

Graphene 的制备与结构特性*

杨蓉 高敏 潘毅 郭海明 时东霞 高鸿钧[†]

(中国科学院物理研究所 纳米物理与器件实验室 北京 100190)

摘要 Graphene 是一种严格的二维晶体材料,因其具有独特的结构和性能,已迅速成为国际新材料领域的研究前沿和热点.文章详细介绍了近几年发展起来的 Graphene 的化学制备方法,如 SiC 高温热解外延法、过渡金属催化外延法、化学修饰分散/还原法等,并对各种方法的特点、研究现状及应用前景进行了评述.

关键词 Graphene,能隙调控,制备方法,结构特性

Preparation and structural properties of Graphene

YANG Rong GAO Min PAN Yi GUO Hai-Ming SHI Dong-Xia GAO Hong-Jun[†]

(Nanoscale Physics & Devices Laboratory, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract Graphene, as an ideal realization of two-dimensional crystals, has a promising future due to its unique electronic and physical properties. Many methods have been exploited to prepare high quality Graphene. Three main methods are reviewed, including the thermal decomposition of SiC (carbide) crystal surfaces, catalytic decomposition of hydrocarbon molecules on noble metal crystal surfaces, and chemically modified dispersion/reduction. The characteristics, recent development, and application prospects of each method are also discussed.

Keywords Graphene, band gap modulation, preparation methods, structural properties

1 引言

Graphene 是继富勒烯、碳纳米管之后被科学家们发现的又一种新的碳元素结构形态^[1].作为一种室温下稳定存在的二维量子体系,Graphene 打破了凝聚态物理的理论^[2],推翻了人们以前普遍接受的严格的二维晶体无法在有限的温度下存在的科学预言,对凝聚态物理的发展有可能产生重大的影响.不仅如此,Graphene 表现出来的一系列奇特的电子和物理特性,在分子电子学、微纳米器件、超高速计算机芯片、高转换效率电池、固态气敏传感器、氢储存等领域有着重要的应用前景.从 Graphene 的身上,我们可以看到碳材料真正实用化的可能性.所以尽管 Graphene 的发现才过了短短的 3 年多,它已经激起了科学家们的极大兴趣,一场由 Graphene 引发的研究热潮已经到来.迄今为止,Graphene 的物性研究已取得了很大的突破,但其制备较为困难,仅有少

数几种方法获得的产物中可以观测到 Graphene,所以 Graphene 研究领域真正的挑战是如何低廉生产 Graphene 薄层,使其能够进行大规模生产应用.为此,本文在简要介绍 Graphene 的结构、性能,及其能隙调控的基础上,详细总结了近几年来发展起来的几种主要制备 Graphene 的化学方法,并对各种方法的特点、研究现状及应用前景进行了评述.有关 Graphene 物性及应用研究进展的详尽介绍可参见综述“Graphene 的物理性质与器件应用”(本期杂志第 378 页).

* 国家自然科学基金(批准号 60771037,10674159,90406022)、国家高技术研究发展计划、国家重点基础研究发展计划(批准号:2007CB936802,2007CB935503)资助项目

2008-05-09 收到

[†] 通讯联系人. Email: hjgao@iphy.ac.cn

2 Graphene 的结构与性能

2.1 Graphene 的晶体结构与能带结构

Graphene 是由单层 sp^2 杂化碳原子组成的六方点阵蜂窝状二维结构,包含两个等价的子晶格 A 和 B(结构模型如图 1(a))^[3]。Graphene 作为理想的二维材料,说它是所有石墨碳元素结构形态的基础也不为过,它可以包裹起来形成零维的富勒烯,卷起来形成一维的碳纳米管,也可层层堆积形成三维的石墨,如图 2。

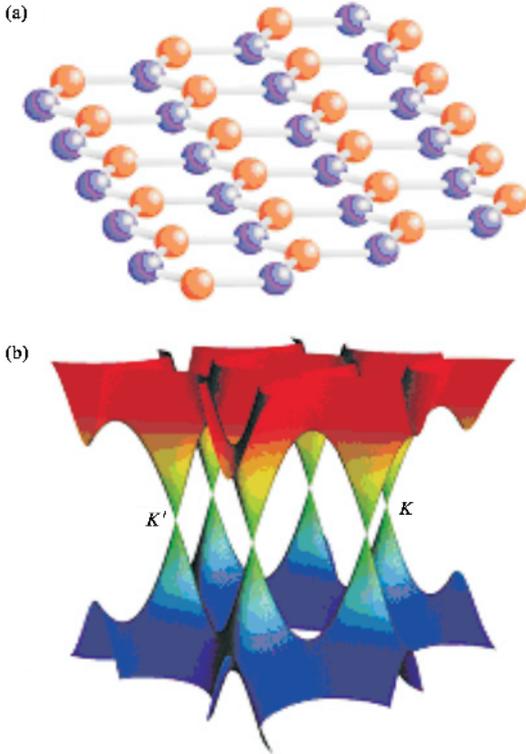


图 1 (a)Graphene 的晶体结构,两套等价的子晶格(A 和 B)分别用不同的颜色表示 (b)Graphene 的能带结构,导带与价带交于 K 和 K'

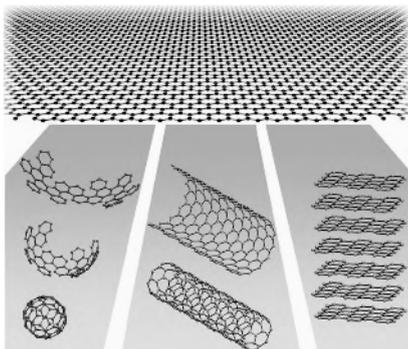


图 2 Graphene 的结构示意图

Graphene 的能带结构在理论上已经被研究了几十年,它可以认为是一种零禁带半导体材料,能带交叠为一点(如图 1(b)),而且由电子完全占据的价带和由空穴完全占据的导带关于这些交叠点(K 和 K')完全对称^[3]。

在 K 和 K' 点附近,Graphene 中的电子由于受到周围对称晶格势场的影响,电子的有效质量变为 0,传统的描述电子运动的薛定谔方程被狄拉克(Dirac)方程所取代,因此 K 和 K' 点也被称为狄拉克点。在狄拉克点处,需要用两套波函数来描述两套的子晶格,类似于描述量子力学中的自旋的波函数,因此称为赝自旋。在狄拉克点附近,能量与波矢成线性的色散关系 $E = \hbar k |v_F|$,费米速度是光速的 $1/300$,呈现相对论的特性,因此 Graphene 为我们研究量子电动力学现象提供了最直接的实验平台。模拟量子电动力学表述,可以在 Graphene 中引入手性。手性和赝自旋是 Graphene 的两个重要参量,正是由于手性和赝自旋导致的简并,使 Graphene 出现了许多新奇的性质。

2.2 Graphene 的运输性质

Graphene 作为一种半金属材料,内部载流子浓度高达 10^{13} cm^{-2} ,而且由于其高度对称的晶格结构,Graphene 内部载流子的迁移率已达到 $15000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$,实验表明^[4],Graphene 的迁移率几乎与温度无关,即使在室温下迁移率也主要受杂质或缺陷的影响,所以可以通过提高晶体质量来提高载流子的迁移率。最近,理论和实验均已证实 Graphene 具有双极场效应^[3,5,6],通过门电压的调制,它的载流子可以在电子和空穴间连续地过渡,使其显现出 n 型、p 型特性。而且,由于 Graphene 特殊的晶体结构和能带结构,通过控制其几何构型及边缘的手性可以使其呈现金属或半导体特性。

正是由于 Graphene 受温度影响不大的高迁移率,所以在室温条件下也可以观察到它的量子霍尔效应,这与通常的半导体、金属材料完全不同。不过,Graphene 的电子输运不符合薛定谔方程的描述,而符合狄拉克相对论方程,所以其量子霍尔效应异于传统的二维电子气体:Monolayer Graphene^[5]的量子霍尔效应的量子序数相对于标准的量子霍尔效应的量子序数移动了 $1/2$,而 Bilayer Graphene^[7]的量子霍尔效应相对于标准的量子霍尔效应丢失了量子序数为 0 的第一个平台。

2.3 能隙的引入与调制

虽然 Graphene 表现出了优异的输运性质,但由于其导带与价带之间没有能隙,做成晶体管器件时,很难实现开关特性,而且若要运用于现在普遍使用的逻辑电路,其金属性也是一个巨大的难题.如何在 Graphene 中引入能隙,成为人们关注的热点问题,这也为 Graphene 的制备提出了新的挑战.一般,引入能隙的手段主要有:

(1) 利用对称性破缺或相互作用等使朗道能级发生劈裂,在导带与价带之间引入能隙.这主要通过掺杂、外加电场、化学势场等方式在双层 Graphene 中引入对称破缺,实现人工调制能隙^[8,9].

(2) 利用量子限域效应和边缘效应,通过形成 Graphene 纳米结构(如 nanoribbons 纳米带)引入能隙,通过调节带宽,可以实现对带隙宽度的调节^[10,11].

(3) 利用基底作用诱导(如 SiC 基底上的外延 Graphene)产生能隙,通过调节基底的作用程度可实现对能隙的调节^[12,13].

正是在 Graphene 的能隙调控工程的指引下,Graphene 的制备方法得到了突飞猛进的发展.

3 Graphene 的制备方法

理论上讲,早在 60 年前人们就已经意识到了 Graphene 的存在,并被广泛用来描述各种碳基材料,但当时人们普遍认为它只是三维物质的一部分,无法独立存在于自然界,所以只是一个理论上存在的模型而已.这期间,人们利用金属原子、有机大分子等插层到三维石墨体材料中,使其原子层间相互隔离,已经表现出了 Graphene 的性质.但由于 Graphene 与插层原子或分子之间存在着相互作用,很难将 Graphene 从体材料中分离出来,因而一直被用作复合材料^[14].直到 2004 年,英国曼彻斯特大学的 Geim A 教授及其课题组成员一个近似“天真”的实验却意外的将这个幻想变成了现实^[15],他们首次通过微机械剥离法,把石墨一层一层的剥离,得到只有几层乃至一层的二维碳原子晶体——Graphene,然后放在合适厚度 SiO₂ 氧化层的 Si 片上利用光学显微镜,原子力显微镜(AFM)或扫描电子显微镜(SEM)进行观察,如图 3(b)所示.由此拉开了 Graphene 研究热战的序幕.此后,他们用同样的方法还得到其他的一些层状材料的二维晶体^[16].

上述石墨机械剥离法是最早用于制备 Graphene

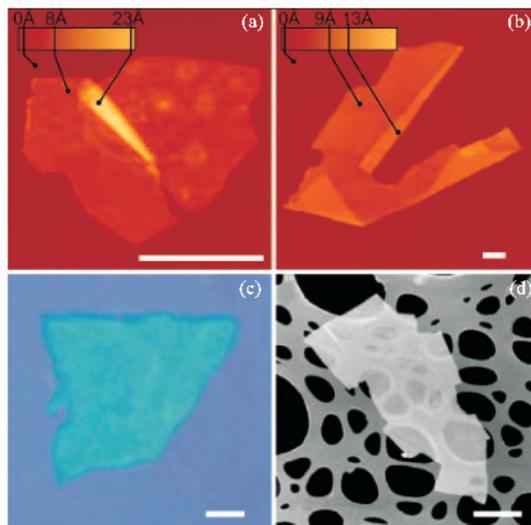


图 3 (a)NbSe₂、(b)Graphite、(c)Bi₂Sr₂CaCu₂O_x、(d)MoS₂ 等层状材料的二维晶体,其中(a)和(b)为 AFM 图像,(c)为 SEM 图像,(d)为光学显微镜图像

的物理方法.这种方法的优点是简单,不易产生结构缺陷,但产量太低,面积太小,难以精确控制,难于大规模制备,所以限制了这一材料的发展.于是探讨新的制备方法势在必行,经过近几年的研究,Graphene 的制备方法已经取得了突破性的进展.目前用于 Graphene 材料制备的化学方法主要可分为以下三种:

3.1 碳化硅^[17-29](或其他碳化物^[30-34])高温热解外延法

利用 Si 的高蒸汽压,在超高真空的高温环境下将 Si 原子脱离体材料,从而使 6H-SiC 或 4H-SiC 的富 Si(0001)面或富 C(000-1)面还原成 Graphene.这一过程也可在惰性气体保护的高真空射频感应炉中进行.2006 年, Berger C 等人^[18]通过这种方法在 SiC 单晶片上获得超薄的外延 Graphene,如图 4(a).通过原位的低能电子显微镜(LEEM)^[29],角分辨反光电子能谱(KRIPES)^[17],以及扫描隧道显微镜(STM)^[24,25]对 Graphene 的外延生长过程进行实时观测,研究结果表明, SiC 基底上 Graphene 的外延生长属于典型的范德瓦尔斯外延生长方式,其典型的生长过程如图 4 中的示意图(b).外延层长程有序的单晶生长是通过与一缓冲层(富 C 的 $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ 重构层)的相互作用实现的,这两者之间的相互作用比外延层与基底的相互作用要强.不过,虽然外延层与基底之间只有较弱的范德瓦尔斯力作用,外延层可以不受基底限制的生长,但外延层

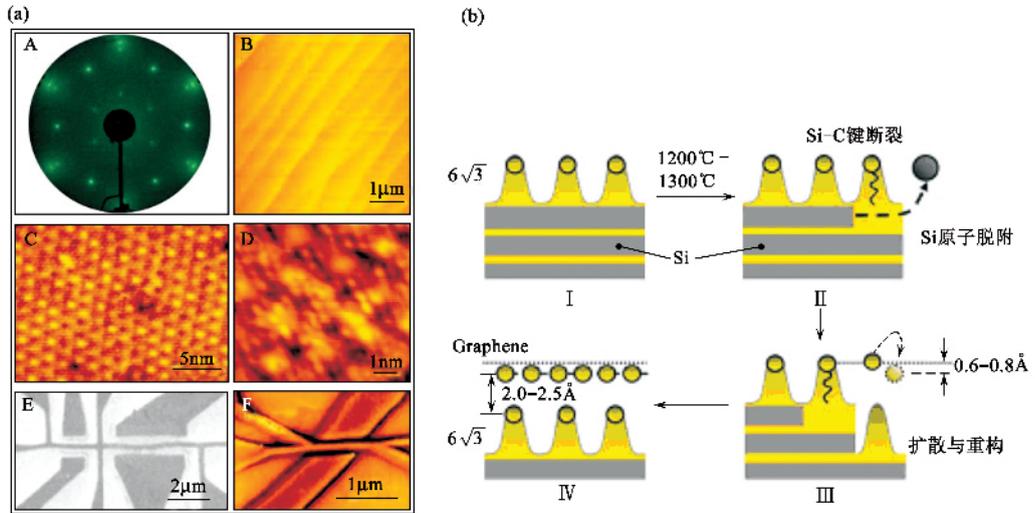


图4 (a) SiC(0001)上外延生长 Graphene 的 LEED、AFM、STM 图像以及加工成器件后的 SEM、EFM 图像 (b) Graphene 的外延生长过程示意图

的方位角定向还是取决于基底的,故而可以将缓冲层视为对基底进行了化学修饰(钝化的表面)。由此可见,这种逐层生长模式是自上而下进行的,若要想提高外延生长 Graphene 的质量,最关键的就是要提高 SiC 基底的晶体质量。这种方法生成的产物中一般含有一层至几层 Graphene,可通过俄歇电子能谱(AES)或 X 射线光电子能谱(XPS)进行层数确定。

通过进一步的实验,他们得出结论:外延生长 Graphene 的电输运性能与机械剥离的 Graphene 接近,载流子所表现的性质与方程描述符合,通过选择性的调整每层载流子的浓度,将会引起库仑势的改变,最终引起了导带和价带间隙的可调控。这是继 2004 年用石墨机械剥离法得到性质特异的 Graphene 后的又一新的突破,这一制备方法为 Graphene 的发展带来了新的契机。采用这种方法可以获得大面积,不同重构方式,不同花样的石墨单晶层,不过 Graphene 的晶体质量还有待提高。

近来,已经有人以碳化硅衬底上的外延生长 Graphene 为基底制成了性能稳定的金属氧化物半导体场效应晶体管(MOSFET)^[35],测得的电子和空穴的迁移率分别为 $5400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 及 $4400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$,非常接近机械剥离的 Graphene,远远大于传统的 SiC 基或 Si 基器件,而且他们还通过门电压的控制成功观察了外延生长 Graphene 从 n 型到 p 型的转变。由此可见,碳化硅基底上的外延生长的 Graphene 可以在整个基片上利用传统的光刻和微纳米加工技术进行器件或电路的刻蚀,可直接利用已有的 SiC 生产工艺实现大规模生产,因而在微纳电子器件和大规模集成逻辑电路领域有着重要的应用前景。SiC 上外

延生长的 Graphene 是目前为止最有希望取代晶体硅的材料。

目前,这种方法的发展趋势主要侧重于如何提高外延生长 Graphene 的晶体质量;如何精确控制 Graphene 的外延生长层数;如何利用 SiC 基底的结构类型、晶体取向、载流子浓度、掺杂浓度、晶体缺陷等要素实现对外延生长 Graphene 的控制掺杂和能隙调控,等等。

3.2 过渡族金属催化外延法^[33,36-46]

过渡族金属催化外延生长 Graphene 主要有两种途径:(1)利用金属单晶中含有的微量碳成分,通过在超高真空下高温退火,将其内部的碳元素析出从而在表面形成 Graphene。(2)将碳氢化合物吸附于具有催化活性的过渡金属表面(如 Ni(111)^[36,37], Ru(0001)^[38-40], Pt(111)^[37,41,42], Ir(111)^[43,44], Pd(111)^[45], Cd(0001)^[46], Rh(111)等)通过加热使吸附气体催化脱氢从而形成 Graphene 结构^[20]。第一种方法由于受金属晶体内 C 元素含量的限制,故而实用价值不大,比较常用的是第二种途径。物理所高鸿钧研究组以 Ru 单晶为基底,通过碳在其表面的偏析制备出了大面积高质量的 Graphene^[38],如图 5。由低能电子衍射图(LEED)和扫描隧道显微镜(STM)的原子分辨像可以看出, Ru(0001)上生成的 Graphene 单晶性非常高,缺陷密度极低,由于 Graphene 与金属基底晶格不匹配形成了摩尔条纹。此外,高鸿钧研究组还通过乙烯的催化裂解在 Ru 单晶^[39]、Ni 单晶^[37]、Pt 单晶^[37]基底上也获得了较大面积较高质量的 Graphene。

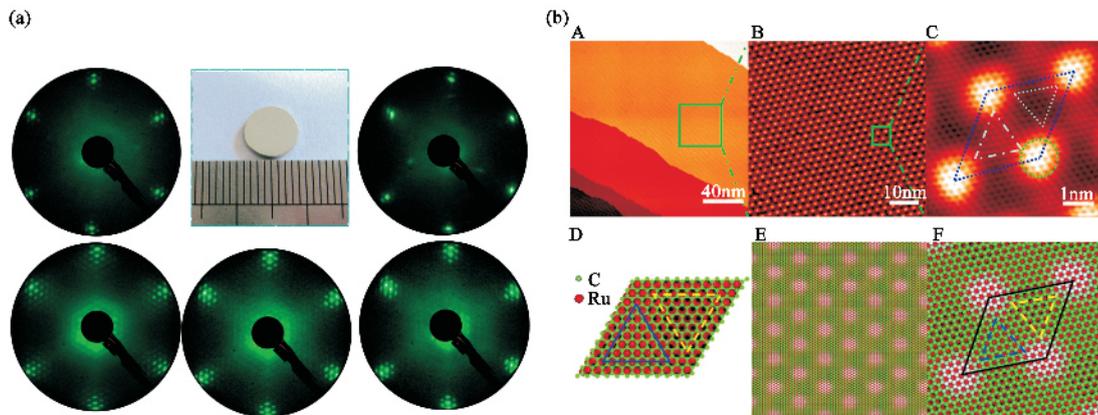


图5 基于金属 Ru 单晶表面的 Graphene (a)LEED 图像; (b)STM 图像及计算模拟的结构模型

这种方法制备 Graphene 的优点是简单易行, Graphene 的晶体取向受基底严格调控,容易获得大面积结晶性好的 Graphene,但晶体质量的好坏受 Graphene 与基底的晶格匹配程度、基底的结晶质量以及基底催化性能的影响较大,而且 Graphene 与金属基底之间由于存在电荷转移,很难将其与基底分离,所以限制了它在半导体器件中的应用.不过,利用形成的摩尔条纹,可以实现 Graphene 对功能有机分子结构及物理化学性质的调控,从而实现 Graphene 对全同金属量子点的调控.而且,有研究表明,金属基底上的 Graphene 具有较好的热电性能^[47].

目前,这种方法的研究侧重点是如何调节、控制膜结构的层数;如何通过元素掺杂实现对 Graphene 能隙的调控;如何通过半导体 Si 基底上沉积金属薄膜来制备 Graphene;以及如何实现 Graphene 与基底的分离.

3.3 化学修饰分散/还原法^[48-56]

前人对富勒烯和碳纳米管化学修饰的研究经验表明,很多在富勒烯上发生的反应也能在碳纳米管(卷曲的 Graphene)的侧壁上进行.因此,可以利用化学反应在石墨层的碳原子上引入化学官能团,削弱石墨层间强的 $\pi-\pi$ 相互作用,从而得到功能化的 Graphene 前驱体,然后在超声等条件下从溶液中剥离分散,最后通过还原剂或高温热解等方法还原得到本征的单层或几层 Graphene.

最近,Dai 等人^[55]利用这一方法制备了长宽均可调的 Graphene 纳米带,如图 6(a)所示.通过原子力显微镜(AFM)可以看到,这些 Graphene 纳米带的宽度一般在 10—50nm 之间,长度为 $1\mu\text{m}$ 左右,还有

一些不规则的楔形,扭折形, 120° 结形纳米带出现,如图 6(b).而且,这些 Graphene 纳米带的边缘非常光滑,高分辨透射电子像(HRTEM)表明其边缘可能具有 zigzag 或 armchair 的结构.他们还将 Graphene 纳米带加工成场效应晶体管(FET)以研究其性能.结果表明,这些 Graphene 纳米带具有半导体的性质,其宽度与理论预言的能打开 Graphene 能隙的纳米带临界宽度($W < 10\text{nm}$)相符.载流子迁移率比较高,而且器件的开关性能也非常不错,说明 Graphene 纳米带质量很好,受功能化的影响较小,与通过光刻机械剥离获得的纳米带性能接近.

大部分文献中报道的化学修饰分散/还原法一般都是先将石墨氧化得到溶液中分散的 Graphene 前驱体,再还原得到单层或少数层 Graphene.这种方法需要的条件相对温和,适合大量制备,不过氧化的 Graphene 的电导率较低,将氧化的 Graphene 还原可以改善样品的导电性^[50],但还是略逊于机械剥离的 Graphene.最近这种方法又有了新进展,Li 和 Wallace 等人^[56]将胶体的概念引入 Graphene 氧化分散/还原法中,发展了一种可行的水溶液分散制备 Graphene 纳米层的方法.众多研究结果表明,用化学修饰分散/还原法制备 Graphene 具有良好的发展前景,研究空间较大,是最有可能将 Graphene 工业化的制备方法.

目前,这种方法的研究方向主要集中在如何设计方法高产率制备 Graphene;如何改善功能化 Graphene 的电导率;如何通过系统地优化 Graphene 的生长过程,辅助模板,诱发剂,化学修饰等手段使 Graphene 形貌可控,更方便地构筑器件;如何合成新型的 Graphene 模型分子,为 Graphene 的形成机理和理论研究提供分子模型等等.

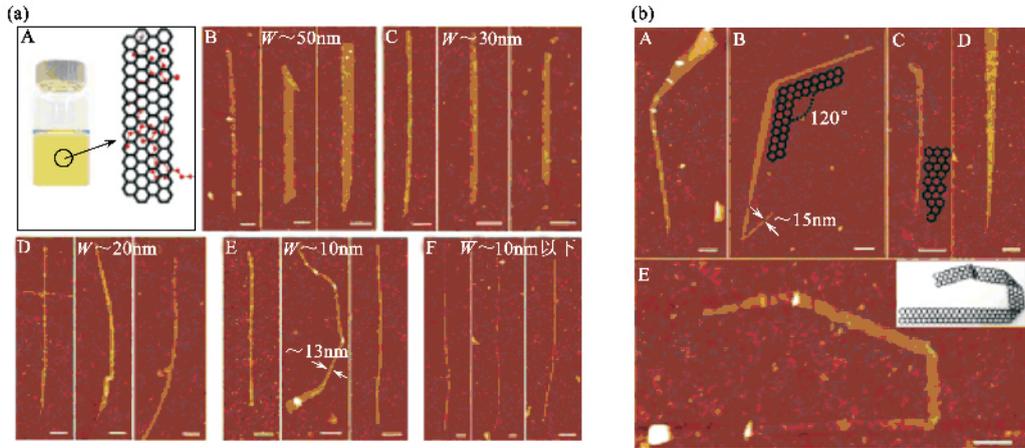


图6 (a)化学修饰分散/还原法制备的 Graphene 纳米带的 AFM 图像 (b)不规则的楔形,扭折形,120° 结形纳米带的 AFM 图像

4 展望

虽然 Graphene 的发现时间很短,还处于研究的初级阶段,但是,事实证明 Graphene 无疑是继 C_{60} 和碳纳米管研究热潮之后的又一令世人关注的前沿学科方向,它将对整个凝聚态物质科学的发展和未来信息器件的构建产生巨大影响. 根据国内外的研究现状和发展趋势看,当前 Graphene 研究的核心目标就是:寻找实现大批量大面积高质量可控制备的工艺,从而更深入认识其基本物理特性,探索其在各个领域的应用. 国内关于 Graphene 的研究工作刚刚起步,但有些单位的工作在国际上已形成特色和优势,期望能在国家有关部门和我国科学家们的共同努力下,使我国在这个重要国际前沿科学研究领域占据一席之地.

参考文献

- [1] Geim A K , Novoselov K S . Nature Materials , 2007 , 6 : 183
- [2] Katsnelson M I , Novoselov K S . Solid State Communications , 2007 , 143 : 3
- [3] Novoselov K S , Geim A K , Morozov S V *et al.* Nature , 2005 , 438 : 197
- [4] Nikolaos T , Csaba J , Mihaita P *et al.* Nature , 2007 , 448 : 571
- [5] Zhang Y B , Tan Y W , Horst L S *et al.* Nature , 2005 , 438 : 201
- [6] Hubert B H , Pablo J H , Jeroen B O *et al.* Nature , 2007 446 : 56
- [7] Novoselov K S , McCann E , Geim A K *et al.* Nature Physics , 2006 , 2 : 177
- [8] Ohta T , Bostwick A , Seyller T *et al.* Science , 2006 313 : 951
- [9] Oostinga J B , Heersche H B , Liu X *et al.* Nature Materials , 2008 , 7 : 151
- [10] Han M Y , Ozyilmaz B , Zhang Y *et al.* Phys. Rev. Lett. , 2007 , 98 : 206805.
- [11] Avouris P , Chen Z , Peterbeinos V . Nat. Nanotechnol. , 2007 , 2 : 605
- [12] Zhou S Y , Gweon G H , Fedorov A V *et al.* Nature Materials , 2007 , 6 : 770
- [13] Aaron B , Taisuke O , Jessica L M *et al.* New Journal of Physics , 2007 , 9 : 385
- [14] Dresselhaus M S , Dresselhaus G . Advances in Physics , 2002 , 51 : 1
- [15] Novoselov K S , Geim A K , Morozov S V *et al.* Science , 2004 , 306 : 666
- [16] Novoselov K S , Jiang D , Geim A K *et al.* PNAS , 2005 , 102 : 10451
- [17] Forbeaux I , Themlin J M , Debever J M . Phys. Rev. B , 1998 , 58 : 16396
- [18] Berger C , Song Z M , Li X B *et al.* Science , 2006 , 312 : 1191
- [19] Rollingsa E , Gweona G H , de Heer W A *et al.* Journal of Physics and Chemistry of Solids , 2006 , 67 : 2172.
- [20] Sadowski M L , Martinez G , de Heer W A *et al.* Phys. Rev. Lett. , 2006 , 97 : 266405
- [21] Wu X S , Li X B , Song Z M *et al.* Phys. Rev. Lett. , 2007 , 98 : 136801
- [22] de Heer W A , Berger C , Wu X S *et al.* Solid State Communications , 2007 , 143 : 92
- [23] Hass J , Feng R , First P N *et al.* Phys. Rev. B , 2007 , 75 : 214109
- [24] Rutter G M , Guisinger N P , First P N *et al.* Phys. Rev. B , 2007 , 76 : 235416
- [25] Siew WP , Chen W , Eng S T *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2008 , 92 : 104102
- [26] Riedl C , Starke U , Bernhardt J *et al.* Phys. Rev. B , 2007 , 76 : 245406
- [27] Jahan M D , Shiram S , Chandrashekar M *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2008 , 92 : 042116
- [28] Faugeras C , Nerrière A , Potemski M *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2008 , 92 : 011914
- [29] Hibino H , Kageshima H , Maeda F *et al.* Phys. Rev. B , 2008 , 77 : 075413
- [30] Aizawa T , Souda R , Otani S *et al.* Phys. Rev. B , 1990 , 42 : 11469
- [31] Aizawa T , Souda R , Otani S *et al.* Phys. Rev. Lett. , 1990 , 64 : 768
- [32] Ayato N , Kenji N , Hiroshi I *et al.* Surface Science , 1993 , 291 : 93

