

石墨烯的透射电子显微学研究*

张盈利 刘开辉 王文龙 白雪冬[†] 王恩哥

(中国科学院物理研究所 表面物理国家重点实验室 北京 100190)

摘要 石墨烯(Graphene)是近几年迅速发展起来的研究热点材料之一.利用透射电子显微镜(TEM)研究 Graphene 的结构特征和原子动态过程,是 Graphene 研究的重要进展.文章评述了利用透射电子衍射方法对 Graphene 的层数、堆垛方式、取向和表面形貌等结构特征进行的研究工作,介绍了利用高分辨透射电子显微术在 Graphene 的表面缺陷、边缘结构及吸附原子等研究领域取得的最新结果.

关键词 石墨烯,原子结构,透射电子显微术,电子衍射

Structure of Graphene studied by transmission electron microscopy

ZHANG Ying-Li LIU Kai-Hui WANG Wen-Long BAI Xue-Dong[†] WANG En-Ge

(State Key Laboratory for Surface Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract Graphene, a one-atom-thick sheet of carbon atoms, is a material that is attracting hot interest in condensed matter physics. The properties of graphene are highly sensitive to atomic structure and surface morphology, so the structure is of basic importance. In this paper we will review transmission electron microscopy (TEM) studies on graphene's structure, including the layer numbers, stacking, orientation and surface morphology. Studies on the surface defects, atomic edges and adatoms by high-resolution TEM imaging will also be described.

Keywords Graphene, atomic structure, transmission electron microscopy, electron diffraction

1 引言

尽管石墨烯(Graphene)只有单原子层的厚度,但这种二维材料仍保持了近乎完美的晶体结构和极高的稳定性,并且展现出了诸如无质量的狄拉克费米子、弹道输运、室温量子霍尔效应等一系列新奇的物理性质^[1-7].可以预见,Graphene在纳米电子学、自旋电子学以及高频通讯等领域都有着广阔的应用前景^[8-13].

随着研究的不断深入,对 Graphene 原子结构和微观形貌的研究显得越来越重要.在其发现之初,人们对 Graphene 结构的研究主要借助于光学显微镜和扫描探针显微镜,已取得了一系列研究成果^[14-17].同时,由于这两类仪器本身的特点,研究工作也受到了一些局限.透射电子显微镜(TEM)技术是表征微观结构的重要手段之一.利用 TEM 不仅可以得到样品的高分辨电子显微像,同时,利用电子衍射,还可以得到样品倒易空间的信息.Graphene 的透

射电子显微学研究已经取得了一些令人瞩目的成果^[18-28],发现了 Graphene 原子结构和表面形貌的一系列特征,为 Graphene 的微观动力学研究开启了一扇大门.本文评述了 Graphene 的透射电子显微学研究成果,并介绍了利用高分辨 TEM 技术对 Graphene 原子结构进行研究的最新进展.

2 Graphene 的发现

尽管 Graphene 最近几年才被发现,但这种二维晶体其实离人们的生活并不遥远.铅笔笔芯中的石墨就是由 Graphene 堆积而成的.当用铅笔在纸上书写时,笔芯中的部分石墨层与层间被剥离开来,在纸上留下了众多的石墨片.如果细心寻找的话,在这其

* 国家自然科学基金(批准号:50725209,60621091)、国家高技术
研究发展计划(批准号:2007AA03Z353)、国家纳米重大科学研
究计划(批准号:2007CB936203)资助项目

2009-05-05 收到

[†] 通讯联系人. Email: xdbai@aphy.iphy.ac.cn

中不乏少层甚至单层的 Graphene. 也就是说, 每天都有不计其数的 Graphene 随着人们的书写, 在不经意间被“制备”出来^[29].

在实验上, 这种“广泛存在”的二维晶体直到 2004 年才被英国曼彻斯特大学的科学家 K. S. Novoselov 等人用机械剥离的方法第一次制备并分辨出来^[1].

Graphene“姗姗来迟”的一个原因是因为这种材料只包含一个原子层, 使其非常不易分辨. 在光学显微镜下, 只有当 Graphene 被置于特殊的硅衬底(300 nm 氧化层厚度)上时, 才可以将其观察到^[30-32]. 而利用扫描探针显微镜, 由于其扫描范围的限制, 无法进行较大面积的搜索. 所以, 尽管 Graphene 每天都被大量的“制备”出来, 却一直没有被发现.

Graphene 迟迟没有被发现的另一个原因是, 理论预言完美的二维晶体在热力学上是不稳定的. 在有限温度下, 热扰动会破坏其长程有序性, 使完美的二维晶体“熔化”^[6, 29]. 二维的单原子层薄膜只能作为三维结构的一部分而存在, 例如在晶格匹配的单晶表面作为外延层存在^[33], 而一旦从三维结构上剥离下来, 为了获得热力学稳定态, 二维晶体会自然地发生卷曲, 形成类似于富勒烯和碳纳米管的结构. 因此, 一直以来 Graphene 仅仅被人们作为研究碳基材料的一种理论模型而存在.

然而, 这种理论中的二维晶体, 却在实验中被科学家们制备出来了. 起初观察到的 Graphene 一般是依附在衬底(SiO_2 等)表面存在的. 随着制备和表征技术的发展, 2006 年 J. C. Mayer 等人在 TEM 中对 Graphene 进行研究, 首次观察到了悬空的 Graphene(见图 1), 证明了不依附于衬底的自由二维晶体也是可以稳定存在的^[19, 20]. 他们通过对 Graphene 结构进行电子衍射研究, 揭示了 Graphene 的一个重要形貌特征: Graphene 并非一个绝对平整的二维平面, 而是存在山丘状的起伏, 这种二维晶体的存在方式同理论预言相符^[34]. 对 Graphene 的这一透射电子显微学研究成果, 使我们对 Graphene 的结构有了更深入的认识, 为进一步的理论和实验研究打下了基础.

3 Graphene 的透射电子衍射术: 层数、堆垛方式、取向以及表面形貌的确定



图 1 自由悬空的 Graphene 的透射电子显微像(标尺 500 nm. 图片引自文献 [20])

层数、堆垛方式、取向以及表面形貌是 Graphene 最基本的微观形貌特征. 电子衍射是目前标定 Graphene 的这些形貌特征最常用、最有效的方法.

3.1 层数

层数是 Graphene 各种性质的决定性因素之一. 通常认为, 只有层数在 10 层以下的石墨才可以被看作是二维结构, 冠以“Graphene”的称谓. 其中单层 Graphene 为零带隙半导体, 其能带结构相对简单, 价带与导带在 K 和 K' 处交于一点, 附近载流子满足线性色散关系, 其行为要用狄拉克方程描述. 双层 Graphene 虽然仍是零带隙半导体, 但电子能量与动量之间不再表现出线性关系. 而对于三层或更多层的 Graphene, 其能带结构变得较为复杂, 价带与导带开始出现明显的交叠^[6, 33].

要标定 Graphene 的层数, 在 TEM 中, 一方面可以通过其边缘或褶皱处的高分辨透射电子显微像(图 2(e)(f))进行标定; 另一方面, 通过电子衍射, 可以更加准确地确定 Graphene 的层数.

图 2(a)(b)分别为电子束垂直于样品表面入射时, 单层 Graphene 与双层 Graphene(AB 堆垛)的电子衍射图样. 在单层 Graphene 的衍射图样中, 形成最内层六边形的 6 个衍射斑点(对应的正空间周期为 2.13\AA)与次内层的 6 个衍射斑点(对应的正空间周期为 1.23\AA)强度大致相等. 在双层 Graphene(AB 堆垛)的衍射图样中, 次内层衍射斑点的强度约为最内层的两倍(见图 2(c)(d)). 通过观察衍射斑点强度的比值, 可以将单层 Graphene 与双层 Graphene(AB 堆垛)区分开来^[19-21].

但这一方法仅对区别 AB 堆垛的 Graphene 与单层 Graphene 有效, 而对于另一种堆垛方式——AA 堆垛的 Graphene 来说, 在电子束垂直入射时, 其电子衍射与单层 Graphene 无明显差异.

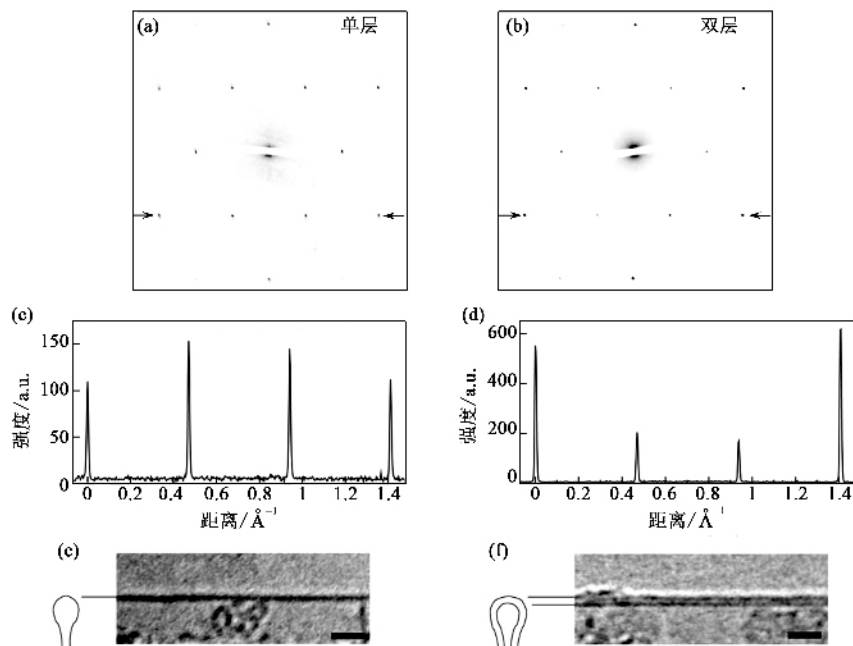


图2 电子束垂直入射时 (a) 单层、(b) 双层 (AB 堆垛) Graphene 的电子衍射图样 (c)、(d) 分别为对应的衍射斑点强度示意图 (e) 单层、(f) 双层 Graphene 边缘的高分辨像 (标尺 2 nm, 图片引自文献 [21])

为了解决上述问题,改变入射 Graphene 的电子束方向,通过在不同电子束入射角的情况下 Graphene 衍射斑点强度的变化规律,来判断样品的层数^[20-21]。图 3(a)(b) 分别是单层、双层 (AB 堆垛) Graphene 在倒易空间的模拟图。当电子束垂直于 Graphene 表面入射时,Ewald 球的截面可以近似表示为图中的蓝色截面,在 TEM 中得到的电子衍射图样即该截面上的图形,也就是图 2(a)(b) 所示的衍射图样。而当入射电子束偏离一定角度时,相应的 Ewald 球截面也发生倾斜,所得到的衍射图样为粉色截面上所得到的图形。在不考虑 Graphene 表面微小起伏的情况下,单层 Graphene 其倒易空间中倒易点阵扩展为一系列的倒易杆。入射电子束偏离垂直方向时,各个衍射斑点的强度基本保持不变。而对于双层以及多层的 Graphene,无论其为哪种堆垛方式,由于层间干涉效应的存在,电子束入射角的变化会带来衍射斑点强度的明显变化。

当入射电子束方向发生变化时,其电子衍射斑点强度不发生明显变化,这是单层 Graphene 所特有的性质。通过改变电子束入射角的方法,可以非常明确地将单层与多层 Graphene 区分开来。

3.2 堆垛方式及取向

对于两层及两层以上的 Graphene,其性质还受到堆垛方式和每层石墨片取向的影响^[35-38]。Gra-

phene 常见的堆垛方式包括 AA、AB 和 ABC 堆垛。对不同堆垛方式的判断,也可以利用电子衍射方法来实现。我们通过理论模拟和实验观察,详细研究了不同层数与堆垛方式的 Graphene 在改变电子束入射方向时,其衍射图样的变化规律。图 4(a)(b) 分别为 AA、AB 堆垛的双层 Graphene 电子衍射斑点强度随电子束入射角度变化的理论模拟曲线。图 4(c), (d) 分别为入射角 20° 时 AA、AB 堆垛双层 Graphene 电子衍射图样,从中可以看到两者的显著区别。对于三层及三层以上 Graphene 的层数、堆垛方式的区分同双层情况的研究方法类似,在此不作详细介绍。

在某些情况下,Graphene 相邻两层的取向会略有不同,即碳原子六元环的方向不同,形成旋转错位^[28]。这种因取向不同而造成的堆垛方式的变化,会使 Graphene 的能带结构发生相应的改变。理论研究表明,一定的旋转错位会使双层或多层的 Graphene 产生与单层样品相似的性质:费米面附近的载流子呈现线性的色散关系^[36-38]。在 TEM 中,石墨层间不同取向的夹角可以十分便捷地由电子衍射图样得到。图 5(a) 红框内所示为一片少层 Graphene 叠在另一片 Graphene 上,两者间取向略有不同。对两者的叠加区域进行选区电子衍射,会发现有两套同心的衍射斑点,其夹角为 4° (如图 5(c)),此角度就是上下两片 Graphene 取向间的夹角。

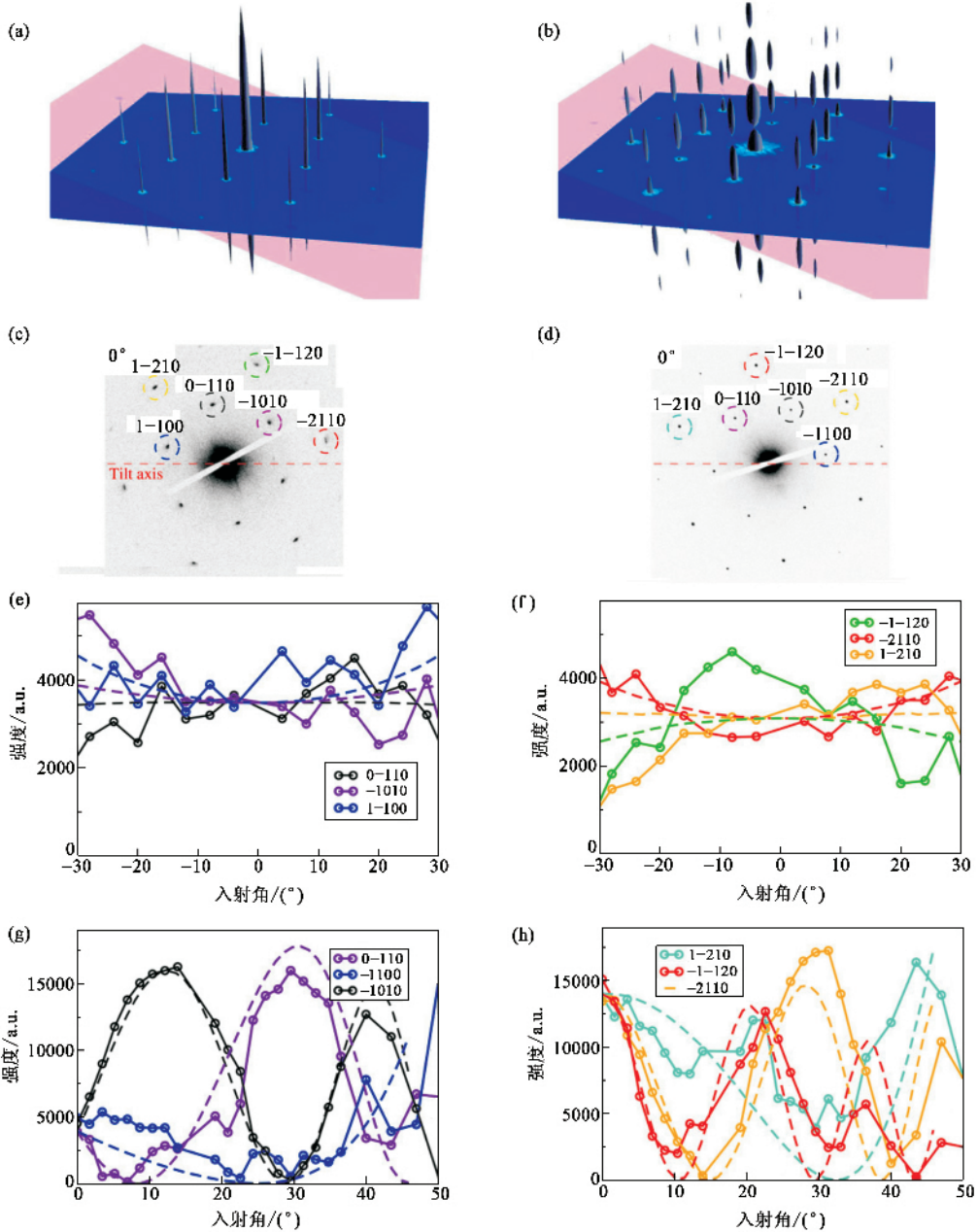


图3 (a)单层、(b)双层(AB堆垛)Graphene 倒易空间的三维模拟图;电子束垂直入射时 (c)单层、(d)双层(AB堆垛) Graphene 的电子衍射图样 (e)、(f)单层 Graphene 衍射斑点强度随入射角的变化 (g)、(h)双层 Graphene 衍射斑点强度随入射角的变化(图片引自文献[21])

3.3 表面形貌

2007年, J. C. Meyer 等人在 TEM 中利用电子衍射对 Graphene 进行研究时,发现了一个有趣的现象^[20]:当电子束偏离 Graphene 表面法线方向入射时,可以观察到样品的衍射斑点随着入射角的增大而不断展宽(见图6)。并且衍射斑点到旋转轴的距离越远,其展宽越严重。这一现象在单层样品中最为明显,在双层样品中显著减弱,而在多层样品中则观察不到。

J. C. Meyer 等人对他们观察到的这一现象提出了理论模型:Graphene 并不是绝对的平面,而是存在一定的小山丘似的起伏(图7(b))。对于绝对平整的 Graphene,在其倒易空间中,倒易点阵扩展为一系列垂直于倒晶格平面的倒易杆。而当 Graphene 表面存在一定起伏时,在选区电子衍射电子束所照射到的范围内,包含了无数个微小而取向略有不同的小平面,不同取向的小平面在倒易空间所对应倒易杆的取向也略有差别,叠加起来近似为锥形(图7

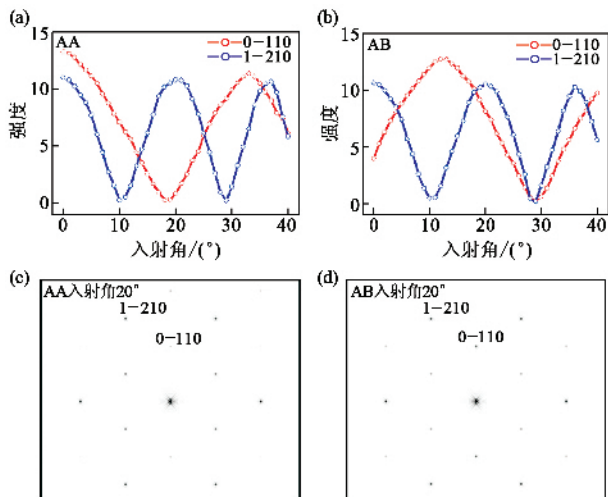


图4 (a)AA堆垛和(b)AB堆垛的双层 Graphene 衍射斑点强度随电子束入射角的变化曲线;入射角为 20° 时(c)AA堆垛和(d)AB堆垛的双层 Graphene 的电子衍射图样

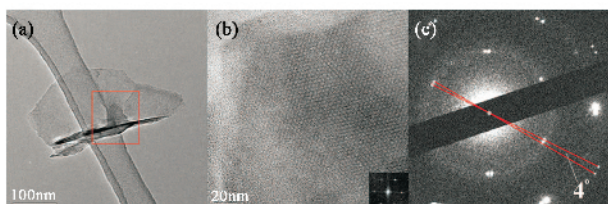


图5 叠在一起的两片 Graphene 的电子显微像及其衍射图样(图片引自文献[28])

(d)). 当电子束垂直入射时,倒易空间中 Ewald 球的截面刚好通过锥形的顶点,因此不会观察到电子衍射斑点的展宽;当电子束入射角增大时,衍射斑点发生正比于入射角度且各向同性的展宽,而每个衍射斑点的总强度保持不变.不同位置的衍射斑点的展宽程度,与其在倒易空间中到旋转轴的距离成正比.

通过分析展宽与入射角的关系,他们得出单层 Graphene 的表面起伏角度约为 $\pm 5^\circ$, 双层 Graphene 约为 $\pm 2^\circ$. 进一步的计算模拟给出,起伏的高度约为 0.5—1 nm, 宽度约为 5—10 nm. 这与随后的理论研究相吻合,尽管“完美”的二维晶体是不稳定的,但通过在三维空间中的起伏,Graphene 作为“准完美”的二维晶体是可以稳定存在的^[34].

4 Graphene 的高分辨透射电子显微术 缺陷、边缘及吸附原子的研究

研究 Graphene 的缺陷、边缘及其表面吸附原子

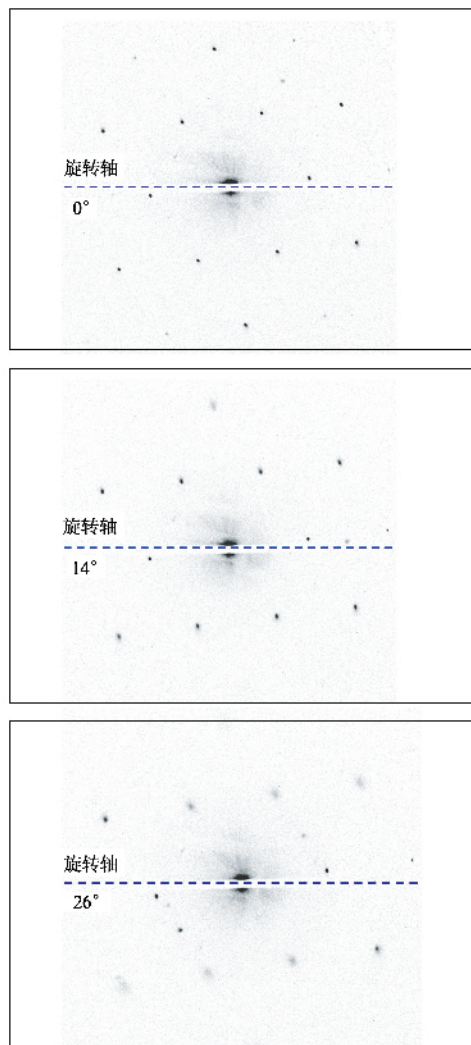


图6 单层 Graphene 在不同电子束入射角下的衍射图样(图片引自文献[20])

等结构特征,对于理解这种二维晶体的性质及其潜在的电子学、力学与热学等应用都是极为重要的.如果能够得到 Graphene 的原子高分辨像,将对这一课题的研究起到极大的促进作用.

在传统方法中,原子像可以借助扫描探针显微镜得到,已有部分文献报道了利用扫描隧道显微镜(STM)研究 Graphene 表面及其边缘的研究结果.但是,STM 扫描速率不足以捕捉原子的运动过程,而且 STM 所用样品必须放置在衬底上,样品与衬底之间的相互作用在很大程度上会影响原子的运动行为.

TEM 是进行动力学研究的有效手段.通过在 TEM 上加装球差矫正器^[39],或对其电子显微像进行分析处理^[25],可以提高 TEM 电子显微像的空间分辨率,从而观测到 Graphene 表面的单个原子.同时,

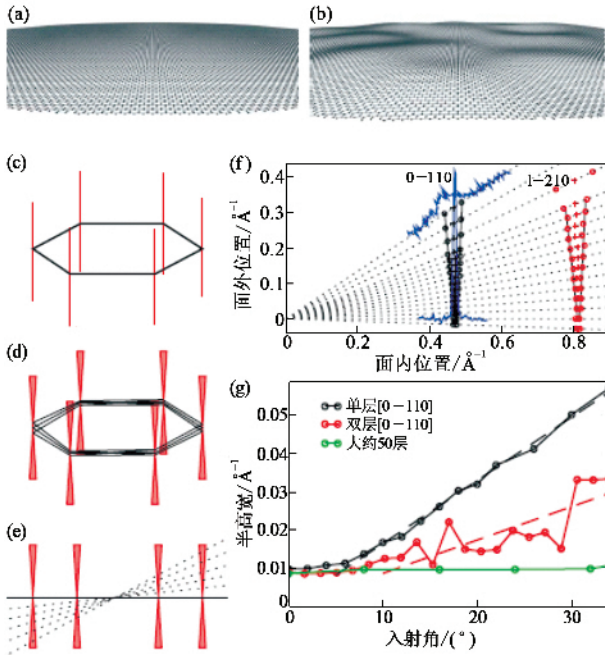


图 7 (a)绝对平整与(b)表面存在山丘状起伏的 Graphene 示意图 (c) (d)两者对应的倒易空间示意图 (e)改变电子束入射角时, Ewald 球在 Graphene 倒易空间的截面 (f)电子衍射斑点的展宽程度随电子束入射角的变化关系 (g)衍射斑点的展宽程度随 Graphene 层数的变化关系(图片引自文献[20])

TEM 不仅成像速度快,而且可以研究自由悬空的样品,这使得实时观测 Graphene 表面缺陷形成和消失、边缘构型的变化,以及吸附原子的运动等一系列动力学过程成为可能。

4.1 缺陷

Graphene 表面缺陷包括非六元碳环(如五元环、空位等)。在 TEM 中观察到的 Graphene 表面缺陷主要有两个来源:一个是样品本身在制备或存放过程中产生的缺陷;另一个是由于 TEM 中高能电子束轰击所造成的缺陷^[40]。为了减少对样品的破坏,TEM 中电子束加速电压不宜过高。但降低加速电压同时会带来图像分辨率的下降,使 Graphene 的晶格结构变得难以辨认。解决这一矛盾的方法之一是在 TEM 上加装球差矫正器,从而利用较低电子束加速电压,在不引入大量缺陷的条件下,得到 Graphene 的原子像。

图 8 所示为 2008 年 J. C. Meyer 等人的研究成果^[26]。他们利用球差矫正透射电子显微镜 (TEAM),在电子束加速电压 80kV 的条件下,每隔 4s 对样品的同一区域采集一幅高分辨电子显微像,成功地观察到了 Graphene 表面 Stone - Wales (SW)

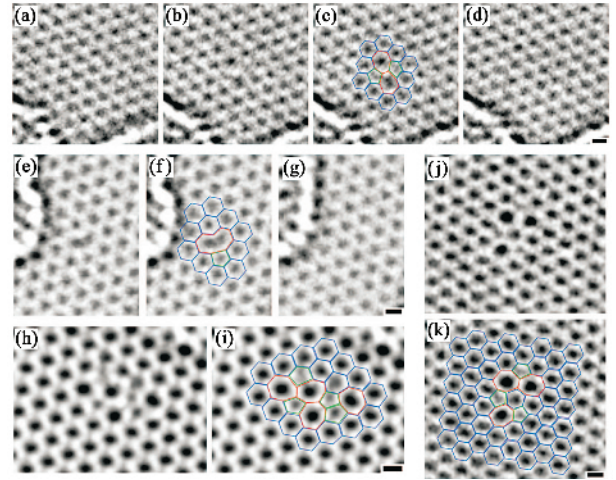


图 8 (a) — (d) 为 Graphene 表面 Stone - Wales 缺陷产生与消失过程 (e) — (g) 为空洞消失过程 (h) — (k) 为更复杂的缺陷形貌(图片引自文献[26])

缺陷的产生与消失,以及空位的消失过程。

SW 缺陷(由相邻的两对 5 元与 7 元环组成)在 sp^2 杂化的碳纳米结构中扮演着重要的角色^[41]。能量为 80keV 的电子束可以传递给碳原子的最大能量为 15.8eV,低于形成空位的能量阈值(17eV),但足以形成 SW 缺陷^[42]。如图 8(a) — (d) 所示,一个无缺陷的 Graphene 样品,在电子束轰击下产生了一个 SW 缺陷,在稳定存在了约 20s 后,缺陷消失,样品重新恢复无缺陷的晶格结构。图 8(e) — (g) 为一个空位的消失过程。空位消失的原因可能是 Graphene 表面吸附的碳原子在自由扩散的过程中被空位捕获,填充到空位上,从而形成一个完整的六元环。

4.2 边缘结构

Graphene 边缘可以分为 Armchair 型和 Zigzag 型。边缘的结构对其电学与磁学性质有很大的影响,这在 Graphene 纳米带中表现尤为明显^[43-49]。边缘的原子结构及其平整程度,强烈影响纳米带中载流子的行为。如果可以控制 Graphene 的边缘结构,得到宽度小于 10nm 且边缘平整的纳米带,将使 Graphene 向着实际应用迈出坚实的一步。这使得 Graphene 的边缘结构研究吸引了众多科学家的兴趣。

图 9 为 Z. Liu 等人于 2009 年,对 Graphene 边缘的透射电子显微学研究结果。他们在 TEAM 中研究高温退火处理的 Graphene 样品,成功地观察到了开放的 Graphene 边缘(图 9),并发现边缘处有孤立苯环及碳原子的存在。这是在实验上第一次观察到

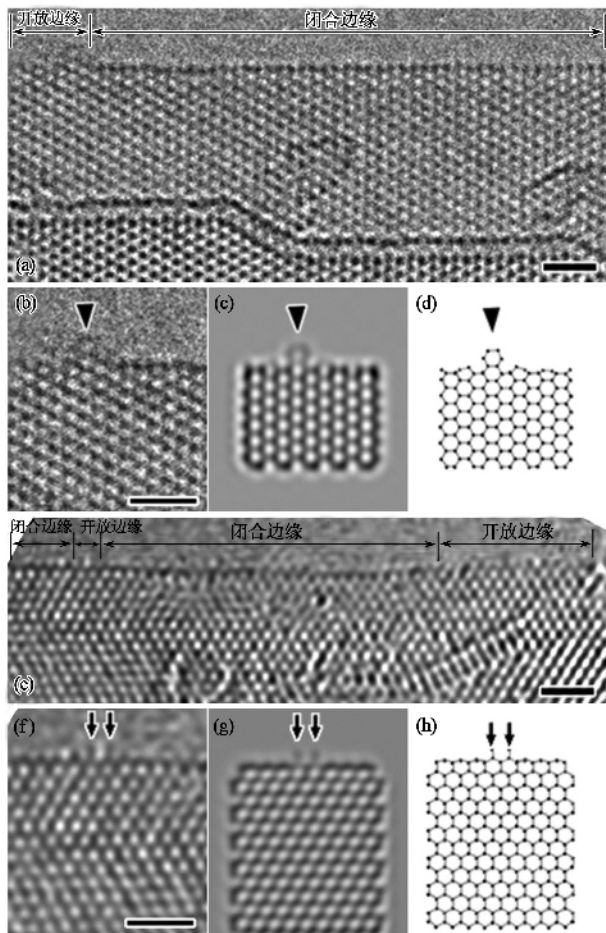


图9 Graphene 闭合及开放边缘结构的高分辨电子显微像(标尺 1nm. 图片引自文献 [27])

Graphene 的开放边缘结构^[27]

此后不久, C. Girit 等人也发表了他们对于自由悬空 Graphene 边缘结构的研究结果^[50]. 同样是借助 TEAM, 他们对同一样品的同一位置每隔 4s 进行重复拍照, 得到一系列的高分辨 TEM 像, 之后将其按拍摄的时间顺序组成录像, 直观地展示了 Graphene 边缘原子运动的动力学过程. 图 10(a) 为这一系列高分辨像的第 1 张, 可以清楚地看到 Graphene 碳原子组成的六边形结构. 图片中间的空洞是由于电子束轰击所造成的. 图 10(b)(c) 为相隔 4s 拍摄的两张图片. 在图 10(b) 中红色菱形所示位置上的碳原子, 在图 10(c) 中消失了, 而在蓝色圆点所示的位置新出现了两个碳原子, 这极有可能是由于原子迁移所导致的. 由于原子迁移所需的能量阈值远低于将原子轰出的能量阈值, 可以预料, 原子的迁移频率要远高于空洞变大的频率, 这与实验所观察到的现象相符. 另外, 他们还观察到 Zigzag 型边缘在电子束轰击下的稳定性比 Armchair 型要高, 这与其理论模拟的结果相吻合.

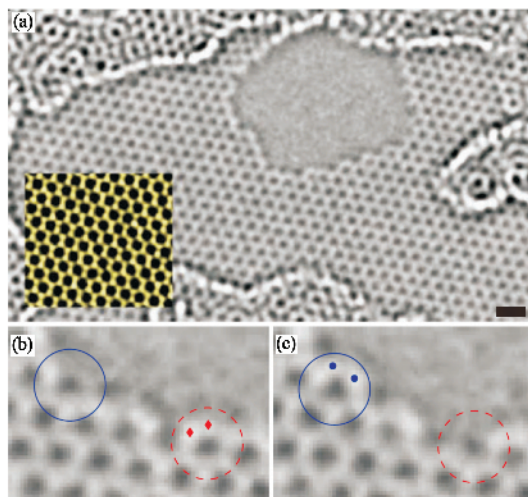


图10 Graphene 边缘原子迁移的动力学过程(标尺 5Å. 图片引自文献 [50])

4.3 表面吸附原子

Graphene 表面的吸附原子主要是氢、氧、碳等原子. 2008 年, J. C. Meyer 等人^[25]利用 TEM 对 Graphene 的同一区域进行重复拍照, 之后将图片进行叠加, 使得到的图像信噪比能有效地提高. 通过 100 张连续图片的叠加, 他们将噪声降到 0.12% 以下, 从而在 Graphene 的洁净表面上观察到了吸附的单个碳原子和氢原子(图 11). 这是第一次在 TEM 中观测到单个氢原子.

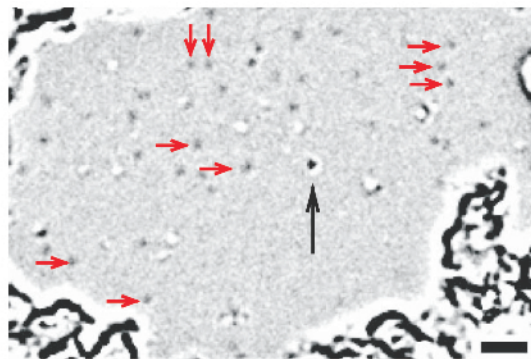


图11 Graphene 表面的吸附原子, 图中黑色箭头所指为碳原子, 红色箭头所指为氢原子(标尺 2 nm. 图片引自文献 [25])

这一研究结果显示了 Graphene 的又一个应用前景, 以洁净的 Graphene 作为载膜, 可以在 TEM 中研究单个纳米颗粒或分子. Graphene 只有一个原子层厚度, 且具有近乎完美的晶格结构, 使得在得到的图像信号中很容易将其信号去除掉. 其良好的导电性, 可以将因电子束轰击而产生的电荷聚集降到最小, 提高图像质量. 图 12 显示了在洁净 Graphene 表面烷烃分子的迁移. 利用 Graphene 实现对原子、分

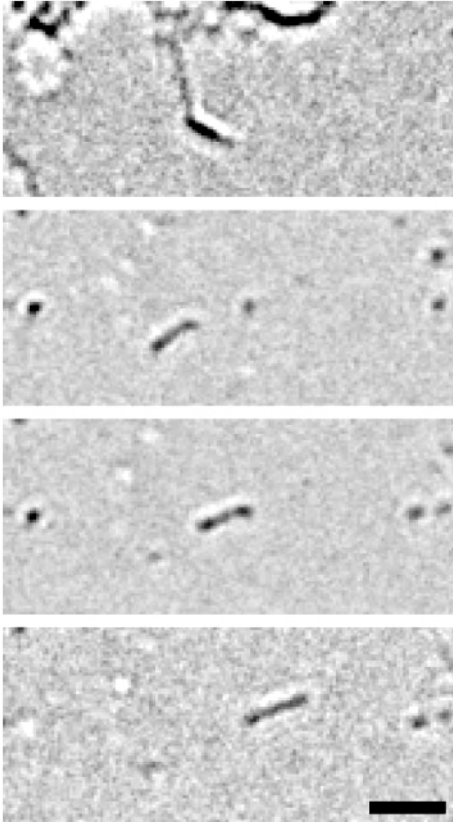


图 12 Graphene 表面上烷烃分子的迁移(标尺 2 nm. 图片引自文献 [25])

子运动的实时观测, 将对其动力学研究产生极大的促进作用。

5 结束语

本文评述了 Graphene 的透射电子显微学研究的最新进展, 利用电子衍射方法和高分辨透射电子显微术可以对 Graphene 的结构特征和原子过程进行表征, 是 Graphene 研究的强有力实验手段之一。短短几年来, Graphene 的研究发展非常迅速, 各种研究成果层出不穷, 展示出了这种理想的二维晶体在基础研究和实际应用中的巨大潜力。

参考文献

- [1] Novoselov K S *et al.* *Science*, 2004, 306 : 666
- [2] Novoselov K S *et al.* *Nature*, 2005, 438 : 197
- [3] Zhang Y B *et al.* *Nature*, 2005, 438 : 201
- [4] Katsnelson M I, Novoselov K S, Geim A K. *Nature Physics*, 2006, 2 : 620
- [5] Novoselov K S *et al.* *Nature Physics*, 2006, 2 : 177
- [6] Geim A K, Novoselov K S. *Nature Materials*, 2007, 6 : 183
- [7] Novoselov K S *et al.* *Science*, 2007, 315 : 1379
- [8] Bunch J S *et al.* *Science*, 2007, 315 : 490
- [9] Schedin F *et al.* *Nature Materials*, 2007, 6 : 652
- [10] Li X *et al.* *Nature NanoTechnology*, 2008, 3 : 538
- [11] Ponomarenko L A *et al.* *Science*, 2008, 320 : 356
- [12] Rijnders G, Blank D H A. *Nature Mater*, 2008, 7 : 270
- [13] Lin Y M *et al.* *Nano Letters*, 2009, 9(1) : 422
- [14] Brar V W *et al.* *Applied Physics Letters*, 2007, 91 : 122102
- [15] Mallet P *et al.* *Physical Review B*, 2007, 76 : 041403
- [16] Marchini S, Gunther S, Wintterlin J. *Physical Review B*, 2007, 76 : 075429
- [17] Vasko F T, Ryzhii V. *Physical Review B*, 2007, 76 : 233404
- [18] Hashimoto *et al.* *Nature*, 2004, 430 : 870
- [19] Ferrari A C *et al.* *Physical Review Letters*, 2006, 97 : 187401
- [20] Meyer J C *et al.* *Nature*, 2007, 446 : 60
- [21] Meyer J C *et al.* *Solid State Communications*, 2007, 143(1-2) : 101
- [22] Campos-Delgado J *et al.* *Nano Letters*, 2008, 8 : 2773
- [23] Dato A *et al.* *Nano Letters*, 2008, 8 : 2012
- [24] Gass M H *et al.* *Nature Nanotechnology*, 2008, 3 : 676
- [25] Meyer J C *et al.* *Nature*, 2008, 454 : 319
- [26] Meyer J C *et al.* *Nano Letters*, 2008, 8 : 3582
- [27] Liu Z *et al.* *Physical Review Letters*, 2009, 102 : 015501
- [28] Warner J H *et al.* *Nano Letters*, 2009, 9 : 102
- [29] Neto A H C *et al.* *Reviews of Modern Physics*, 2009, 81 : 109
- [30] Abergel D S L, Russell A, Fal'ko V I. *Applied Physics Letters*, 2007, 91 : 063125-3
- [31] Blake P *et al.* *Applied Physics Letters*, 2007, 91 : 063124 - 3
- [32] Casiraghi C *et al.* *Nano Letters*, 2007, 7 : 2711
- [33] Venables J A, Spiller G D T, Hanbucken M. *Reports on Progress in Physics*, 1984, 47 : 399
- [34] Fasolino A, Los J H, Katsnelson M I. *Nature Materials*, 2007, 6 : 858
- [35] Ho J H *et al.* *Physical Review B*, 2006, 74 : 085406
- [36] Latil S, Meunier V, Henrard L. *Physical Review B*, 2007, 76 : 201402
- [37] Hass J *et al.* *Physical Review Letters*, 2008, 100 : 125504
- [38] Varchon F *et al.* *Physical Review B*, 2008, 77 : 165415
- [39] Urban K W. *Science*, 2008, 321 : 506
- [40] Krasheninnikov A V, Banhart F. *Nature Materials*, 2007, 6 : 723
- [41] Yoon M *et al.* *Physical Review Letters*, 2004, 92 : 075504
- [42] Smith B W, Luzzi D E. *Journal of Applied Physics*, 2001, 90 : 3509
- [43] Son Y W, Cohen M L, Louie S G. *Nature*, 2006, 444 : 347
- [44] Son Y W, Cohen M L, Louie S G. *Physical Review Letters*, 2006, 97 : 216803
- [45] Han M Y *et al.* *Physical Review Letters*, 2007, 98 : 206805
- [46] Yang L *et al.* *Physical Review Letters*, 2007, 99 : 186801
- [47] Shenoy V B *et al.* *Physical Review Letters*, 2008, 101 : 245501
- [48] Ritter K A, Lyding J W. *Nature Materials*, 2009, 8 : 235
- [49] Stampfer C *et al.* *Physical Review Letters*, 2009, 102 : 056403
- [50] Girit C O *et al.* *Science*, 2009, 323 : 1705