第二节 石墨烯的结构 .....	(5)
第三节 石墨烯的制备方法 .....	(7)
第四节 石墨烯的特性 .....	(9)
第五节 石墨烯的应用 .....	(11)
第二章 石墨烯中强耦合极化子的性质 .....	(15)
第一节 引    言 .....	(17)
第二节 石墨烯中强耦合极化子的性质 .....	(20)
第三章 石墨烯中强耦合磁极化子的性质 .....	(31)
第一节 石墨烯中强耦合磁极化子基态能量和第一激发态能量 .....	(33)
第二节 石墨烯中强耦合磁极化子的平均声子数 .....	(41)
第三节 温度对石墨烯中强耦合磁极化子能隙性质的影响 .....	(47)

第四章 石墨烯中强耦合束缚磁极化子的性质 .....	(57)
第一节 石墨烯中强耦合束缚磁极化子基态和第一激发态能量 .....	(59)
第二节 石墨烯中强耦合束缚磁极化子的平均声子数 .....	(70)
第三节 温度对石墨烯强耦合束缚磁极化子性质的影响 .....	(76)
第四节 磁场对石墨烯中强耦合束缚磁极化子能隙的影响 .....	(83)
第五章 石墨烯中弱耦合极化子的性质 .....	(91)
第一节 石墨烯中弱耦合极化子的基态和第一激发态能量 .....	(94)
第二节 磁场对石墨烯中弱耦合磁极化子的性质的影响 .....	(104)
第三节 衬底对石墨烯中弱耦合束缚磁极化子性质的影响 .....	(115)
参考文献 .....	(127)

## 第一章 石墨烯简介





## 第一节 引言

石墨烯,英文名 Graphene,是碳元素的一种单质形态。碳是自然界里最重要的元素之一,有着独特的性质,是生命的基础。纯碳能以截然不同的形式存在,可以是坚硬的钻石,也可以是柔软的石墨。石墨烯是碳的另一张奇妙脸孔,具有由单层碳原子紧密堆积成二维蜂窝状晶格结构。它像一张单层的网,每一个网格都是一个完美的六边形,每一个绳结是一个碳原子。这张网只有一个原子那么厚,可以说没有高度、只有长宽,是二维结构的碳。是人类目前所发现的最薄材料,其厚度只有 0.335nm,由于它包含烯类物质的基本特征——碳原子之间的双键,所以称为石墨烯。石墨烯的发现充实了碳材料家族,形成了从零维的富勒烯、一维的碳纳米管、二维的石墨烯到三维的金刚石和石墨的完整体系,打破了二维晶体在常温下不能稳定存在的传统物理学观点,掀起了国内外专家和学者对于碳材料研究的热潮。2004年,英国曼彻斯特大学的 Geim 和 Novoselov 等利用胶带剥离高定向石墨的方法首次获得了独立存在的二维石墨烯晶体而获得了 2010 年度的诺贝尔物理学奖。有学者大胆预测 20 世纪是“硅的世纪”,21 世纪将是“碳的世纪”。一方面是由于炭材料展现出的诱人应用前景,同时也是全球范围内的碳物质循环发展大势所趋。

在单层石墨烯(MG)成功实现之后,陆续出现了其他的二维层状材料。此后,这些二维的层状材料的制备和在实际中的应用成为了凝聚态物理领域的研究热点。在石墨烯首次制出后,国内外的专家和学者们对石墨烯的结构和性能开始系统进行深入探讨。研究发现在倒格矢的狄拉克点处,单层石墨烯(MG)的能带结构呈线性关系。学者研究还发现由范德瓦尔斯力结合的体材料可以实现少层结构,而且经过进一步研究发现,在一般情况下少层与多层材料会表现出明显的性质的差异性,少层会出现一些相应的体材料所没有的某些特殊优异的性质。例如石墨烯,当石墨烯的层数小于等于 10 层时,此时的石墨烯会出现体材料没有的性质,例如:很强的硬度、具有局域超强的导电性和电导率、拥有优异的热传导性、较大的电子迁移率比、同时在一定的温度区间中受到温度的影响很小和反常的量子霍尔效应等。随着对石墨烯更多独特的性质

的发现，石墨烯将在各个领域得到及其广泛的应用。近年来随着晶体板的不断缩小，传统硅基电子设备很难遵守摩尔定律，一些二维层状材料的特殊性质对微电子电路是非常重要的。由于单层石墨烯（MG）的电子在唯一的一个平面内进行运动，在其他方位的平面的运动受到限制。同时利用载流子输运实验测试，结果表发现石墨烯拥有很高的电子迁移率比，一般在  $25^{\circ}\text{C}$  左右可以达到  $1\ 000\text{cm}^2/(\text{v}\cdot\text{s})$ 。利用石墨烯材料的这种特性可以制作出具有较高截止频率射频（RF）器件，此类电子器件使高功率射频设备在工作中会生成大量的热。IBM 沃森研究中心的研究人员报道了石墨烯的截止频率范围扩展到  $100\text{GHz}$ ，场效应晶体管（FET）也已经成功地使用石墨烯材料制成，这是目前最快的射频（RF）晶体管。

专家在研究过程中发现石墨烯虽然有一些独特的性质，但它没有直接带隙，这在一些电子器件的应用上受到了限制。在实验和理论上都验证了当匀强磁场垂直作用于单层石墨烯（MG）时，石墨烯会出现能隙（EG），在一定的磁场作用下，能隙（EG）会随着磁场的增加而不断的增大。最新论文报道：石墨烯在一定的温度和磁场的作用下，会转变为拓扑绝缘体，这对实现量子计算机提供了一定的理论依据。任何电子器件在工作中都会积累热量，这个产生的热量主要由于器件的自发热效应，热量的积累会导致电子器件的一些性能发生一定的变化，想要对器件性能变化的现象进行较为具体的解释，明白其中的物理机制，对制作电子器件的材料的温度效应的研究是十分必要的。Chen 等对在 h-BN 衬底上的石墨烯的能隙进行了研究，发现在  $T=440\text{K}$  时石墨烯会被衬底诱导产生  $38\text{meV}$  的能隙，此时的能隙值不被磁场所调控。当石墨烯的温度发生变化时，有学者利用拉曼光谱这种对样品无损耗的表征手段对石墨烯的 G 峰位置进行测试，因为石墨烯的光谱中的 G 峰对温度变化响应灵敏，而且单层石墨烯（MG）的对于温度的响应更为灵敏。由于石墨烯独特性，在理论和实验方面已有大量的研究者对其进行研究，并不断探索它新的性质，对于石墨烯的衍生物也进行了研究，但这些研究大部分都着重于单层石墨烯电子输运方面的一些性质。在 2012 年，高鸿钧等首次将硅材料成功的插入石墨烯和基底的之间，实现了石墨烯在电子器件应用与硅技术相结合。同时他们对扫描探针显微镜，用于表征石墨烯的晶界输运的性质进行了改造，利用改造后的方法对石墨

烯的晶界和褶皱处测量了载流子迁移率，此方法可以更有效的对低维结构的晶界、本征和褶皱电输运特性进行研究。石墨烯本身无直接带隙的性质决定了石墨烯制电子设备的局限性，但磁场和衬底对石墨烯的作用，出现的极化子效应对石墨烯的电输运性质影响显著。在石墨烯制作的许多方法中，都需要借助不同的衬底，研究发现衬底的存在对石墨烯的性质会有明显的影响。采用拉曼光谱对石墨烯的衬底依赖性进行表征，结果显示石墨烯对衬底有很强的依赖性，而单层石墨烯（MG）与衬底的相互作用响应是最为灵敏的，Li 等采用 LLP 变换方法分析了在磁场的作用下形变势型极化子的性质，得出了这种极化子态导致的朗道零能级分裂，得出极化子效应导致了石墨烯  $n=0$  能级的分裂，其计算结论与实验结果是一致的。Wang 等采用二次 LLP 变换研究在匀强磁场垂直作用于极性衬底上的单层石墨烯（MG）上时，衬底的光学声子会与单层石墨烯（MG）的电子发生弱耦合，学者对单层石墨烯（MG）弱耦合极化子性质进行深入的分析。研究发现结果表明，极性衬底可以诱导单层石墨烯（MG）产生能隙（EG），并且理论预测的值与相关文献的实验结果是同一个数量级。同时衬底存在可以直接诱导能隙（EG），不需要再利用磁场打开单层石墨烯（MG）的能隙（EG）。石墨烯在电子器件中被广泛利用，但在实际的应用中，器件会不断积累热量，有学者对石墨烯器件在使用过程中温度分部进行了测试，并与其性能的变化进行对比。由于石墨烯在一定的温度下，一定的磁场对石墨烯作用会出现石墨烯变为拓扑绝缘体的情况。石墨烯这种特性的出现，为其设备的制作提供了更多的可能。

## 第二节 石墨烯的结构

石墨烯（graphene）是一种单原子层的碳二维纳米材料，由碳原子六元环紧密构成的单原子厚度的二维晶体，具有重复周期的蜂窝状点阵结构，它翘曲后可以成为零维的富勒烯，卷曲后成为一维的碳纳米管，多层堆积后成为三维的石墨，如图 1-1 所示，因此，石墨烯被看作是构成其他石墨材料的基本单元。如果在六元环形成的石墨烯品格中存在五元环的晶格，就会使石墨烯片层翘曲，当有 12 个以上的五元环晶格存在时就会形成零维的富勒烯：碳纳米管

可以看作是石墨烯沿一定角度卷曲形成的圆筒状一维材料；石墨烯片层相互作用、连接叠加，便形成三维的体相石墨。

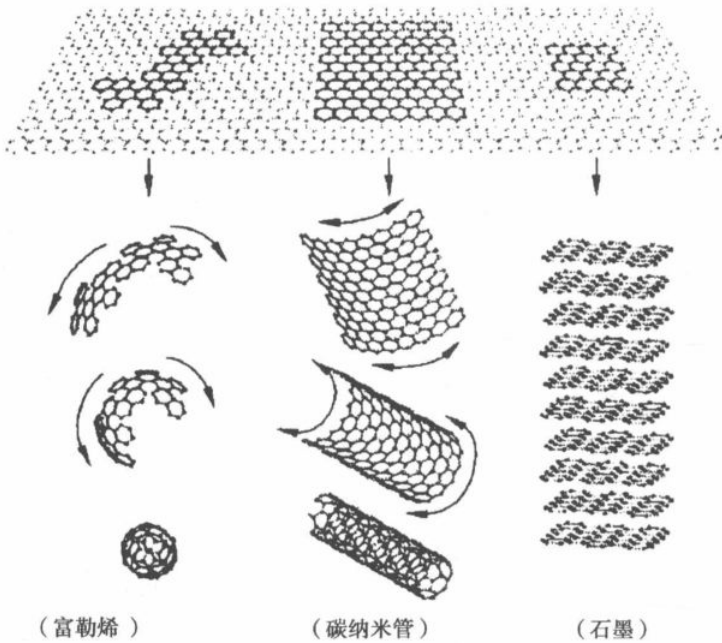


图 1-1 石墨烯是碳元素其他形式的基本构成单元

石墨烯虽呈二维结构，但是 Graphene 层并不是完全平整的，它具有物质微观状态下固有的粗糙性，表面会出现起伏如波浪一般（见图 1-2），在一个两层体系中，这种起伏不是很明显，在多层体系中会完全消失。可能正是这些三维褶皱巧妙地促使二维晶体结构稳定存在。

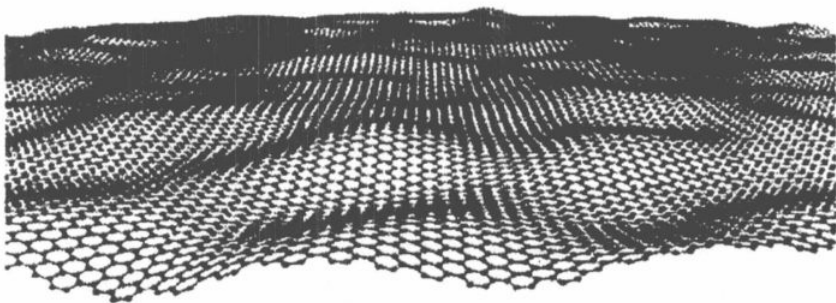


图 1-2 石墨烯示意图

石墨烯的出现，使碳的晶体结构形成了包括富勒烯、碳纳米管、石墨烯、金刚石和石墨在内的完整体系，最终建立了从零维到三维的碳范式（零维富勒烯、一维碳纳米管、二维石墨烯、三维石墨或金刚石），如图 1-3 所示。

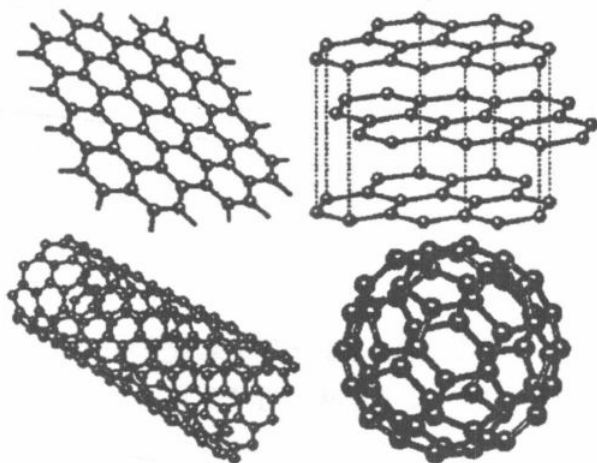


图 1-3 石墨烯、石墨、碳纳米管和 C60 构型示意图

### 第三节 石墨烯的制备方法

石墨烯的制备大体可分为物理方法和化学方法两种。物理方法是从具有高晶格完备性的石墨或类似的材料来获得，获得石墨烯尺度都在 80nm 以上。而化学方法是通过小分子的合成或溶液分离的方法制备的，得到石墨烯的尺寸在 10nm 以下。石墨烯最初是通过机械剥离法从高定向热解石墨（HOPG）上分离出来的。该方法的产量小，仅适用于小范围的基础研究。实际应用需要大批量生产，如何制作大面积、较高质量的石墨烯仍然是一个挑战。目前常用的制备方法主要有以下几种。

#### 一、机械剥离法

以 1mm 厚的高取向高温热解石墨为原料，在石墨片上用干法氧等离子体刻蚀出一个 5 $\mu$ m 深的平台结构（方形，尺寸为 20 $\mu$ m $\sim$ 2mm），在平台的表面

涂上一层  $2\mu\text{m}$  厚的新鲜光刻胶，焙固后，平台面附着在光刻胶层上，从石墨片上剥离下来。用透明光刻胶可重复地从石墨平台上剥离出石墨薄片，再将留在光刻胶里的石墨薄片在丙酮中释放出来，将硅片浸泡其中，提出，再用一定量的水和丙酮洗涤。这样，一些石墨薄片就附着在硅片上。将硅片置于丙酮中，超声除去较厚的石墨薄片，而薄的石墨薄片 ( $d < 10\text{nm}$ ) 就被牢固地保留在  $\text{SiO}_2$  表面上。

微机械剥离法是最初用于制备石墨烯的物理方法。这种方法的缺点是：费时费力，难以精确控制，重复性较差，难以大规模制备。

### 二、外延生长法

外延生长法制备石墨烯的原料主要采用的是碳化硅晶体，其具体原理是在超高真空和超高温的条件下将碳化硅中的硅原子蒸发除去，剩下的碳原子就会在基底表面发生重排并生成石墨烯。近年来随着外延生长法的发展，已经可以通过控制反应的具体参数来调控石墨烯的层数，其反应的条件也变得更加温和，比如可以在室温下进行外延生长反应等。但是其缺点还是在于成本相对较高，高真空的反应条件比较苛刻，石墨烯产物比较难以转移等等。

### 三、化学氧化还原法

通过氧化剂和强酸对天然石墨或者其他碳源进行氧化插层和切割，在引入含氧官能团的同时也将石墨片层剥离开来，得到氧化石墨稀；然后进一步将氧化石墨稀超声分散到水溶液或者有机溶剂中，再利用还原剂的作用来除去氧化石墨稀表面的含氧官能团，最终得到石墨烯。

化学氧化还原法具有很多的优点：首先它除了可以利用便宜的天然石墨作为碳源外，还可以使用一些具有特殊结构的碳源来得到具有特定结构和性能的石墨烯；其次，化学氧化还原法的反应条件相对比较温和，装置和设备比较简单，原料和试剂的成本较低。但是该方法也有一定的缺点，因为在整个氧化还原的制备过程中，原料天然石墨的片层先被“氧化破坏”引入含氧官能团，再被“还原修复”除去这些含氧官能团，恢复其大  $\text{II}$  结构。但是在“还原修复”这一过程中，一方面其还原的效果受还原条件的限制，一般的还原条件并不能

实现其结构的完全修复，这就导致大多数情况下还原后的石墨烯中仍然会有少量含氧官能团存在；另一方面石墨烯的片层上的含氧官能团在还原作用下脱去时可能会带走一部分碳原子，从而会在石墨烯片层上留下很多空洞型的缺陷，使其不能恢复完美的芳香结构。这两方面都会极大的影响石墨烯的导电性和机械强度等性能。

#### 四、化学气相沉积法

化学气相沉积是工业上广泛应用的一种大规模制备半导体薄膜材料的方法，也是目前制备大面积石墨烯的一条有效途径。

化学气相沉积是反应物质在相当高的温度、气态条件下发生化学反应，生成的固态物质沉积在加热的固态基体表面，进而制得固体材料的工艺技术。Dato 等报道了一种新型等离子体增强化学气相沉积法，乙醇液滴作为碳源，利用 Ar 等离子体合成石墨烯，极大地缩短了反应时间。

### 第四节 石墨烯的特性

石墨烯具有优异的电学、热学和力学性能。由于其独特的二维结构和优异的晶体学质量，石墨烯具有丰富而新奇的物理现象。

#### 一、特殊的结构稳定性

石墨烯结构非常稳定，迄今为止，研究者仍未发现石墨烯中有碳原子缺失的情况。石墨烯中各碳原子之间的连接非常柔韧，当施加外部机械力时，碳原子面就弯曲变形，从而使碳原子不必重新排列来适应外力，就能保持结构稳定。

石墨烯的发现，首先让凝聚态物理学家们惊喜不已。在发现石墨烯以前，大多数物理学家认为，热力学涨落不允许任何二维晶体在有限温度下存在，所以，它的发现立即震撼了凝聚态物理界。虽然理论和实验都认为完美的二维结构无法在非绝对零度稳定存在，但是，现在单层石墨烯已被剥离出来了。石墨烯结构稳定，可能归结于石墨烯在纳米级别上的微观扭曲。石墨烯在原子尺度

上结构非常特殊，必须用相对论量子物理学才能描绘。

### 二、优异的导电性

石墨烯稳定的晶格结构使碳原子具有优异的导电性。石墨烯中的电子在轨道中移动时，不会因晶格缺陷或引入外来原子而发生散射。由于原子间作用力十分强，在常温下，即使周围碳原子发生挤撞，石墨烯中电子受到的干扰也非常小。石墨烯最大的特性是其中电子的运动速度达到了光速的  $1/300$ ，远远超过了电子在一般导体中的运动速度。这使得石墨烯中的电子（或更准确地，应称为“载荷子”）性质和相对论性的中微子非常相似。石墨烯可以吸收大约 2.3% 的可见光，而这正是石墨烯中载荷子相对论性的体现。

### 三、机械特性

石墨烯是人类已知强度最高的物质，比钻石还坚硬，强度比世界上最好的钢铁还要高上 100 倍。哥伦比亚大学的物理学家对石墨烯的机械特性进行了全面的研究。在试验过程中，他们选取了一些之间粒径为  $10\sim 2\mu\text{m}$  的石墨烯微粒作为研究对象。研究人员先是将这些石墨烯样品放在了一个表面被钻有小孔的晶体薄板上，这些孔的直径在  $1\sim 1.5\mu\text{m}$ 。之后，他们用金刚石制成的探针对这些放置在小孔上的石墨烯施加压力，以测试它们的承受能力。结果发现，在石墨烯样品微粒开始碎裂前，它们每 100nm 距离上可承受的最大压力居然达到了大约  $2.9\mu\text{N}$ 。这一结果相当于要施加 55N 的压力才能使 1m 长的石墨烯断裂。换句话说，如果用石墨烯制成包装袋，那么它将能承受大约两吨重的物品。

### 四、电子的相互作用

石墨烯的晶体结构的完整性，保证了电子能在石墨烯平面上畅通无阻的迁移，其迁移速率为传统半导体硅材料的数十至上百倍。这一优势使得石墨烯很有可能取代硅成为下一代超高频率晶体管的基础材料，可广泛应用于高性能集成电路和新型纳米电子器件中。目前，科学家们已经研制出了石墨烯晶体管的原型，并且乐观地预计不久就会出现全由石墨烯构成的全碳电路，并能广泛应用于人们的日常生活中。