

石墨烯纳米结构的原子级精准构造

陈辉^{1,2,3} 杜世萱^{1,2,3} 高鸿钧^{1,2,3,†}

(1 中国科学院物理研究所 纳米物理与器件实验室 北京 100190)

(2 中国科学院大学 物理科学学院 北京 100049)

(3 松山湖材料实验室 东莞 523808)

2021-01-21 收到

† email: hjgao@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20210506

Atomically-precise construction of graphene nanostructures

CHEN Hui^{1,2,3} DU Shi-Xuan^{1,2,3} GAO Hong-Jun^{1,2,3,†}

(1 Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(2 University of Chinese Academy of Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(3 Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China)

摘要 相比单层石墨烯, 特定构型的石墨烯纳米结构具有更加新奇的物理性质, 被认为是构筑基于石墨烯功能纳米器件的基本单元。由于纳米结构的性质对其局域原子构型非常敏感, 可控制备高质量的、原子级精确的石墨烯纳米结构并研究其奇特的电子学和自旋电子学性质是实现其器件应用的必要前提。目前, 实验构筑锯齿形石墨烯纳米带及其面内异质结、纳米孔洞以及量子点已取得很多重要进展, 但是具有复杂结构的功能化石墨烯纳米结构的构筑与物性研究仍存在挑战。文章介绍作者在原子级精确构造石墨烯纳米结构方面取得的系列科研进展。运用可控制备技术与高精度的极低温强磁场扫描隧道显微镜, 探索在不同衬底上制备高质量的、具有特定构型的石墨烯纳米结构, 并尝试对制备的石墨烯纳米结构进行原子级精准的操纵, 实现构造“用户定制”的功能化石墨烯纳米结构。此系列工作发展了石墨烯纳米结构精确可控制备方法, 为研究复杂纳米结构与物性提供了新的思路。

关键词 石墨烯, 原子级精准, 纳米结构, 折叠, 扫描隧道显微镜

Abstract Compared with pristine monolayer graphene, graphene nanostructures (GNSs), that is, low-dimensional sp^2 -based nanocarbons, exhibit more interesting and novel properties which may be applied to construct graphene-based nanodevices. The electronic properties of these nanostructures have been predicted to depend sensitively on the atomic configuration parameters such as shape, size, edges, vacancies and adatoms. Therefore, it is crucial to construct well-defined, atomically-precise GNSs, and to study their unique properties. We have conducted a series of experiments to fabricate high-quality GNSs with special configurations on various substrates using precisely-controlled methods and low-temperature, strong-magnetic-field scanning tunneling microscopy. Through manipulation of the latter, we have constructed atomically-precise, custom-designed graphene nanostructure origami. These results provide new platforms for constructing carbon nanostructures with engineered quantum properties.

Keywords graphene, atomically-precise, nanostructures, origami, scanning tunneling microscopy

1 引言

碳的同素异形体，最常见的包括：石墨、钻石及无定形碳，很早就开始被人类使用与研究^[1]。石墨烯是一种只有单原子厚度(约0.335 nm)，由碳原子经 sp^2 杂化形成的六角蜂窝状结构的二维晶体材料。完美的单层石墨烯带隙为零，导带与价带在狄拉克点交汇，电子作为无质量的狄拉克费米子传输，迁移率非常高^[2-5]。自2004年英国曼彻斯特大学的安德烈·盖姆(Andre Geim)和康斯坦丁·诺沃肖罗夫(Konstantin Novoselov)首次通过胶带机械剥离的方法制备出单层石墨烯样品以来，石墨烯优异的电学、力学、热学、光学等特性被陆续报道^[4, 5]。然而，石墨烯最大的“缺点”就是没有能隙，限制了其在半导体工业中的应用前景^[3]。因此，对石墨烯进行一定程度的改性以实现对其能带结构的精确调控，是突破石墨烯应用局限的一个重要途径之一。

石墨烯作为理想的二维碳纳米材料，被认为是其他 sp^2 杂化碳材料的“母体材料”^[1, 2, 6]。对石墨烯最直接的调控方式，就是将石墨烯进行卷曲、裁剪、堆垛等，形成不同原子构型的纳米结构(图1(a))。此外，最近麻省理工学院的科学家首次实验发现，将两片石墨烯按照某些特定的小角度堆叠(魔角)，可以观测到非常规超导电性等奇

特的性质^[7-10]。对石墨烯进行各种操作得到特定形状的同时，原子排列构型包括边界排列方式、旋转角度、卷曲角度等都会对其性质产生很大的影响^[6]。此外，研究局部的空位(图1(b))、增原子和替代掺杂(图1(c))等缺陷也对石墨烯性质产生很大的影响^[11, 12]。因此，如何原子级精确地构筑具有特定构型的石墨烯纳米结构，引入新的物理特性，是石墨烯研究领域的一个重要的方向。

高质量石墨烯纳米结构的制备，可以分为“自上而下”与“自下而上”两种方法(图2)。“自上而下”方法^[13, 14]优势在于形状、尺寸等参数可控性强，与硅工艺兼容性好，能很好地结合多种微加工手段，是大规模制备石墨烯电子器件的重要途径。然而，缺点在于设备昂贵，成本较高，制备出的石墨烯纳米结构的缺陷密度、边界构型通常很难控制，且难以制备宽度20 nm以下的纳米结构，无法批量制备样品满足工业化的需求。“自下而上”方法的优势在于所制备的石墨烯纳米结构的质量非常高，可达到原子级精确。目前，主要的自下而上制备原子级高质量石墨烯纳米结构的方法主要是表面合成方法，即在一定温度条件下，利用金属表面的催化作用使得前驱体分子都按照完全一致的反应路径发生化学合成反应，从而得到均一原子构型的石墨烯纳米结构^[15-18]。

石墨烯纳米结构种类丰富，构型多样，展现出不同于本征单层石墨烯的独特性质。目前探索精确可控并实现“用户定制”的石墨烯纳米结构的制备方法仍然是一个重大挑战^[6]。在以下三节中，将主要介绍作者近期通过可控生长技术与扫描隧道显微镜(STM)在石墨烯纳米结构的构筑与物性调控方面的研究进展，包括在石墨烯特定碳原子上形成氢原子

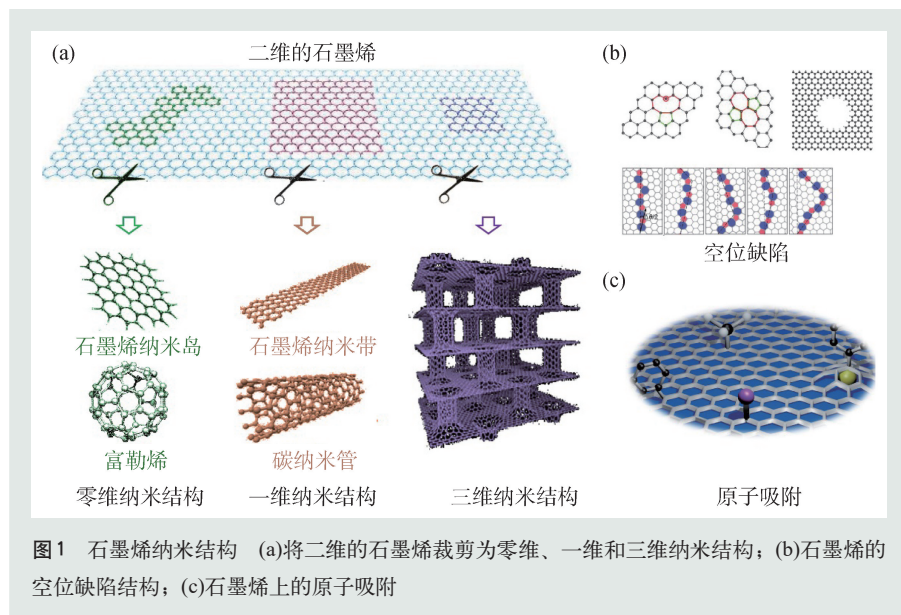


图1 石墨烯纳米结构 (a)将二维的石墨烯裁剪为零维、一维和三维纳米结构；(b)石墨烯的空位缺陷结构；(c)石墨烯上的原子吸附

吸附、六角石墨烯纳米岛的构筑和圆形纳米岛的构筑及折叠操纵。

2 三分之一氢化石墨烯的制备

氢原子被认为是最简单的石墨烯的吸附物^[19]。石墨烯晶格中的氢原子吸附在碳原子上并与碳原子成键后，被吸附的碳原子与近邻的碳原子间由本征的 sp^2 杂化变成了 sp^3 杂化。理论计算和实验测量证实，在吸附单个氢原子后， π 态的石墨烯体系中的单个 p_z 轨道被移除，从而可以引入一个净磁矩。因此，可控吸附单个氢原子就可以在石墨烯晶格中可控“写入”自旋，为石墨烯自旋器件提供了新的思路^[20]。如果化学吸附在石墨烯上的氢原子数量增多，就形成了氢化石墨烯。氢化石墨烯按照吸附排列可以分为随机吸附和有序吸附。相比随机分布的氢化石墨烯，具有一定有序性的氢化石墨烯可以在无能隙的本征石墨烯中引入一个可观测的能隙^[21]。此外，对于有序的氢原子吸附情形，当不同子晶格上的碳原子被氢原子吸附的数量差非常大时，将引入磁有序，形成石墨烯相关的铁磁或者反铁磁等磁性材料。理论预测发现，氢原子的吸附位置以及被氢原子吸附的位于不同子晶格碳原子的比例会对氢化石墨烯的性能产生很大的影响^[22]。当氢原子均匀地在某些特定碳原子上化学吸附，形成具有单一吸附构型的晶态氢化石墨烯，并且引入不同于本征石墨烯的新物理性质，被认为是一种新型的石墨烯衍生材料。例如，石墨烯的所有碳原子都被氢原子吸附，A原子与B原子吸附的氢原子分别朝向相反的方向(双面氢化)，从而形成 sp^3 杂化碳原子的新型二维材料，被称为“石墨烷(graphane)”。理论计算发现，石墨烷在本征石墨烯的狄拉克点处打开一个非常大的能隙(3.5 eV)^[23]。而如果只是石墨烯晶格中的一套子晶格上的碳原子(A原子或者B原子)吸附了氢原子，而且所有氢原子朝向相同(单面氢化)，即石墨烯中一半的碳原子被氢化，形成的新型二维材料

则称为“半氢化石墨烷(graphone)”。理论计算发现，graphone具有铁磁性^[24]。

早在2009年，Geim课题组实验上首次报道了有序氢化石墨烯的制备。他们通过电子透射显微镜的电子衍射证明了自由态的石墨烯被氢原子吸附后形成了晶态结构，并推测所合成的晶态石墨烯为完全氢化的石墨烷结构。他们在研究中发现，在实际的氢化过程中可能形成复杂的成键结构，使得样品上依然有很多无序结构^[25]。最近，研究人员在Cu^[26, 27]和Ir^[21]等衬底上合成晶态石墨烯取得了重要进展。但是，不难发现，所合成的

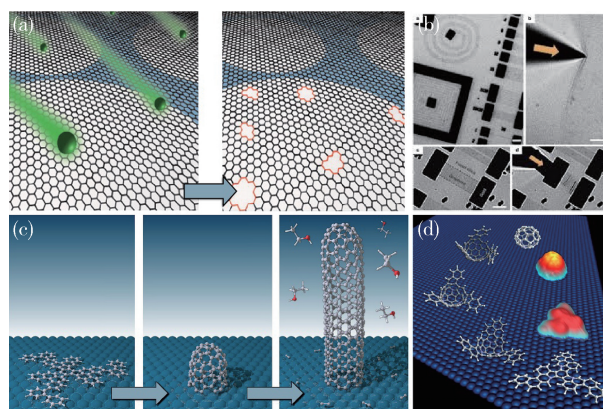


图2 制备石墨烯纳米结构的方法 (a, b)“自上而下”方法：利用外来的离子、电子等多种过程处理，得到不同形貌的纳米尺寸结构^[13, 14]；(c, d)“自下而上”方法：通过巧妙的化学反应、原子操纵等手段，按照设计的路径，构筑出特定形状与原子构型纳米结构的方法^[15, 16]

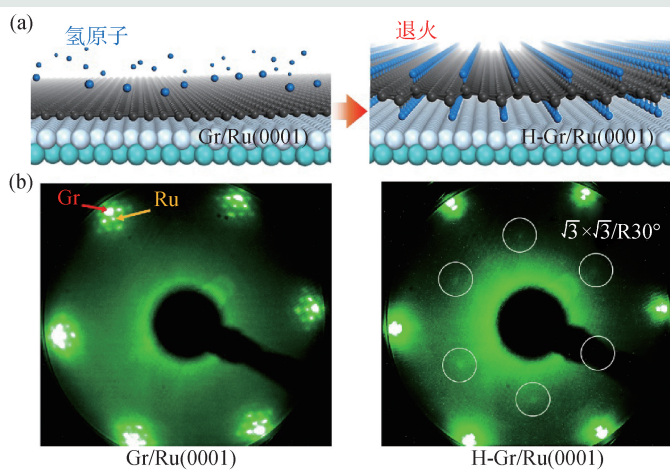


图3 Ru(0001)上高质量的三分之一氢化石墨烯的制备示意图(a)以及LEED点阵(b)。其中 $\sqrt{3} \times \sqrt{3} / R30^\circ$ 是相对石墨烯晶格常数的 $\sqrt{3}$ 倍，旋转 30° 的超晶格结构

晶态石墨烯都是不连续的局部有序结构, 同一样品上会混有多种构型的有序氢化结构, 单一有序构型的面积不足 $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$, 会对进一步的应用产生很大的困难。例如, 由于不同构型的氢化石墨烯的性质会有很大差异, 使得对所制备的氢化石墨烯进行裁剪的过程中, 无法确定氢原子的具体构型, 对后期的器件制备与表征带来了不确定性。因此, 实验上需要进一步探索在石墨烯上原子级精确地构筑大面积均匀的单一构型氢化结构。

在目前合成石墨烯的衬底中, Ru(0001)单晶由于其表面可以外延生长的厘米量级高质量单晶石墨烯, 是制备大面积均匀的单一构型氢化石墨烯的最佳衬底(图 3(a))。之前研究报道中, Ru(0001)单晶表面外延生长的石墨烯与金属基底的晶格失配形成的摩尔周期, 对外来金属原子和功能有机分子具有选择性吸附。利用高真空环境下的射频等离子体发生器产生的氢原子对石墨烯样品进行氢化处理。低能电子衍射(LEED)阵列显示, 相对于氢化前的石墨烯样品, 在石墨烯对应的点阵 $\sqrt{3} \times \sqrt{3} / R30^\circ$ 位置出现了一套新的

格点(图 3(b))。拉曼光谱测量中发现, 石墨烯出现被氢化的特征, 并且相对于氢化前的石墨烯样品, 氢化后石墨烯的G和2D特征峰恢复, 预示着Ru基底与石墨烯之间的界面有氢原子存在并有效地减弱了石墨烯与金属基底的强相互作用。高分辨的扫描隧道显微镜(STM)图像(图 4(a), (b))与基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算(图 4(c), (d))相结合证明, 氢原子与 $\sqrt{3} \times \sqrt{3} / R30^\circ$ 位置的碳原子化学成键形成长程有序的双面氢化结构。该结构中碳氢比为三比一, 因此称之为三分之一氢化石墨烯。高分辨STM图像中条纹特征说明, 三分之一氢化石墨烯的电子态密度空间分布中有很强的各向异性。

在样品表面连续测量的LEED阵列和大面积STM图像证明, 晶态三分之一氢化石墨烯可以延展到整个 $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 表面。三分之一氢化构型在超高真空中加热到 900°C 后依然稳定存在, 并且在大气环境中暴露后也保持稳定。

样品表面随着氢化次数增加的结构衍变结果表明(图 5): 少量氢化处理后, 氢原子选择性地化学吸附在顶位区域(图 5(b)); 随着氢原子量的增加, 面心立方密堆积的空位和六角密堆积的空位区域出现氢原子化学吸附, 同时顶位区域开始形成三分之一氢化结构(图 5(c))。最后, 整个样品形成了晶态的三分之一氢化结构(图 5(d))。

扫描隧道显微谱(STS)测量发现, 三分之一氢化石墨烯相对氢化前费米面附近电子态密度虽然有显著降低, 但是并未打开一个能隙。这一结果与石墨烯氢化后打开一个能隙的预期不一致。DFT理论计算发现, 三分之一石墨烯能带结构中展现各向异性, 即在某一对称性方向上展现具有狄拉克锥的半金属性质, 而其他对称性方向上展现具有能隙的半导体性质^[28]。

Ru(0001)上成功制备具有各向异性能带结构的三分之一氢化石墨

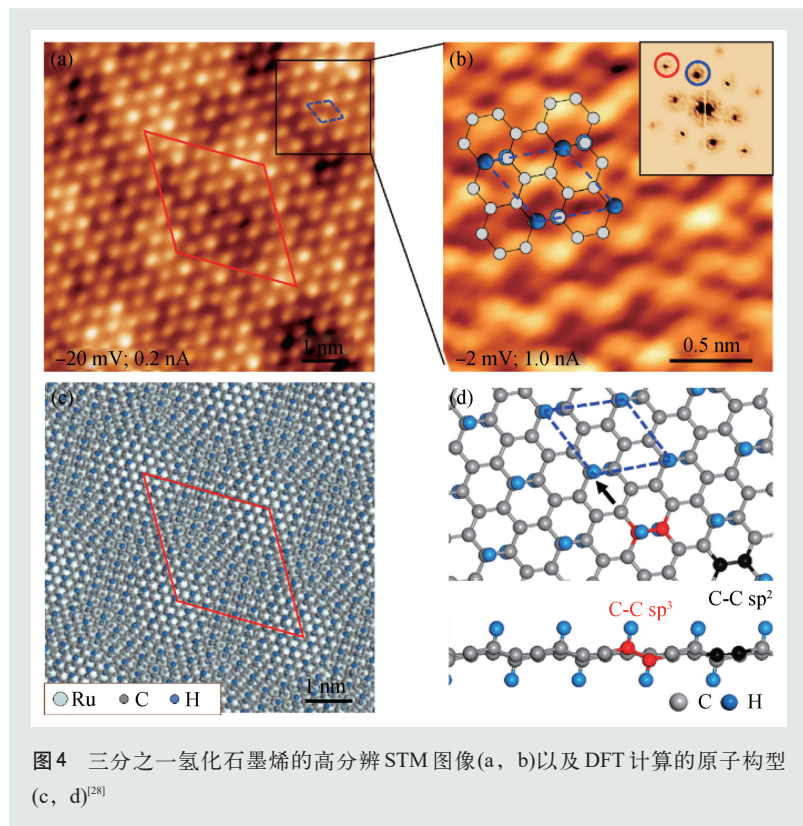


图4 三分之一氢化石墨烯的高分辨STM图像(a, b)以及DFT计算的原子构型(c, d)^[28]

烯，为构筑高质量的石墨烯功能化衍生材料以及相关性质应用的研究提供了新的思路。

3 六角锯齿型边界石墨烯纳米岛及硅插层结构的构筑

将石墨烯裁剪为纳米结构可以产生两种基本边界构型：扶手椅(armchair)构型与锯齿(zigzag)构型。早在2006年，加州大学伯克利分校的Steven G. Louie教授研究组在*Nature*上发表的文章中指出，与armchair边不同，zigzag边展现出自旋极化的边界态^[29]。因此，zigzag边的石墨烯纳米结构被认为是石墨烯未来在自旋电子学应用的基本单元^[30]。目前为止，在实验上对zigzag石墨烯边界上的边界态研究集中在少数衬底上的石墨烯纳米带^[31, 32]。然而，相比较石墨烯纳米带，零维的石墨烯纳米岛具有边长与形状多样的特点，而且是构建未来石墨烯量子点基本单元^[33, 34]。研究石墨烯纳米岛的边界及边界态，可进一步理解有限长度边界与相交边界的边界态以及它们之间的相互作用，从而对设计与构建基于石墨烯边界态的电子器件非常重要。

目前拥有高质量zigzag边界的石墨烯纳米岛只能通过自下而上的方法在金属衬底上制备而成。然而，Yan Li等人发现，在这种拥有高质量的zigzag边界上由于占据低能量位置的边界态与金属衬底的强相互作用，使得边界态是缺失的^[35]。边界态的缺失导致了对石墨烯纳米点边界态的研究以及零维的石墨烯纳米结构在石墨烯基纳米电子器件及自旋电子器件的应用受到了很大的限制。

通过在石墨烯与Ir(111)之间插入单层Si获得类自由态的石墨烯纳米岛^[37, 38]，可以有效解决由于边界与基底的强相互作用而无法观测到边界态的问题(图6)。首先，通过“自下而上”方法，Ir(111)上六角的石墨烯岛被成功制备(图6(a))。石墨烯岛的尺寸小于100 nm，展现了由于石墨烯和Ir(111)表面零转角堆垛形成的晶格常数失配导致的周期为2.5 nm的摩尔超结构，并具有高质量的原子级精确的zigzag边界。石墨烯的边界态由于边界与Ir表面的强相互作用而无法被观测到。为

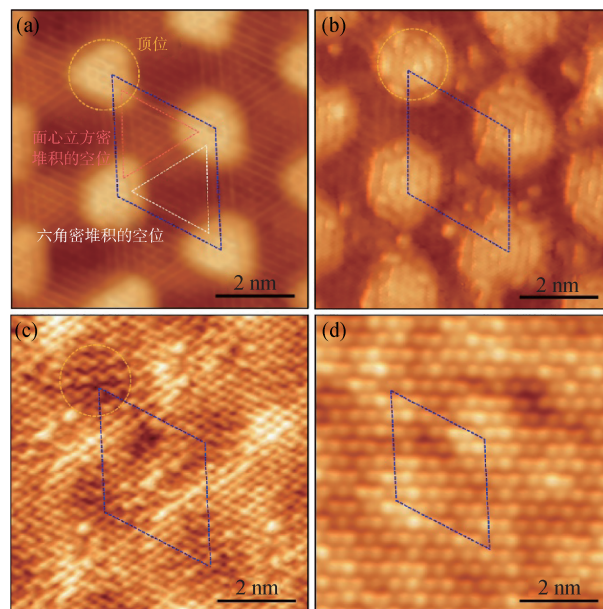


图5 三分之一氢化石墨烯制备过程中，样品表面随着氢原子量增加的结构衍变^[28]

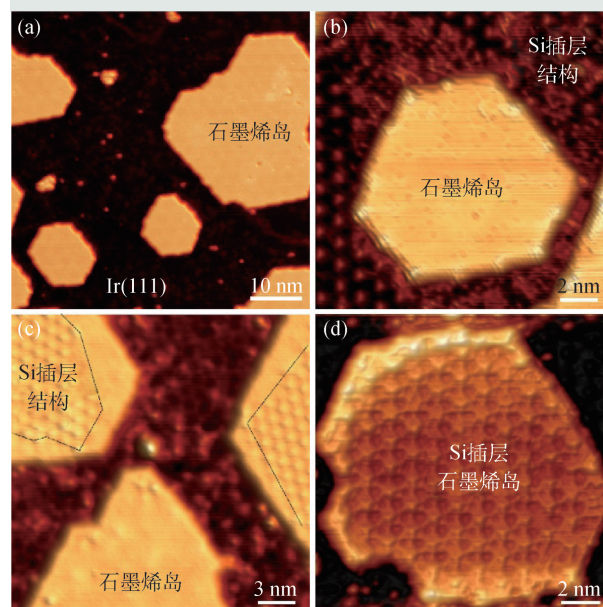


图6 Ir(111)上生长的zigzag边石墨烯纳米岛及插硅前后的STM图像^[36]

了减弱石墨烯与Ir衬底的强相互作用，利用Si插层技术在石墨烯岛和Ir衬底之间成功地插入了一层Si原子层。Si原子开始在裸露的Ir表面形成1.2 nm周期的有序摩尔超结构，并逐渐全部占据裸露的Ir表面(图6(b))。随着Si原子数量的增加，石墨烯岛中心开始出现Si的插层结构(图6(c))，随后扩展到整个石墨烯岛(图6(d))。

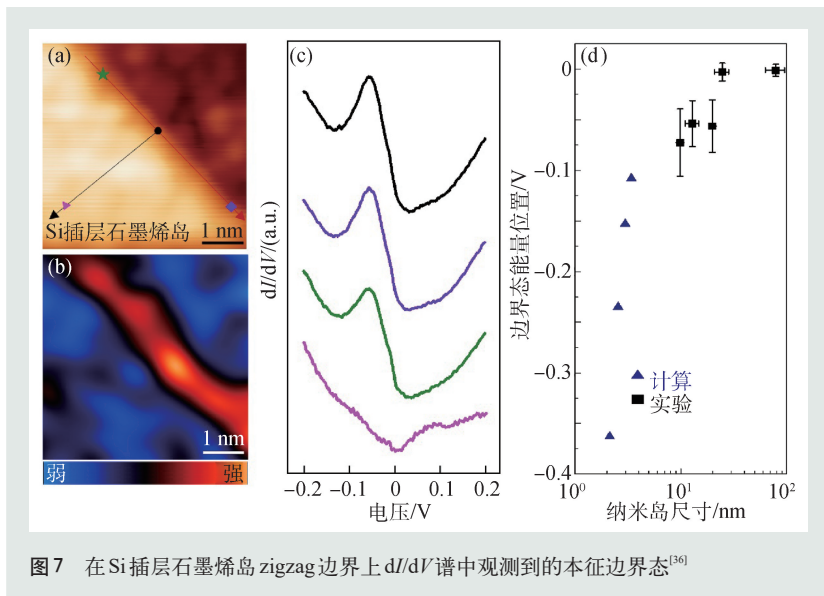


图7 在Si插层石墨烯岛 zigzag 边界上 dI/dV 谱中观测到的本征边界态^[56]

进一步，在Si插层后(图7(a))，实验结合密度泛函理论(DFT)计算表明费米面附近的电子态为zigzag边界上的边界态。分别沿着垂直与平行于石墨烯岛的一个直边的方向采集了一系列的微分电导谱 dI/dV 谱。在垂直于边界的方向，在边界采集的 dI/dV 谱中-0.05 V 的能量位置处有一个很强的峰。在石墨烯岛上做的 dI/dV 谱发现，远离边界处并没有发现这个峰(图7(b))。沿着平行于边界方向做的 dI/dV 谱发现，这个很强的峰一直能被观察到。在-0.05 V 能量下采集的 dI/dV 空间分布证明，这个峰在空间分布上局域在边界(图7(c))。对不同尺寸的石墨烯纳米岛的边界态进行研究表明，由于尺寸受限导致的量子限域效应，石墨烯边界态随着石墨烯岛尺寸的变大向费米面处偏移(图7(d))。

这项工作中，在Ir(111)表面成功获得了具有高质量 zigzag 边界的六边形石墨烯纳米岛。通过Si插层技术，制备出近自由状态的纳米岛并测量了岛本征的边界态，边界态随着岛尺寸的增加而向费米面移动。该工作为研究金属衬底上高质量石墨烯纳米结构的自旋极化边界态奠定了基础。

4 圆盘型石墨烯纳米岛的可控构筑

虽然通过Si插层技术可以很好地恢复石墨烯的本征电子态，但是与硅的作用力还是会限制对

石墨烯岛的可控操纵。在所有石墨烯与衬底的作用力中，多层石墨烯之间的范德华力是一种非常弱的相互作用力。如果将石墨烯岛与衬底间的作用力减弱至范德华力，是实现石墨烯岛可控操纵的一个有效的解决方案。作者基于此想法，选择在石墨材料的表面可控构筑石墨烯纳米岛。

采用的方法是两部合成法：第一步自上而下的方法，对层状石墨样品最上层的石墨层进行多次射频等离子刻蚀和退火，在石墨最上层表面制备出纳米尺度的

孔洞。孔洞的尺寸与刻蚀处理的时间成正比，第二步，在刻蚀出较大的孔洞后，热退火到1200 °C，孔洞结构在高温下进行转移与融合，最后变为大小均匀的盘状石墨烯岛(图8(a), (b))。

此外，除了具有单一原子排序的单晶石墨烯纳米岛，高温退火处理过程中由于岛融合过程中的边界错位，会产生具有两个不同原子取向的双晶石墨烯纳米岛。在两个晶畴的界面会形成热力学稳定的，由五元环与七元环相间排列组成的5-7-5-7石墨烯晶界。这种均一大小的盘状石墨烯岛与其上结构均匀的5-7-5-7石墨烯晶界为未来基于石墨烯晶界的纳米尺度的电子器件奠定了基础(图8(c), (d))。

石墨烯岛与衬底间的高度为0.35 nm，与石墨块体材料中层间的间距相符，从而证明石墨烯岛与石墨烯衬底作用力是非常弱的范德华力。作者开始小试牛刀，在这种与衬底弱相互作用力的石墨烯岛上进行可控操纵实验。通过将扫描隧道显微镜中的金属针尖与石墨烯岛靠近，沿着法线方向移动，可以对石墨烯岛进行平移操纵；而沿着石墨烯岛的切线方向，可以对石墨烯岛进行旋转操纵。图9(a), (b)是一个通过针尖操纵旋转双晶石墨烯纳米岛的例子。旋转前后的STM图像表明(图9(c), (d))，石墨烯岛上的原子取向与石墨烯衬底的取向发生了一定角度的旋转，从而产生了

新的摩尔周期结构。

5 石墨烯纳米岛原子级精准折叠

由于石墨烯优异的力学性能，对石墨烯纳米岛的操纵不限于例如平移与旋转的平面内操控，还可以对其进行更加复杂的操纵。最为经典的复杂操纵即石墨烯的“折纸术”。

“折纸术”是一种把纸张折出各种特定形状和花样的艺术。艺术家们通过精妙的手法，把简单与单调的二维纸张变成丰富多彩的三维结构。受这种艺术的启发，折叠操纵经常被巧妙地用在很多科学技术前沿领域，用来构筑形状与功能各异的结构、器件甚至机器，例如生物学领域可以将DNA单链折叠成复杂的二维形状的方法等^[40]。在宏观尺度下，受折纸术的启发，科学家已经能够构建出石墨烯功能器件甚至机器模型^[41]。理论预测发现，在原子尺度，通过对石墨烯的弯曲折叠，可以构筑出具有新奇电子学特性的纳米结构^[42, 43]。这些电子学特性对局域的空位、增原子、边界等缺陷结构非常敏感。

实验上实现原子级精确的纳米尺度的石墨烯折叠却没有报道。“石墨烯折纸术”这一概念最早来源于1995年Ebbesen和Hiura通过原子力显微镜在石墨最表面的台阶处发现了折叠现象^[44]。随后，研究人员在用扫描探针技术在石墨表面测量时也观察到了折叠现象。在折叠过程中，石墨烯出现了撕裂、褶皱等缺陷，很难实现原子级精确可控^[45-47]。目前，实现原子级精确折叠实验的瓶颈在于被折叠的石墨烯面积过大或者质量不高，使得在折叠过程中会出现缺陷以及折叠方向受限。

图10(a)显示的是通过扫描隧道显

显微镜针尖依次实现对同一个石墨烯岛的折叠与解折叠的示意图。将针尖首先放置于岛的边缘，并且逐渐减小针尖与岛边缘的垂直距离，增加针尖与岛边缘的静电力。随后将针尖沿着某一个特定的方向移动，岛的边缘被针尖提起并向针尖移动的方向移动，最后被提起的部分折叠在另一部分上，形成石墨烯折叠纳米结构。在这个折叠导致

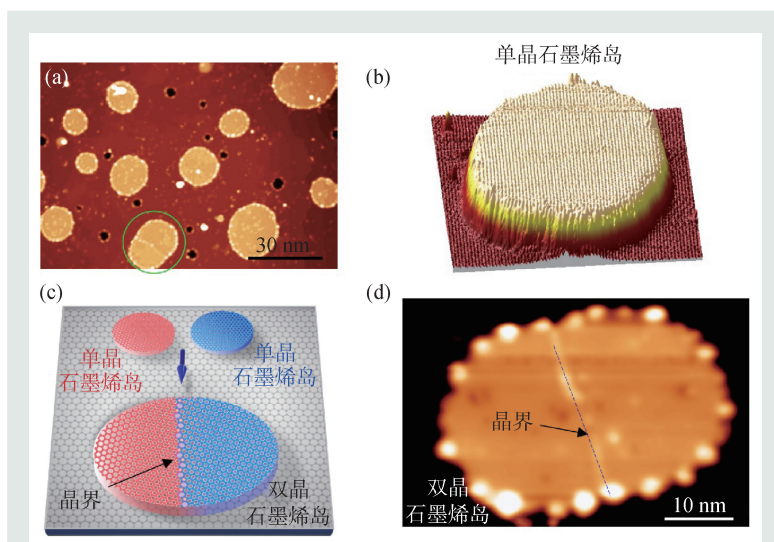


图8 石墨表面上圆盘型石墨烯纳米岛的构筑 (a)圆盘型石墨烯纳米岛的大面积STM形貌图；(b)单晶石墨烯纳米岛的三维原子分辨图像；(c)单晶石墨烯纳米岛拼成带有5-7-5-7晶界的双晶石墨烯纳米岛的示意图^[39]；(d)双晶石墨烯纳米岛的STM形貌图

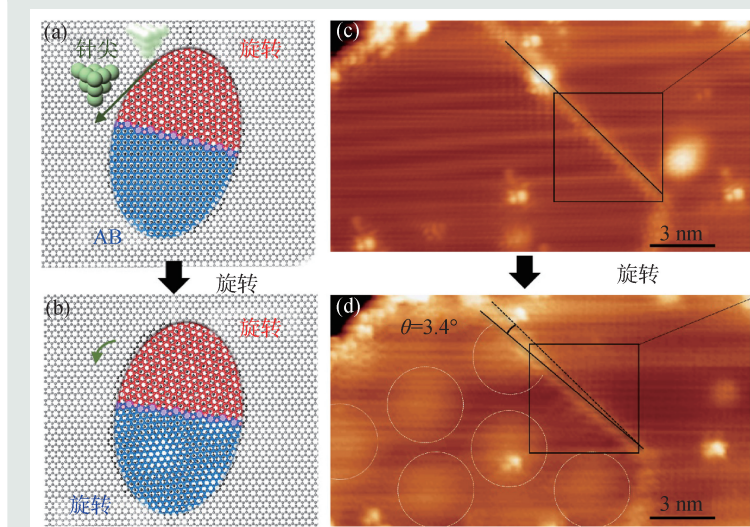


图9 石墨烯纳米岛的旋转操纵 (a, b)石墨烯纳米岛旋转前后的示意图，旋转后由于石墨烯纳米岛的原子取向与石墨衬底的原子取向发生旋转，产生新的摩尔周期结构；(c, d)旋转前后石墨烯纳米岛的STM形貌图。通过对比晶界的方向可以得到旋转的角度为 3.4° ^[39]

的复杂纳米结构中，被提起的石墨烯片折叠后与剩下的片形成平整的堆垛结构，并且在连接部分形成了一个半闭合的管状结构。同样，如果将针尖放置于折叠石墨烯纳米结构中被折叠部分的边缘并逐步缩小针尖与边缘的垂直距离，沿着与折叠时候相反的方向移动，被折叠部分重新被针尖提起，并跌落在石墨表面上，恢复折叠前的状态。这一折叠与解折叠石墨烯纳米岛的过程可以沿着任意方向多次可逆地进行。折叠过程中，并未产生原子缺陷，使得折叠形成的纳米结构具有很高的质量与确定的原子构型(图 10(b))。在折叠纳米结构的三维图像中，平整的双层堆垛结构与管状边界结构上的原子构型可以非常清晰地被分辨^[48]。之所以说那是双层结构，是通过测量平整部分与衬底的高度 0.7 nm(大致为多层石墨烯中层间距的两倍)确定的。同时，折叠形成边界的横

截曲线更加确定其管状的特征。

如前言所述，相互旋转堆叠的两层石墨烯的性质对其旋转的转角非常敏感。那么，是否可以对折叠石墨烯结构中的双层堆垛石墨烯的转角进行精细调控呢？从简单的几何关系来看，折叠后形成的双层石墨烯的旋转角度与折叠的方向一一对应。因此，调控不同的折叠方向就可以实现双层堆垛石墨烯转角的精细调控。实验上，对同一个石墨烯纳米岛依次沿着不同方向进行反复地折叠与解折叠操作。图 11(d)–(f)展示的是其中 3 个典型的沿着不同方向折叠形成的纳米结构。在多次折叠与解折叠后，石墨烯岛恢复最开始的形貌(图 11(a)–(c))。通过比较小范围的原子分辨图像，发现在整个折叠过程中，石墨烯岛原子构型没有发生任何变化，从而证明 STM 方法对石墨烯纳米结构进行折叠是构筑高质量双层石墨烯堆垛的一种无损且温和的方式。

通过选择折叠方向来构筑不同的特定角度的双层堆垛结构的直接证据就是，在折叠后，双层石墨烯上出现了各种周期的摩尔条纹结构。在实验中，抽取典型的两个不同方向折叠产生的摩尔条纹结构，通过计算可以得到，它们的旋转转角分别为 1.6° 和 54.4° ^[48]。总结实验中所实现的所有角度分布可以看出，这种 STM 折叠方法所构筑的石墨烯堆垛角度几乎可以涵盖所有角度且精度可以达到 0.1° 。

除了平整的旋转堆垛结构，一维的管状边界结构也可以被精确调控。这种一维的管状结构与碳纳米管非常类似。碳纳米管结构可以认为是把石墨烯沿着特定方向卷起形成的一维结构。卷的方向不同，就会形成不同的手性构型。同样，沿着不同方向折叠石墨烯纳米岛，可以形成不同手性构型的管状边界。用类似碳纳米管的描述指数可以描述所合成的一维管状结构。在两个

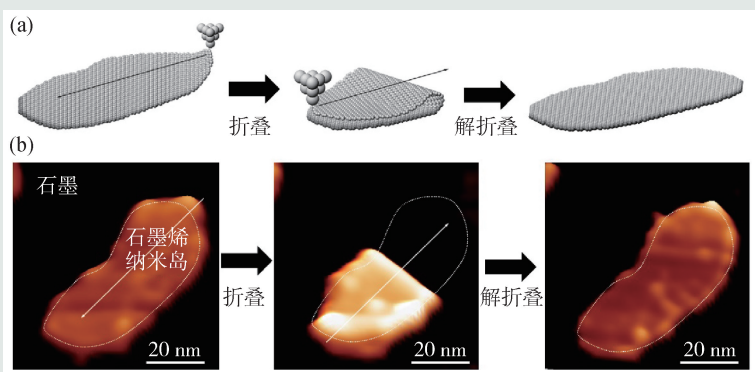


图 10 原子级精确石墨烯折纸术构筑三维石墨烯纳米结构^[48]

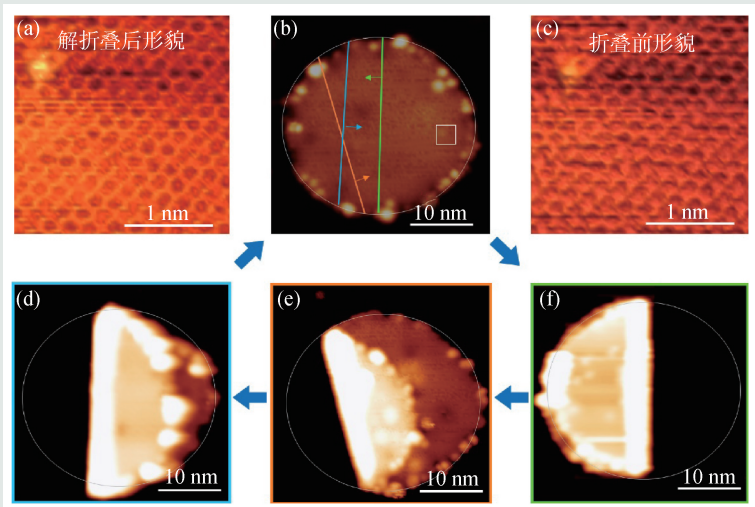


图 11 折叠方向精确控制以及角度连续可调的旋转堆垛双层石墨烯的构筑^[48]

典型的折叠构筑管状结构的STM图像中,根据管的方向与晶格方向的夹角以及管的宽度,就可以定出它们的结构指数,分别为(10, 8)和(12, 3)。根据相应的指数,通过计算也拟合了相应的管状边界模型以及STM模拟图,与实验基本一致^[48]。

管状边界上采集的 dI/dV 谱中展现出与碳纳米管上类似的由一维电子特性导致的范霍夫奇异点相关的特征。虽然,两个管是通过同一个石墨烯岛折叠产生的,但是不同指数的管体现的一维电子态完全不同。因此,通过选择特定的折叠方向,所构筑管状边界的一维原子构型与电子态密度可以精确地被调控^[48]。

这种STM折叠方法,不仅限于折叠单晶的石墨烯纳米岛,而是一种更加普适的操纵方法。通过选择不同形貌的石墨烯纳米岛,就可以构筑包含更加复杂的二维堆垛和一维管状的折叠纳米结构。例如,在碳纳米管领域,将两根不同指数的碳纳米管无缝连接。这种分子异质结在两侧具有不同的物理性质,是一维碳基的金属—半导体、半导体—半导体和金属—金属异质结的结构基础与构筑分子尺度器件的理想结构。一直以来,可控构筑两侧具有特定指数碳纳米管的分子异质结很难实现。通过折叠双晶石墨烯纳米岛,可以构筑包含不同管状边界的类似的分子异质结结构(图12(a))。双晶石墨烯岛上的两个晶畴由一个5-7-5-7晶界分开。折叠形成的异质结两侧的管状结构指数分别为(9, 4)和(10, 3),晶格取向的夹角为 32° (图12(b))。异质结两侧管状结构的范霍夫奇异点能量位置差别很大,并且在异质结上观测到了新的电子态(图12(c))。当然,如果沿着另一方向对双晶石墨烯进行折叠,就可以构筑出另一套指数的分子异质结。因此,STM折叠的方法可以精确调控折叠边界异质结的原子构型与能带结构。

这项工作发展了一种原子级精准控制的折叠技术,不仅可以实现石墨烯纳米结构,原理上也可

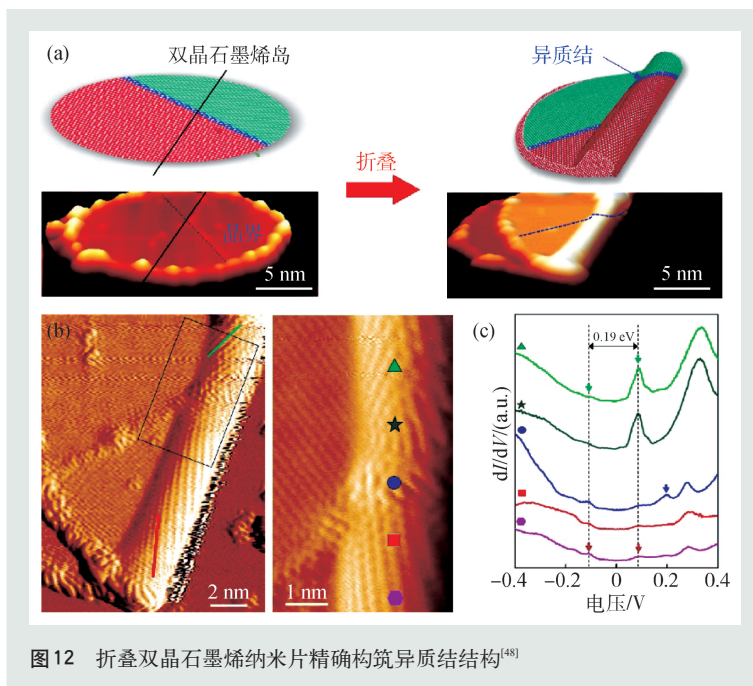


图12 折叠双晶石墨烯纳米片精确构筑异质结结构^[48]

以用于制备和构筑其他新型二维原子晶体材料(例如:MoS₂、BN、WTe₂等)的折叠纳米结构及其量子器件^[49]。同时,也可以构筑多种二维原子晶体材料复杂折叠结构,并研究其新奇物理现象。例如,探索魔角旋转堆垛双层石墨烯的超导电性以及研究一维碳纳米管异质结的输运性质及其应用等等。

6 总结与展望

自单层石墨烯在实验室被成功剥离以来,研究人员就一直尝试以简单的石墨烯二维平面结构为母体在原子尺度上构造出类似富勒烯、碳纳米管等维度多样且物性丰富的人工碳纳米结构材料,以促进石墨烯在未来纳米电子学中的广泛应用。本文主要介绍了我们在特定原子形貌与结构缺陷的石墨烯纳米结构精准构造方面的一些初步探索与实验进展。最终,通过将扫描隧道显微镜中针尖末端几个金属原子作为微观世界中的“手”,成功构造出原子级精准、可用户定制的石墨烯折叠结构,实现了石墨烯纳米结构的“折纸术”。

当前,石墨烯与其他二维材料的基础研究领域依然广受关注,在维度上,不仅在大面积^[50]、高质量超平整^[51]的材料制备方面不断努力

开拓,而且在低维与高精度的石墨烯纳米结构的构筑上也不断探索与创新。近两年,除了本文介绍的石墨烯折叠工作^[48],原子级精确的功能化石墨烯纳米带^[52, 53]、石墨烯纳米孔洞^[54]、石墨烯量子点^[55]等一系列纳米结构都取得了重大突破。但是,目前仍存在许多问题待深入研究,如不同种类和维度的石墨烯纳米结构的连接与组装,其他二维材料纳米结构的精准构筑,基于高质量、高精度的石墨烯纳米结构的器件构建与输运测量等。这些问题的突破也将会很大程度上推动石墨

烯及其他二维材料纳米结构在纳米科技中的应用。

致谢 感谢中国科学院大学物理学院张余洋教授、美国范德堡大学 S. Pantelides 教授、美国马里兰大学的欧阳敏教授、中国科学院物理研究所的孙家涛教授、包德亮博士、陶蕾博士、张现利给予的理论支持与讨论;感谢肖文德教授、阙炎德博士、王东飞博士、钱凯博士、郭辉博士、张帅博士、钱国健在样品制备、STM 测量和数据处理方面提供的帮助。

参考文献

- [1] Georgakilas V, Perman J A, Tucek J *et al.* Chem. Rev., 2015, 115:4744
- [2] Geim A K, Novoselov K S. Nat. Mater., 2007, 6: 183
- [3] Castro Neto A H, Peres N M R, Novoselov K S *et al.* Rev. Mod. Phys., 2009, 81: 109
- [4] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V *et al.* Nature, 2005, 438: 197
- [5] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V *et al.* Science, 2004, 306: 666
- [6] Segawa Y, Ito H, Itami K. Nat. Rev. Mater., 2016, 1: 15002
- [7] Cao Y, Fatemi V, Demir A *et al.* Nature, 2018, 556: 80
- [8] Cao Y, Fatemi V, Fang S *et al.* Nature, 2018, 556: 43
- [9] Lu X, Stepanov P, Yang W *et al.* Nature, 2019, 574: 653
- [10] Yankowitz M, Chen S W, Polshyn H *et al.* Science, 2019, 363: 1059
- [11] Banhart F, Kotakoski J, Krasheninnikov A V. ACS Nano, 2011, 5: 26
- [12] Terrones H, Lv R T, Terrones M *et al.* Rep. Prog. Phys., 2012, 75: 062501
- [13] O'Hern S C, Boutilier M S H, Idrobo J C *et al.* Nano Lett., 2014, 14: 1234
- [14] Bles M K, Barnard A W, Rose P A *et al.* Nature, 2015, 524: 204
- [15] Otero G, Biddau G, Sanchez-Sanchez C *et al.* Nature, 2008, 454: 865
- [16] Sanchez-Valencia J R, Dienel T, Groning O *et al.* Nature, 2014, 512: 61
- [17] Cai J, Ruffieux P, Jaafar R *et al.* Nature, 2010, 466: 470
- [18] Ruffieux P, Wang S, Yang B *et al.* Nature, 2016, 531: 489
- [19] Criado A, Melchionna M, Marchesan S *et al.* Angew. Chem. Int. Edit., 2015, 54: 10734
- [20] González-Herrero H, Gómez-Rodríguez J M, Mallet P *et al.* Science, 2016, 352: 437
- [21] Balog R, Jørgensen B, Nilsson L *et al.* Nat. Mater., 2010, 9: 315
- [22] Gao H L, Wang L, Zhao J J *et al.* J. Phys. Chem. C, 2011, 115: 3236
- [23] Sofo J O, Chaudhari A S, Barber G D. Phys. Rev. B, 2007, 75: 153401
- [24] Zhou J, Wang Q, Sun Q *et al.* Nano Lett., 2009, 9: 3867
- [25] Elias D C, Nair R R, Mohiuddin T M G *et al.* Science, 2009, 323: 610
- [26] Tjung S J, Hollen S M, Gambrel G A *et al.* Carbon, 2017, 124: 97
- [27] Lin C, Feng Y, Xiao Y *et al.* Nano Lett., 2015, 15: 903
- [28] Chen H, Bao D L, Wang D *et al.* Adv. Mater., 2018, 30: 1801838
- [29] Son Y W, Cohen M L, Louie S G. Nature, 2006, 444: 347
- [30] Han W, Kawakami R K, Gmitra M *et al.* Nat. Nanotechnol., 2014, 9: 794
- [31] Tao C G, Jiao L Y, Yazyev O V *et al.* Nat. Phys., 2011, 7: 616
- [32] Magda G Z, Jin X, Hagymasi I *et al.* Nature, 2014, 514: 608
- [33] Wang W L, Meng S, Kaxiras E. Nano Lett., 2008, 8: 241
- [34] Wang W L, Yazyev O V, Meng S *et al.* Phys. Rev. Lett., 2009, 102: 157201
- [35] Li Y, Subramaniam D, Atodiresei N *et al.* Adv. Mater., 2013, 25: 1967
- [36] Chen H, Que Y, Tao L *et al.* Nano Research, 2018, 11: 3722
- [37] Mao J H, Huang L, Pan Y *et al.* Appl. Phys. Lett., 2012,

- 100:093101
- [38] Li G, Zhou H T, Pan L D *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2015, 137:7099
- [39] Chen H, Bao D L, Wang D F *et al.* Nano Res., 2020, 13: 3286
- [40] Han D R, Qi X D, Myhrvold C *et al.* Science, 2017, 358: 1402
- [41] Mu J K, Hou C Y, Wang H Z *et al.* Sci. Adv., 2015, 1: 1500533
- [42] Prada E, San-Jose P, Brey L. Phys. Rev. Lett., 2010, 105: 106802
- [43] Queisser F, Schutzhold R. Phys. Rev. Lett., 2013, 111: 046601
- [44] Ebbesen T W, Hiura H. Adv. Mater., 1995, 7: 582
- [45] Schniepp H C, Kudin K N, Li J L *et al.* ACS Nano, 2008, 2:2577
- [46] Li L X, Liu R P, Chen Z W *et al.* Carbon, 2006, 44:154
- [47] Yin L J, Wang W X, Feng K K *et al.* Nanoscale, 2015, 7: 14865
- [48] Chen H, Zhang X L, Zhang Y Y *et al.* Science, 2019, 365:1036
- [49] Wang G, Dai Z, Xiao J *et al.* Phys. Rev. Lett., 2019, 123: 116101
- [50] Wang L, Xu X Z, Zhang L N *et al.* Nature, 2019, 570:91
- [51] Yuan G W, Lin D J, Wang Y *et al.* Nature, 2020, 577:204
- [52] Groning O, Wang S Y, Yao X L *et al.* Nature, 2018, 560: 209
- [53] Rizzo D J, Veber G, Cao T *et al.* Nature, 2018, 560:204
- [54] Moreno C, Vilas-Varela M, Kretz B *et al.* Science, 2018, 360: 199
- [55] Mishra S, Beyer D, Eimre K *et al.* Nat. Nanotechnol., 2020, 15:81

■ Single Bellows Manipulation



Miniax XY Table
HPT

■ Dual Bellow Manipulators



Transax Omniax Wide Bore

■ Omniax Manipulator



Omniax

■ Z-Axis Manipulators



LTM Wide Bore LTM Series TR Series



卓凌机电
FOR VACUUM · FOR CRYOGENICS

VACGEN 位移台
一站式真空低温设备
及应用方案

合作厂商:







电话 0551-63637062 网址 www.zlvacuum.com

手机 15375344777 邮箱 liuxin@zlvacuum.com

合肥办公室 合肥市经开区东湖高新合肥创新中心13-2栋403

上海办公室 上海市浦东新区华佗路68号张江源北区11号楼105



联系人 刘鑫

《《 想了解更多产品可咨询