

简介石墨烯的兴起， 波纹结构及应用前景

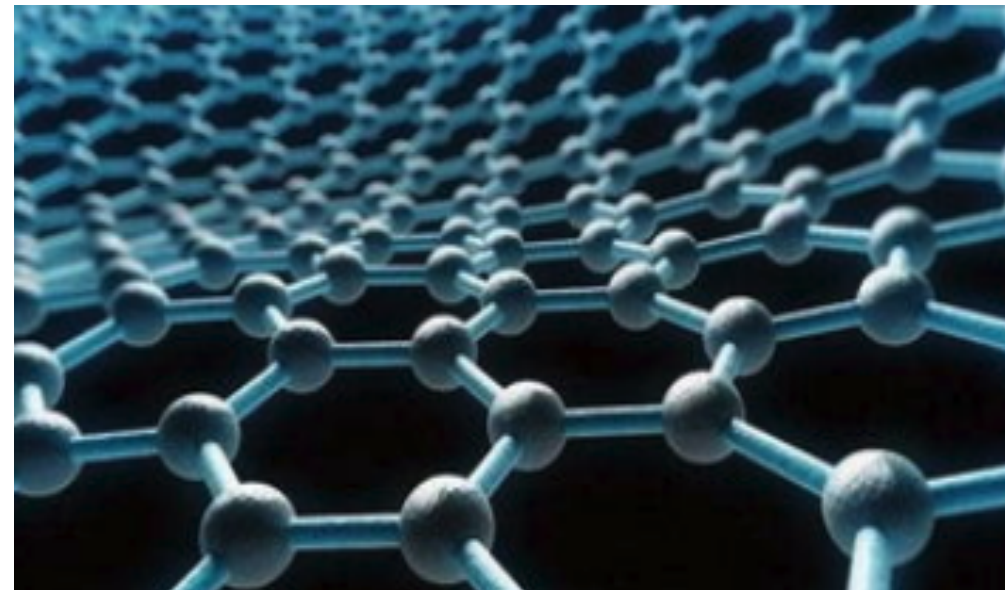
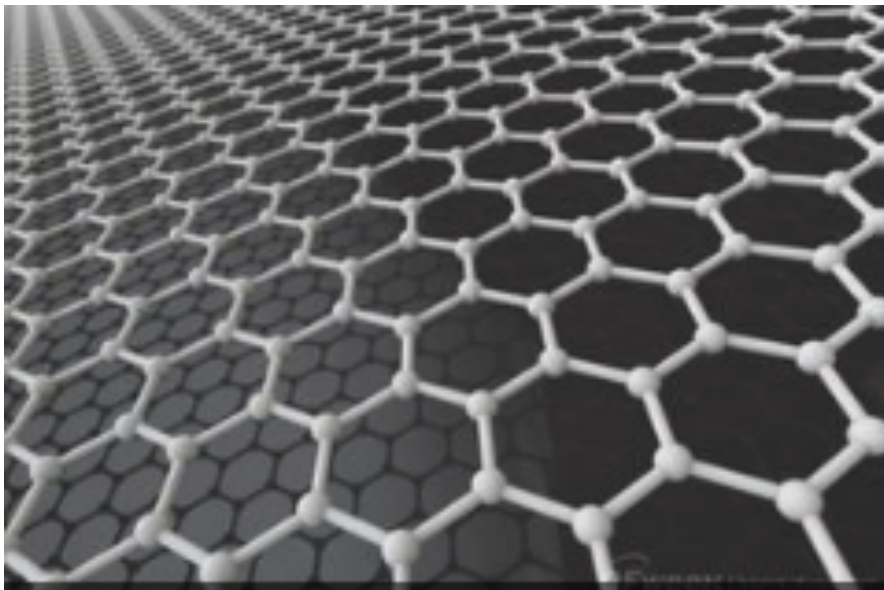
周展冲 物理学院 2019.12.10

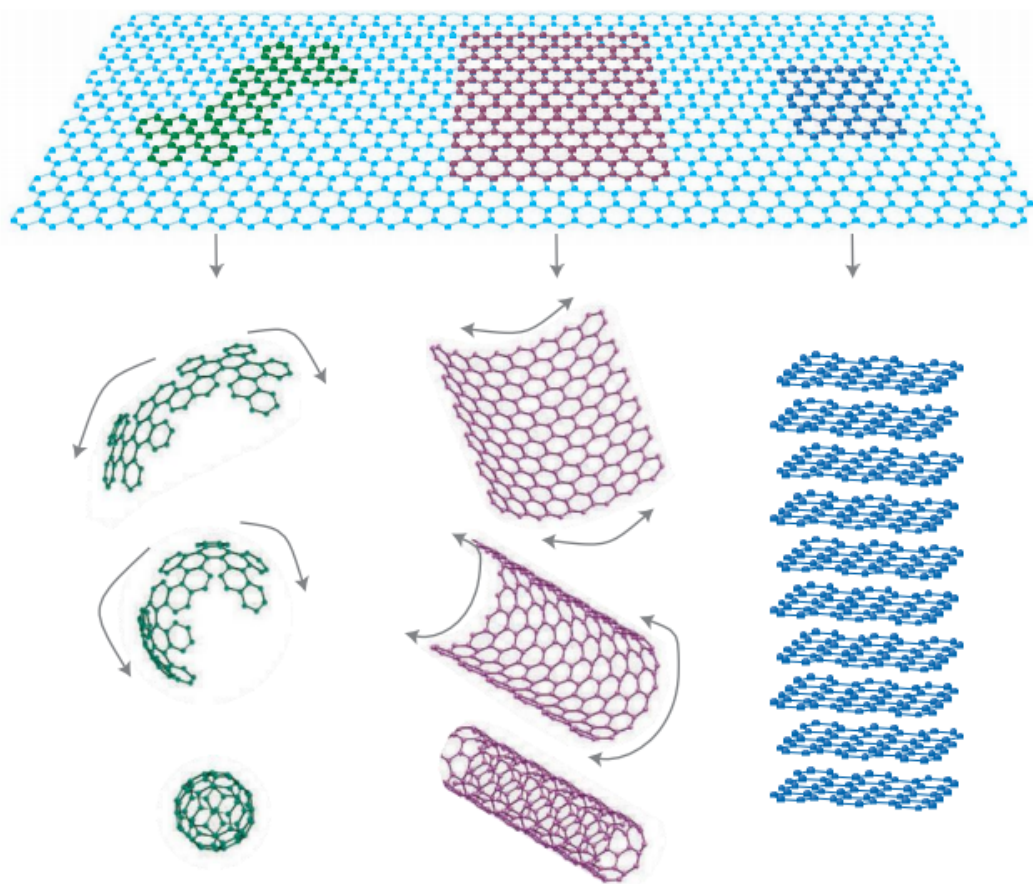
内容提要：

- 1) 石墨烯的兴起
- 2) 关于波纹
- 3) 石墨烯的制备与前景

1) 石墨烯的兴起 (The rise of graphene)

- **背景** : Graphene is a rapidly rising star on the horizon of materials science and condensed matter physics. This strictly two-dimensional material exhibits exceptionally high crystal and electronic quality, and, despite its short history, has already revealed a cornucopia of new physics and potential applications, which are briefly discussed here. Whereas one can be certain of the realness of applications only when commercial products appear, graphene no longer requires any further proof of its importance in terms of fundamental physics. Owing to its unusual electronic spectrum, graphene has led to the emergence of a new paradigm of 'relativistic' condensed matter physics, where quantum relativistic phenomena, some of which are unobservable in high energy physics, can now be mimicked and tested in table-top experiments. More generally, graphene represents a conceptually new class of materials that are only one atom thick, and, on this basis, offers new inroads into low-dimensional physics that has never ceased to surprise and continues to provide a fertile ground for applications.





- 简介** : Graphene is the name given to a flat monolayer of carbon atoms tightly packed into a two dimensional (2D) honeycomb lattice, and is a basic building block for graphitic materials of all other dimensionalities. It can be wrapped up into 0D fullerenes, rolled into 1D nanotubes or stacked into 3D graphite. Theoretically, graphene (or 2D graphite) has been studied for sixty years, and is widely used for describing properties of various carbon-based materials. Forty years later, it was realized that graphene also provides an excellent condensed-matter analogue of (2+1)-dimensional quantum electrodynamics, which propelled graphene into a thriving theoretical toy model. On the other hand, although known as an integral part of 3D materials, graphene was presumed not to exist in the free state, being described as an ‘academic’ material and was believed to be unstable with respect to the formation of curved structures such as soot, fullerenes and nanotubes. Suddenly, the vintage model turned into reality, when free-standing graphene was unexpectedly found three years ago and especially when the follow-up experiments confirmed that its charge carriers were indeed massless Dirac fermions. So, the graphene ‘gold rush’ has begun。

- **本不应该存在的材料：**

- **1.Mermin-Wagner定理：**经典物理认为，晶体由具有连续对称原子结构的完美有序粒子组成。但1966年的Mermin-Wagner定理打破了该观点：在一维和二维原子结构中(例如原子链或者原子薄膜)，不可能长期存在完美排列的粒子。
- **2.Mermin-Wagner原理：** the melting temperature of thin films rapidly decreases with decreasing thickness, and the films become unstable (segregate into islands or decompose) at a thickness of, typically, dozens of atomic layers For this reason, atomic monolayers have so far been known only as an integral part of larger 3D structures, usually grown epitaxially on top of monocrystals with matching crystal lattices
- **3.补充观点；** A complementary viewpoint is that the extracted 2D crystals become intrinsically stable by gentle crumpling in the third dimension (for an artist' s impression of the crumpling, see the cover of this issue). Such 3D warping (observed on a lateral scale of ≈ 10 nm) leads to a gain in elastic energy but suppresses thermal vibrations (anomalously large in 2D), which above a certain temperature can minimize the total free energy

- 石墨烯的简短历史（制备）：

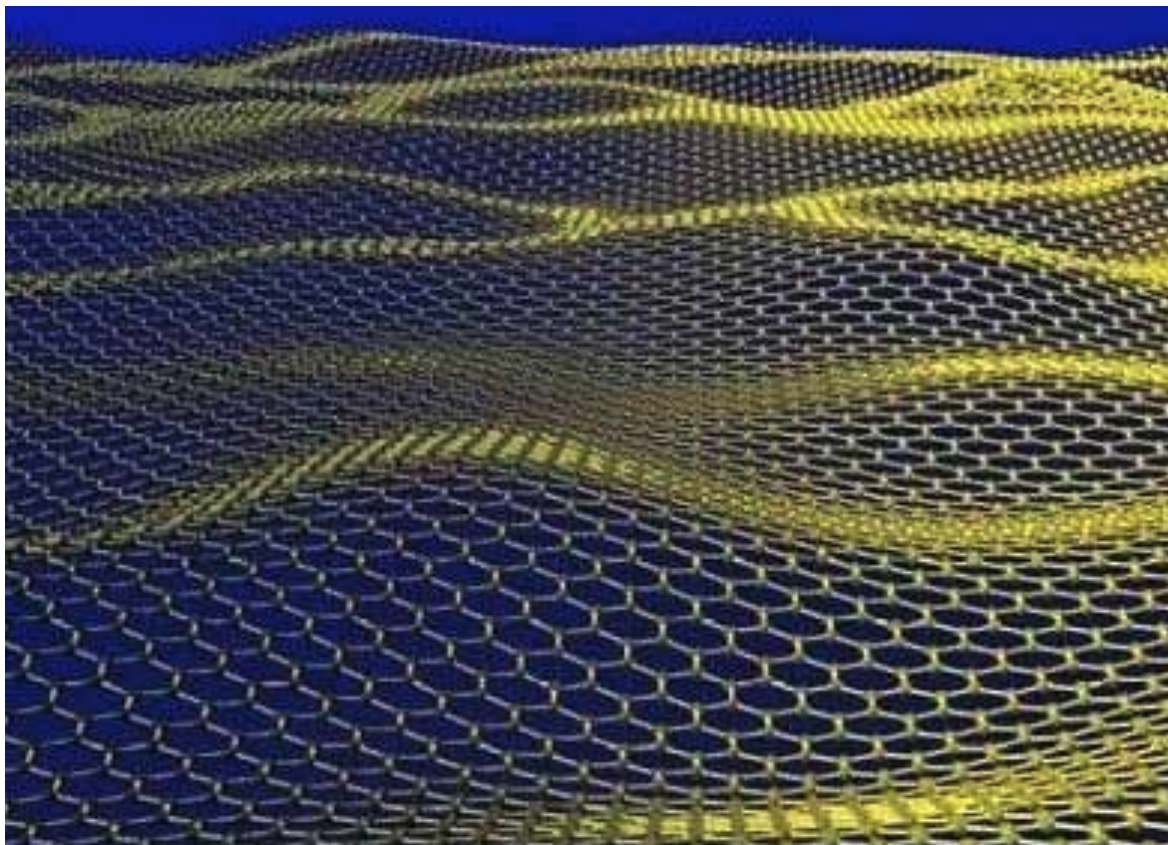
- 1.什么是2D晶体？什么又是3D晶体？对于石墨烯如何区分？

- 2.分离石墨烯：早期尝试集中于化学剥离。为此，首先将大块石墨插入，以便石墨烯平面被中间原子或分子层隔开。通常这会产生新的3D材料。但是，在某些情况下，可以将大分子插入原子平面之间，以提供更大的分离度，从而可以将所得化合物视为嵌入3D矩阵中的孤立石墨烯层。此外，人们通常可以在化学反应中去除嵌入分子，从而获得由重新堆积和滚动的石墨烯组成的污泥。由于其不可控制的特性，迄今为止，石墨污泥仅引起的兴趣有限。也有少量尝试生长石墨烯。到目前为止，与通常用于生长碳纳米管的方法相同，仅产生的100层厚的石墨薄层另一方面，通过碳氢化合物在金属基材上的化学气相沉积和SiC的热分解，外延生长了单层和很少层的石墨烯通过表面科学技术研究了此类膜，其质量和连续性仍然未知。直到最近，在SiC上获得的几层石墨烯的电子性质仍得到了表征，揭示了高迁移率的载流子。石墨烯的外延生长可能提供了通往电子应用的唯一可行途径，并且危在旦夕，朝着这个方向的迅速进展是可以预期的。看起来有希望但尚未尝试的方法是在催化表面例如Ni或Pt上使用先前证明的外延，然后在石墨烯上沉积绝缘载体并化学去除初级金属基材。

- **“淘金热”：**
- **1.** 尽管人们对基于石墨烯的电子产品持乐观态度，但“石墨烯”微处理器不太可能在未来20年出现。但是，许多其他基于石墨烯的应用可能已经成熟。
- 复合材料领域， 电池领域， 关于碳纳米管， 关于石墨烯。

- **2. “淘金热之后” ？**

2) 关于波纹 (The structure of suspended graphene sheets)



- 石墨烯的物理结构令人困惑。
- 一方面，石墨烯似乎是严格的二维材料，具有如此高的晶体质量，以至于电子可以传播亚微米距离而不会发生散射。
- 另一方面，根据理论和实验，完美的二维晶体不可能以自由状态存在。可以通过争论迄今的研究所有石墨烯结构都是较大的三维结构的部分来避免这种不相容性，这些三维结构要么由块状衬底支撑，要么嵌入三维矩阵中。在这里，我们的报告了在真空或空气中自由悬浮在微型支架上的各个石墨烯片。这些膜只有一个原子厚，但是它们仍显示出远距离的结晶顺序。
- Jannik Meyer通过透射电子显微镜进行的研究表明，这些悬浮的石墨烯片并非完全平坦：它们表现出固有的微观粗糙感，因此表面法线变化了几度，并且面外变形达到1nm。原子薄的单晶膜为研究和新技术提供了广阔的空间，而在三维中观察到的波纹可能为二维晶体的稳定性提供了微妙的原因。

使用已建立的微机械裂解和石墨烯鉴定程序进行电子束光刻和许多蚀刻步骤，以获得附着在微米级金属支架上的石墨烯微晶。



图1.悬浮的石墨烯膜的TEM图像

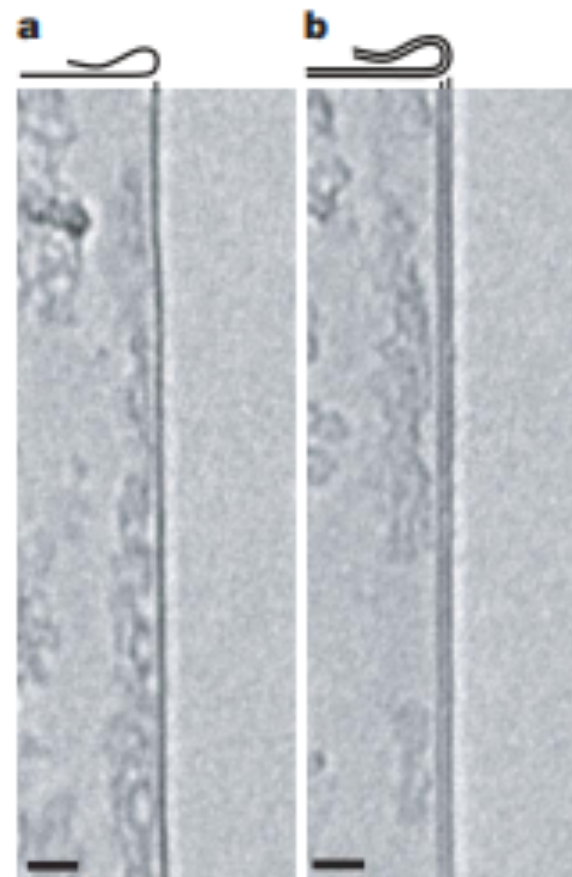


图2.单层与双层石墨烯的TEM特征

- 通过分析纳米束电子衍射图的平面面积（与入射角的关系）来直接区分单层石墨烯和较厚的样品。

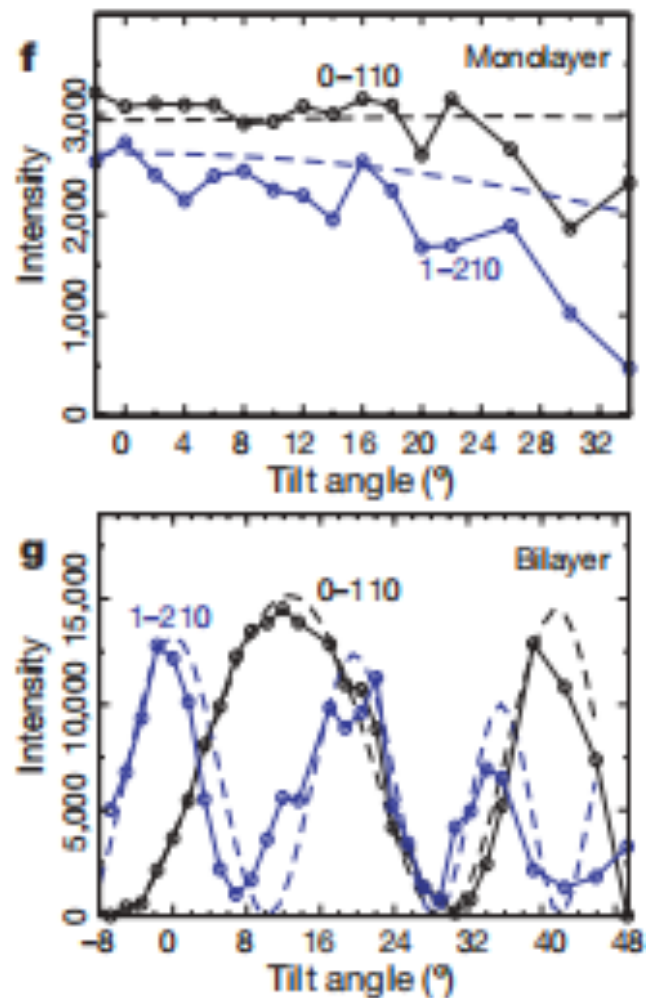
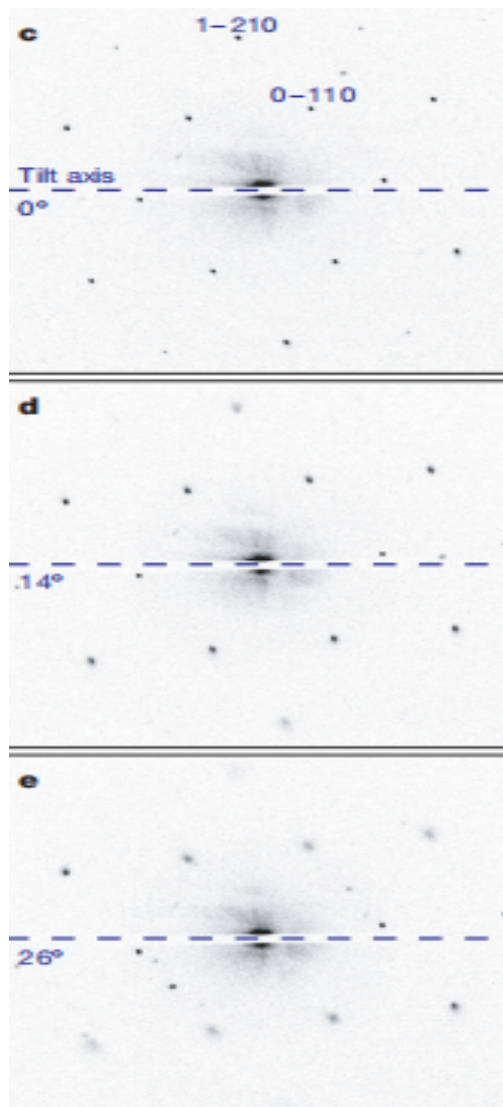
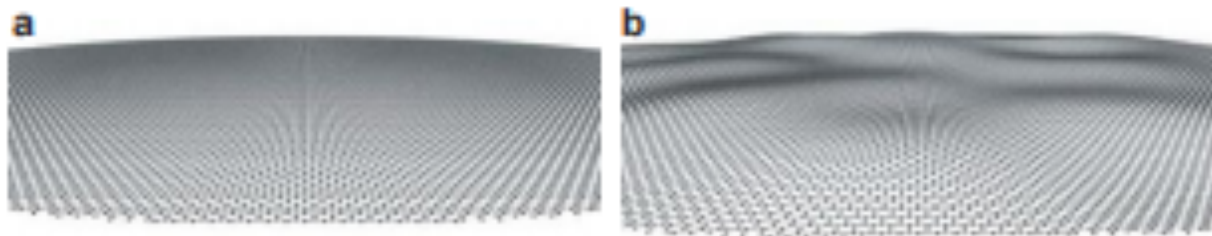
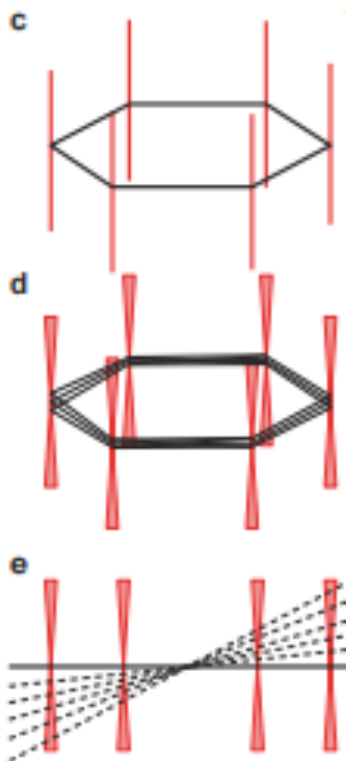


图3.单层石墨烯在三个倾斜角度处的衍射图样

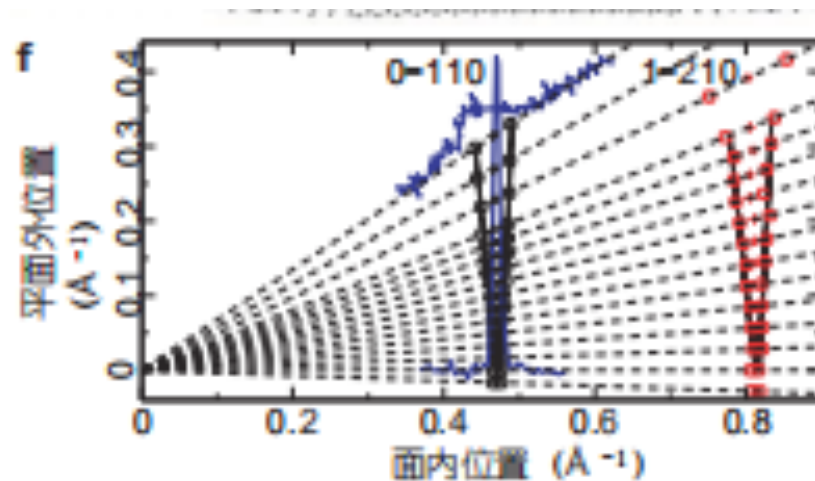
图4.对单层与双层石墨烯做同样的数据分析



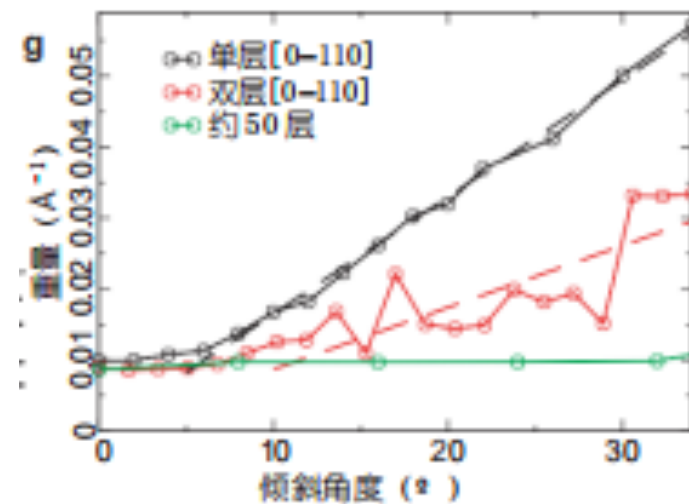
a.真实空间中的平面石墨烯晶体（透视图）
b.波纹石墨烯的透视图



c.平面的倒数空间
d.波纹的倒数空间
e.波纹下的衍射光斑



f.单层石墨烯中具有倾斜角衍射峰的演变



g.衍射峰的FWHM与倾斜角的关系

- 为了从以上实验中估计波纹的空间范围L
- 从两个观察入手：L不能大幅度地（大于几倍）小于衍射电子的相干长度。否则，上面的非相干叠加模型将被一个相干叠加所取代，在该模型中，我们可以看到尖锐的峰，并且图 2f 中的实验强度与计算强度之间的偏差也更大。相干长度估计约为 10 nm，因此波纹必须具有介观（几纳米）大小，而不是原子尺度。其次，衍射峰的光滑高斯形状需要在亚微米照明区域内提供大量 N 个不同方向的取向，这为我们提供了L的上限。极简假设要求 L不等于25 nm。这些定性的考虑与我们对波纹石墨烯片的模拟衍射图一致。从已知曲率和波纹的尺寸L，我们估计它们的高度约为1nm。

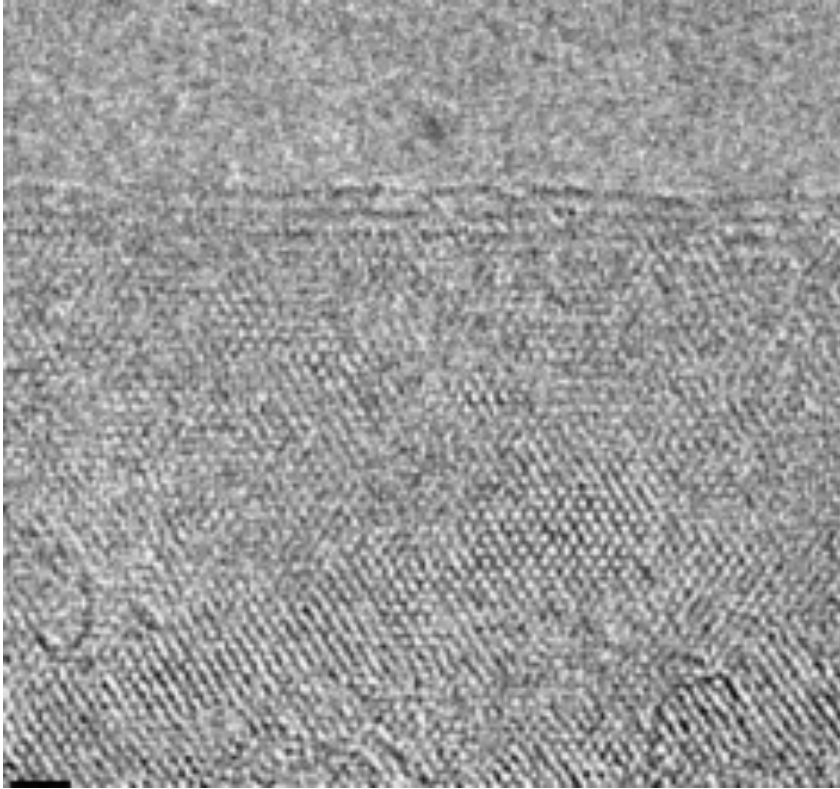


图4：石墨烯膜的原子分辨率图像

原子分辨率 TEM 成像也强烈支持上述数量级估计。不幸的是，对于单层石墨烯来说，这种平滑的波纹度是无法观察到的，因为如前所述，衍射强度随倾斜角的变化很小，并且无法预期或实际上没有观察到由于波纹引起的额外对比度。另一方面，两层或更多层六边形晶格的可见性在很大程度上取决于其倾斜角，因此，可以预期到几层石墨烯的表面起伏会导致不同亮度的区域。这些区域在图4中清晰可见，并具有几纳米的特征尺寸，该尺寸略小于上面对单层石墨烯中L的估计值，在该值中，横向波纹也可能更大。重要的是，原子分辨率图像显示波纹是静态的，因为否则，曝光期间的变化将导致附加对比度模糊。

3) 石墨烯的制备与前景

1. **制备**：机械剥离法，氧化还原法，取向附生法，碳化硅外延法，赫默法，化学气相沉积法

2. **前景**：基础研究，传感器，晶体管，柔性显示屏，新能源电池，海水淡化，储氢材料，航空航天，感光原件，复合材料，生物领域

谢谢！