

新型机械解理方法在二维材料研究中的应用

许宏 孟蕾 李杨 杨天中 鲍丽宏 刘国东 赵林 刘天生 邢杰 高鸿钧 周兴江 黄元

Applications of new exfoliation technique in study of two-dimensional materials

Xu Hong Meng Lei Li Yang Yang Tian-Zhong Bao Li-Hong Liu Guo-Dong Zhao Lin Liu Tian-Sheng
Xing Jie Gao Hong-Jun Zhou Xing-Jiang Huang Yuan

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 67, 218201 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181636

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181636>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I21>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[溶胶-凝胶-蒸镀法制备高性能FTO薄膜](#)

The preparation of high-performance FTO thin film by Sol-Gel-evaporation method

物理学报.2016, 65(13): 138101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.138101>

[VO₂ 薄膜表面氧缺陷的修复: F₄TCNQ 分子吸附反应](#)

Healing of oxygen defects on VO₂ surface: F₄TCNQ adsorption

物理学报.2016, 65(8): 088101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.088101>

[GaN 基发光二极管衬底材料的研究进展](#)

Research progress of substrate materials used for GaN-Based light emitting diodes

物理学报.2014, 63(6): 068103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.068103>

[醇热反应低温合成锰钴镍热敏薄膜](#)

Low temperature synthesis of manganese cobalt nickel oxide thin film by alcohol-thermal reaction

物理学报.2013, 62(19): 198104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.198104>

[C 掺杂 TiO 薄膜的制备及其第一性原理研究](#)

Deposition and first-principles calculation of carbon-doped titanium monoxide films

物理学报.2013, 62(19): 198103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.198103>

综述

新型机械解理方法在二维材料研究中的应用*

许宏¹⁾²⁾ 孟蕾¹⁾³⁾ 李杨¹⁾⁴⁾ 杨天中¹⁾ 鲍丽宏¹⁾ 刘国东¹⁾ 赵林¹⁾
 刘天生⁴⁾ 邢杰²⁾ 高鸿钧¹⁾ 周兴江^{1)†} 黄元^{1)‡}

1)(中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190)

2)(中国地质大学(北京)数理学院, 北京 100083)

3)(中央民族大学理学院, 北京 100081)

4)(中北大学环境与安全工程学院, 太原 030051)

(2018年9月1日收到; 2018年9月23日收到修改稿)

自从石墨烯被发现以来, 机械解理技术已经成为制备高质量二维材料的重要方法之一, 在二维材料本征物性的研究方面展现出了独特的优势. 然而传统机械解理方法存在明显的不足, 如制备效率低、样品尺寸小等, 阻碍了二维材料领域的研究进展. 近些年我们在机械解理技术方面取得了一系列的突破, 独立发展了一套具有普适性的新型机械解理方法. 这种新型机械解理方法的核心在于通过改变解理过程中的多个参数, 增强层状材料与基底之间的范德瓦耳斯相互作用, 从而提高单层样品的产率和面积. 本文着重以石墨烯为例, 介绍了该技术的过程和机理. 相比于传统机械解理方法, 石墨烯的尺寸从微米量级提高到毫米量级, 面积提高了十万倍以上, 产率大于95%, 同时石墨烯依然保持着非常高的质量. 这种新型机械解理方法具有良好的普适性, 目前已经在包括 MoS_2 , WSe_2 , MoTe_2 , Bi_2Te_3 等几十种材料体系中得到了毫米量级以上的高质量单层样品. 更重要的是, 在解理过程中, 通过调控不同的参数, 可以在层状材料中实现一些特殊结构的制备, 如气泡、褶皱结构等, 为研究这些特殊材料体系提供了重要的物质保障. 未来机械解理技术还有很多值得深入研究的科学问题, 该技术的突破将会极大地推动二维材料领域的研究进展.

关键词: 二维材料, 机械解理, 石墨烯, 范德瓦耳斯相互作用

PACS: 82.45.Mp, 01.40.gb, 81.15.-z

DOI: 10.7498/aps.67.20181636

1 引言

低维纳米材料中蕴含着丰富的物理化学性质, 长期以来备受科学家们的广泛关注. 在早期的低维纳米材料研究中, 碳的纳米材料起到了非常大的推动作用. 继碳材料家族中的零维富勒烯和一维单壁碳纳米管被发现后^[1,2], 2004年, 英国曼彻斯特大学的Geim教授组^[3]首次报道了具有二维特性的石墨烯(图1), 从此拉开了二维材料研究的序幕. 单层石墨烯的发现具有划时代意义, 第一个石墨烯样品是通过一种非常简单的机械解理技术获得的, 该

技术利用胶带反复解理石墨晶体, 使其厚度不断降低, 并且将其转移到硅片等衬底上. 这种方法制备的石墨烯具有非常高的质量, 许多重要的物理现象都是在机械解理的石墨烯样品上发现的, 如无质量狄拉克费米子、量子霍尔效应和克莱因佯谬等^[4,5]. 这种机械解理技术还被广泛用于制备各种二维材料, 许多二维半导体材料最初也是通过这种方法获得的, 该技术带动了二维材料研究领域研究的迅速发展.

当层状材料的维度从三维降低到二维之后, 受到量子限域效应的影响, 会展现出许多新奇的性质, 如 MoS_2 , 当厚度变到单层材料后, 材料由间接

* 国家自然科学基金(批准号: 11874405, 61474141, 11504439, 11104255)和中央高校基本科研业务费专项资金资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xjzhou@iphy.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: yhuang876@gmail.com

带隙半导体转变为直接带隙半导体, 禁带宽度从 1.3 eV 转变到 1.8 eV [6]. 二维材料中蕴含着丰富物理现象, 为解决许多重要科学问题提供了突破口; 同时, 二维材料在未来柔性电子器件、透明电子器件等方面也有着极大的应用潜力. 这使得二维材料在基础科研和应用方面都取得了快速的发展. 随着研究的深入和产业应用需求的不断变化, 对二维材料的质量、产率及面积提出了越来越高的要求. 本文以二维材料的制备方法为切入点, 简要介绍了几种不同的制备方法, 并着重围绕新型机械解理技术展开, 以石墨烯的制备为例, 介绍一种可以高效制备大面积高质量二维材料的机械解理方法, 以满足二维材料基础科研领域对样品提出的更高要求.

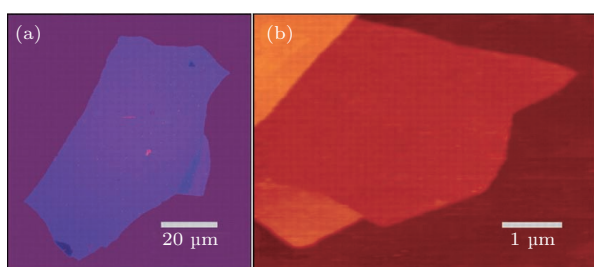


图1 (a) 机械解理的石墨烯光学照片; (b) 单层石墨烯的原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) 图像 [3]
Fig. 1. (a) Optical image of one graphene flake prepared by standard mechanical exfoliation method; (b) AFM image of one monolayer graphene flake [3].

2 二维材料制备方法

经过十多年的发展, 二维材料的制备已成为重要研究方向, 目前对于单层或少层二维材料的制备方法可以分为“自下而上”和“自上而下”两种方法. “自下而上”方法主要包括化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 法和分子束外延 (molecular beam epitaxy, MBE) 法, 这两种方法都依赖于目标材料前驱体在特定条件下的化学反应以及衬底等. 而“自上而下”方法主要包括机械解理和液相解理技术等. 下面分别简要介绍这两种方法中应用较广的制备方法.

2.1 “自下而上”

2.1.1 CVD 方法

石墨烯发现以后, 人们对石墨烯的尺寸提出了更高的要求, 科学家们探索在各种金属衬底上制备大面积的石墨烯, 最早人们在钌 (Ru) 晶体上通过 CVD 方法生长石墨烯 [7,8]; 2010 年, Li 等 [9]

首次在铜箔上通过 CVD 方法制备了单层石墨烯 (图 2), 图 2 (b) 显示了铜的晶界和台阶以及两三层的石墨烯薄片和石墨烯褶皱; 随后有大量的文章报道 CVD 方法制备石墨烯的生长机理及相关的石墨烯物性的研究 [10,11], CVD 方法也被广泛应用于制备 BN 和过渡金属硫族化合物 (transition-metal dichalcogenides, TMDs) 等多种材料 [12,13]. 尽管 CVD 方法目前已经被广泛应用于制备大面积二维材料, 然而在生长过程中会产生大量的缺陷 [14,15] 和晶界 [16] 等, 很难得到高质量的单晶样品; 另外, 这种方法强烈依赖于生长衬底, 因此生长过程中的许多重要参数需要严格控制. CVD 方法制备出二维材料后常常需要转移到其他衬底, 额外的转移步骤会涉及到多种有机或液相环境 [9,17], 从某种程度上会影响二维材料本征物性的研究.

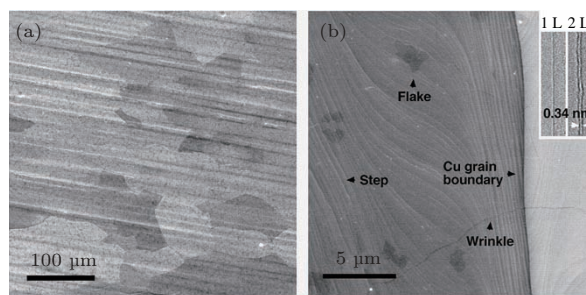


图2 (a) 石墨烯在铜箔上的扫描电子显微镜 (scanning transmission electron microscope, SEM) 图像; (b) 高分辨率 SEM 图像 [9]
Fig. 2. (a) SEM image of graphene on Cu foil substrate; (b) high-resolution SEM image [9].

2.1.2 MBE 方法

MBE 方法是一种基于超高真空的原位高质量单晶薄膜生长技术 [18], 由美国贝尔实验室在 20 世纪 60 年代末发展起来, 70 年代首先用来生长高纯度半导体薄膜, 之后很快被应用于金属、绝缘体和超导材料的生长 [19]. 近几年, 已经利用 MBE 方法成功制备了石墨烯 [20]、类石墨烯 [21-23]、拓扑绝缘体 [24]、铁基超导体薄膜 [25] 等新型二维材料. MBE 方法能严格控制外延层的厚度、组分, 可以在超高真空下制备多种高质量的薄膜, 满足扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscope, STM) 和角分辨光电子能谱 (angle resolved photoemission spectroscopy, ARPES) 等多种表征手段对样品的要求. 但 MBE 技术生长二维材料对实验参数要求很高, 例如针对特定的材料需要选择晶格参数相近的生长衬底; 利用 MBE 方法制备薄膜时生长速度

较慢, 生长工艺的探索周期较长. 另外MBE设备昂贵, 日常维护的费用较高, 限制了该技术的广泛应用.

2.2 “自上而下”

2.2.1 液相解理法

液相解理法是一种制备超薄二维材料的重要手段之一. 包括机械力辅助液相解理、离子插层辅助液相解理^[26,27]、离子交换辅助液相解理^[28,29]、选择性刻蚀辅助液相解理^[30]. 其中, 机械力辅助液相解理又分为超声辅助液相解理^[31,32]和剪切力辅助液相解理^[33]. 2008年, Coleman研究组^[34]最先报道了利用液相解理法解理石墨烯, 但获得的单层样品的尺寸相对较小, 样品质量不高, 限制了其在研究和应用中的使用. 虽然液相解理法简单易行且成本低, 但存在解理效率低、纳米片尺寸小和易引入缺陷和杂质等缺点. 离子插入辅助液相解理法的优点是产率高; 缺点是在插层过程中离子插入程度难以控制, 对实验环境要求高, 并且易引入杂质. 离子交换辅助液相解理具有高效、大批量生产特定二维材料的特点, 不过由于存在化学反应, 产物成分可能会存在偏差. 选择性刻蚀辅助液相解理难以向其他材料的制备推广, 且具有腐蚀性的刻蚀剂会带来实验风险.

2.2.2 机械解理法

机械解理法最早被用来制备石墨烯, 由于块状晶体层与层之间的范德瓦耳斯力较微弱, 就可以使用普通透明胶带反复解理块状石墨来制备石墨烯. Geim等^[3]在2004年首次应用此法成功从石墨晶体中解理得到单层石墨烯, 随后, 该方法也被广泛地应用于TMDs单层或多层材料的制备中, 许多重要物性都是在机械解理的样品中观察到的. 但常规机械解理技术制备样品产率较低, 面积小, 重复性差, 不易控制. 在之后的10多年中, 尽管有研究人员通过CVD和MBE等方法制备各种二维材料, 但高质量的样品仍然主要是由传统的机械解理方法获得的. Jayasena等^[35]设计了一种类似车床的实验装置来解理高定向热解石墨 (highly oriented pyrolytic graphite, HOPG) 样品得到石墨烯薄片, 但所得的最薄样品通常具有几十纳米的厚度. Shukla等^[36]报道了另一种基于石墨与绝缘材料 (耐热玻璃、硼硅酸盐玻璃) 阳极键合的解理方法. 之后,

Moldt等^[37]对阳极键合工艺中的工艺参数进行详细的测量, 确定了石墨烯在玻璃衬底上的高产量生产条件, 然后将这些薄层样品转移到SiO₂/Si衬底上, 并制备了背栅极器件, 通过对器件的电学测试后发现, 其表现出高达6000 cm²/(V·s)的高迁移率. 尽管此方法能够显著提高传统机械解理方法的产量和样品尺寸, 但阳极键合法具有许多实际困难, 例如: 需要在载体和石墨晶体之间施加高电压 (0.6—1.2 kV), 并且保持高温 (约180—250 °C), 因此该方法只能适用于某些特定材料, 例如导电层状晶体 (特殊体系除外, 如h-BN) 和具有相对活动离子的衬底, 如硼硅酸盐玻璃. 硼硅酸盐玻璃不仅由于光学对比度低而难以识别单层石墨烯片, 而且使器件制造变得复杂 (例如, 背门控输运测量), 还需要把样品转移到其他衬底上. 其他文献中还有关于超大石墨烯的报道, 例如, Geim^[38]解理了一块大面积 (约0.9 mm × 0.5 mm) 的石墨烯晶体, 但没有提供关于获得这种样品的方法, 也没有解释关于所用方法的可重复性.

常规的机械解理方法获得的样品尺寸小, 解理效率低, 从某种程度上阻碍了二维材料的研究进展. 近些年随着研究的不断深入, 越来越多的实验需要高质量大面积的样品, 如红外光谱和ARPES等. 因此, 探索一种制备高质量大面积二维材料的普适性解理方法对于推动该研究领域的发展具有重要意义. 在过去几年中, 我们一直致力于探索新型机械解理方法, 提高单双层样品的解理面积和制备效率, 并且取得了一系列重要进展, 找到了一种普适性的增强层状材料和衬底之间相互作用的方法^[39–43]. 本文将介绍以石墨烯, Bi₂Sr₂CaCu₂O_x以及多种TMDs材料为例, 介绍这种新型机械解理方法, 希望能够推动二维材料研究领域的进展, 并且对该领域的同行在制备样品方面有所帮助.

3 新型机械解理方法——高质量单层/少层样品的制备

3.1 新型机械解理方法的制备工艺及结果

图3以石墨烯为例介绍了新型机械解理法的制备工艺^[40]. 首先, 利用胶带从石墨晶体中转移厚石墨片 (图3(a)). 其次, SiO₂/Si衬底依次在丙酮、异丙醇和去离子水中超声清洗, 之后放入氧等离子体仪器中清洗5 min以除去表面环境吸附物

(图3(b)). 最后, 立刻将粘有新鲜石墨的胶带贴到衬底上, 并放到约100 °C的热板上(空气中)加热2—5 min (图3(c), 2 min). 当样品冷却至室温后将胶带揭去(图3(d)), 从而完成解理. 通过光学显微

镜观察可以看到, 少层石墨烯成功转移到SiO₂/Si衬底. 厚度均匀的区域尺寸通常在约20 μm至远大于100 μm的范围内, 并且多个薄层部分的尺寸达到100 μm (图3(f)).

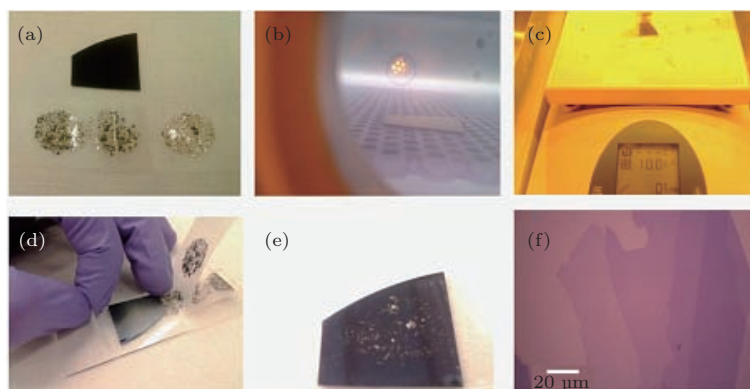


图3 对层状晶体的新型机械解理法过程示意图(图内晶体为石墨烯)^[40] (a) SiO₂/Si衬底和粘有HOPG晶体的胶带光学图像; (b) 氧等离子体清洁SiO₂/Si衬底; (c) 将粘有石墨的胶带贴到衬底表面, 并在约100 °C(空气中)热板上加热2 min; (d) 从热板上取下衬底, 等基底温度降到室温后取下胶带; (e) 石墨烯解理后的光学照片; (f) 是(e)中衬底上石墨烯薄片的光学显微照片, 样品厚度在1—4层之间

Fig. 3. Illustration of the modified exfoliation process for layered crystals (shown here for graphene)^[40]: (a) Optical image of the SiO₂/Si substrate and adhesive tape with graphite flakes, which adhere after contact with a HOPG crystal; (b) oxygen plasma cleaning of the SiO₂/Si substrate; (c) contact between the graphite decorated tape and the substrate surface, followed by heating of the substrate (with tape) on a hot plate in air at ~100 °C for 2 min; (d) removal of the substrate from the hot plate and peeling off of the tape; (e) optical image of the substrate after graphene exfoliation; (f) optical micrograph of one of the graphene flakes on the substrate in (e), and the flake has a thickness varying in steps between 1–4 layers.

如图4^[40]所示, 图4(a)为通过传统机械解理方法得到的单层石墨烯, 样品尺寸约20 μm × 20 μm, 这是传统机械解理方法得到的较大尺寸的样品, 之前报道的石墨烯尺寸通常小于20 μm × 20 μm^[44,45]. 图4(b)是通过传统机械解理方法得到尺寸约为40 μm × 40 μm的双层、三层石墨烯光学显微照片, 其尺寸都比之前报道的双层和三层样品尺寸大^[46]. 图4(c)展示了通过新型机械解理方法制备的单层毫米量级石墨烯光学显微照片, 其尺寸约为1500 μm × 600 μm, 比图4(a)中的样品面积大2200倍. 因此, 新型机械解理方法比传统机械解理方法更容易高效地获得大面积单层或少层样品.

为了进一步比较传统机械解理方法与新型机械解理方法, 如图4(d)所示, 将相似尺寸(2 cm × 2 cm)的衬底和从相同块状石墨晶体获得石墨烯样品, 通过两种方法各自制备4个样品. 首先, 将一个空白胶带贴到带有4个石墨区域的胶带上(如图3(a)所示的3个区域), 并将两个胶带分开. 然后, 将石墨薄片贴合到8片SiO₂/Si衬底上, 这确

保了衬底和石墨薄片的尺寸相同. 在新型机械解理方法的解理过程中, 将4个贴有石墨/胶带的衬底在100 °C的热板上加热2 min, 同时垂直轻轻按压样品, 之后待样品冷却至室温后, 将胶带从4个加热的样品上解理. 而传统机械解理方法则是将其他4个衬底放置在室温下, 并在手动按压样品1 min后解理胶带. 最后, 通过光学显微镜照片对比所有样品. 每个样品上得到的石墨烯薄片面积如图4(d)所示, 1—4号为通过传统机械解理方法制备的样品, 每个样品得到的石墨烯面积约1000—3500 μm², 面积最大的样品仅为3500 μm²; 5—8号为通过新型机械解理方法制备的样品, 所得石墨烯面积都高于60000 μm², 最佳样品面积达到85200 μm². 因此, 得出结论: 新型机械解理方法制备的石墨烯产率较高(大于95%), 样品面积大. 大量的实验表明, 总的石墨烯面积并不强烈依赖于加热时间和温度, 但增加加热时间和温度会使得衬底表面的胶残留量过多. 通常在100 °C下加热2 min是获得大面积石墨烯薄片最佳条件, 其产率高且胶残留量最少.

值得注意的是, 单层和少层石墨烯薄片是从多层石墨上解理下来的, 而不是从胶带本身分离下来的. 因此, 实际的解理关键点取决于胶带上厚的层状晶体中各薄片层与层之间以及最外层和衬底之间吸引力的竞争关系. 这意味着, 不必解理太多次之后再与 SiO₂/Si 衬底接触, 而多次解理还会产生一些负面影响, 在胶带上解理次数太多会使石墨薄片碎成小块, 无法解理得到大面积的石墨烯. 通常仅用胶带从块状石墨上解理 3—4 次, 并且在与衬底表面接触之前, 胶带上的晶体仍然很厚.

AFM 被广泛用于表征二维材料的厚度和形貌等信息. 如图 5 所示^[40], 具有一个折叠带的石墨烯薄片, 该薄片的 AFM 照片如图 5 (b) 所示. 结果显示, 薄片表面光滑均匀且没有发现明显的缺陷. 在图 5 (b) 中的样品厚度为 0.48 nm (图 5 (c)), 它比之前测量的单层石墨烯稍薄^[47]. 尽管单层石墨烯的实际厚度约为 0.33 nm, 但测量值总是在 1 nm 左右, 这是由吸附分子所致.

拉曼光谱在研究许多二维材料性质方面表现出了独特的优势, 尤其是在检测缺陷和识别层数方面^[48,49]. 为了检测在 100 °C (空气中) 热板上的加热步骤是否会引引起解理的石墨烯有任何缺陷, 例如, 样品是否会与 H₂O, O₂ 产生化学反应等 (见图 5 (d)), 使用拉曼光谱对解理后的样品进行表征.

拉曼光谱显示出在每个转移的石墨烯层内 D 峰强度很弱 (约为 1350 cm⁻¹), 这意味着样品具有低缺陷密度. 对于解理的单层石墨烯, 观察到的最高 D 峰强度低于 2D 峰强度的 0.4%. 还使用拉曼光谱来量化石墨烯的厚度 (图 5 (d)). 对于单层石墨烯, G 峰在 1587 cm⁻¹, 2D 峰在 2675 cm⁻¹. 2—4 层石墨烯 G 峰在 1587 cm⁻¹, 但在 2690 cm⁻¹ 的 2D 峰分成了 2688 和 2703 cm⁻¹ 两个不同的峰. 拉曼光谱结果与先前关于具有不同层数的石墨烯薄片的报道一致. 由此可知, 新型机械解理方法中附加的加热步骤不会导致任何缺陷密度的增加. 为了确定通过新型机械解理方法制备的石墨烯的输运性质, 对解理后的石墨烯进行了场效应晶体管器件的加工和测量. 结果表明, 背门控的迁移率为 4000 cm²/(V·s), 溶液顶门控的迁移率约为 12000 cm²/(V·s)^[40]. 所以通过新型机械解理方法制备的石墨烯薄片依然能够保持非常优异的电学性能.

由于石墨层间以及石墨表面和 SiO₂ 衬底之间的相互作用力都是范德瓦耳斯力, 在解理过程中, 两者之间存在竞争关系: 仅当最外层石墨烯片和衬底之间的力超过层间的力时, 才能将薄片与石墨分离并转移到 SiO₂ 表面上.

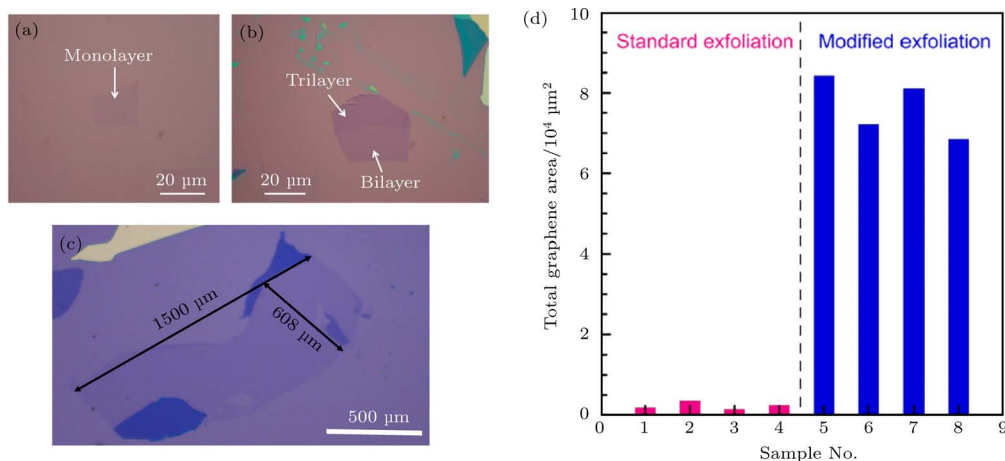


图 4 (a) 和 (b) 为传统机械解理方法制备的单层至三层石墨烯光学图像, 已经使用溶剂和氧等离子体清洗过衬底; (c) 是通过新型机械解理方法制备的石墨烯光学显微镜图像, 使用溶剂和氧等离子体清洗过衬底, 接着把粘有石墨的胶带 100 °C 加热, 冷却至室温后解理; (d) 8 个不同样品上解理石墨烯的总面积, 通过传统解理工艺制备 1—4 号样品, 通过新型机械解理方法制备 5—8 号样品; 所有衬底的尺寸均为 2 cm × 2 cm^[40]

Fig. 4. (a), (b) Optical microscopy images of typical monolayer to trilayer graphene prepared by traditional mechanical exfoliation method, including a solvent wash and O₂ plasma cleaning of the substrate followed by graphene transfer; (c) optical microscopy images of millimeter size graphene flake prepared by new mechanical exfoliation technique, with O₂ plasma clean of the SiO₂/Si surface, followed by contact with graphite-loaded tape, annealing to 100 °C, cooling to room temperature and peel-off; (d) total area of exfoliated graphene on 8 different samples; samples No. 1—4 were prepared by the standard exfoliation process; samples No. 5—8 were prepared by new mechanical exfoliation technique here; the size of all substrates was 2 cm × 2 cm^[40].

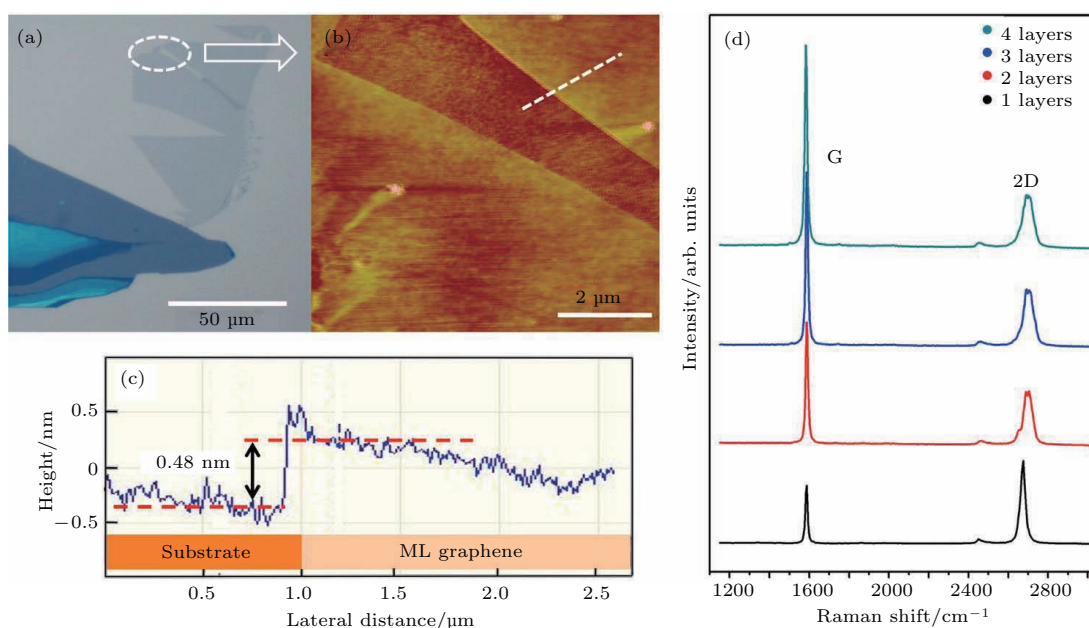


图5 石墨烯薄片的表征^[40] (a) 在100 nm SiO₂/Si衬底上制备的石墨烯光学显微照片; (b) 图(a)中部分区域石墨烯的AFM图像; (c) 图(b)中石墨烯边缘的高度分布; 在Si衬底上测量的单层石墨烯厚度约为0.48 nm; (d) 厚度在1—4层之间的石墨烯拉曼光谱; 所有样品的G峰值均为1587 cm⁻¹; 单层石墨烯的2D峰在2675 cm⁻¹, 2—4层石墨烯的2D峰在2690 cm⁻¹

Fig. 5. Characterization of graphene flakes^[40]: (a) Optical micrograph of a graphene flake prepared on 100 nm SiO₂/Si substrate; (b) AFM image of part of the flake in (a); (c) height profile of the graphene edge in (b); the measured thickness of the monolayer flake above the Si substrate is ~0.48 nm; (d) Raman spectroscopy of graphene flakes with thickness between 1–4 layers; the G peak is at 1587 cm⁻¹ for all the flakes; the 2D peak is at 2675 cm⁻¹ for monolayer graphene, and at 2690 cm⁻¹ for 2–4 layer graphene.

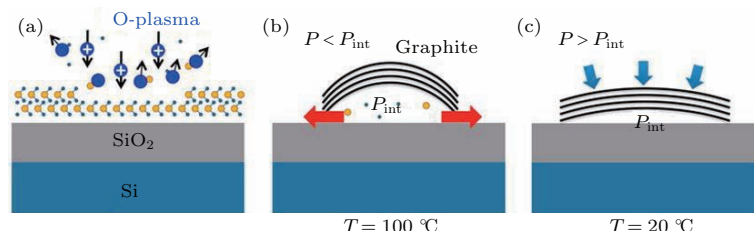


图6 新型机械解理方法的关键步骤示意图^[40] (a) 利用氧等离子体清洗去除SiO₂/Si衬底上的吸附物; (b) 粘有石墨的胶带与衬底贴合后加热, 温度升高, 在与石墨接触的界面处产生压力使界面处的气体逸出; (c) 冷却至室温后石墨边缘收紧导致界面处的压力降低, 由此产生的压力差将会进一步减小石墨烯和基底的接触距离, 从而增强界面处的范德瓦耳斯力

Fig. 6. Key steps of the modified exfoliation method for two-dimensional materials^[40]: (a) Oxygen plasma cleaning removes adsorbates from the SiO₂/Si substrate; (b) annealing of the substrate in contact with graphite on adhesive tape, and the increase in temperature builds pressure at the graphite-support interface, which is released by the escape of gas; (c) cooling to room temperature and a now tightened boundary result in a reduction of the pressure at the interface, and the resulting pressure difference causes a small and uniform graphite-support spacing, which in turn enhances the van der Waals interaction at the interface.

图6是解理石墨烯过程中几个关键步骤的示意图^[40]. 在将石墨与SiO₂衬底表面接触之前, 使用氧等离子体来消除SiO₂衬底表面上的吸附物(图6(a)). 经氧等离子体处理, 将新解理的石墨贴到SiO₂衬底表面, 并在100 °C热板下加热2 min(图6(b)), 待样品冷却到室温后揭掉胶带. 薄片边缘在这个过程中作为单向阀起到了有效的作用: 在

加热过程中压力增加, 样品与界面间的气体通过样品边缘排出, 冷却后最外层样品和衬底间的接触更紧密、更均匀, 使得界面间范德瓦耳斯力增大, 有效地防止了样品冷却后气体重新进入. 等离子体可以有效地去除基底表面的吸附物, 使石墨烯与基底的接触距离降低, 这一结果在图5所示AFM结果中得到了证实. 等离子体处理和加热步骤主要在三个

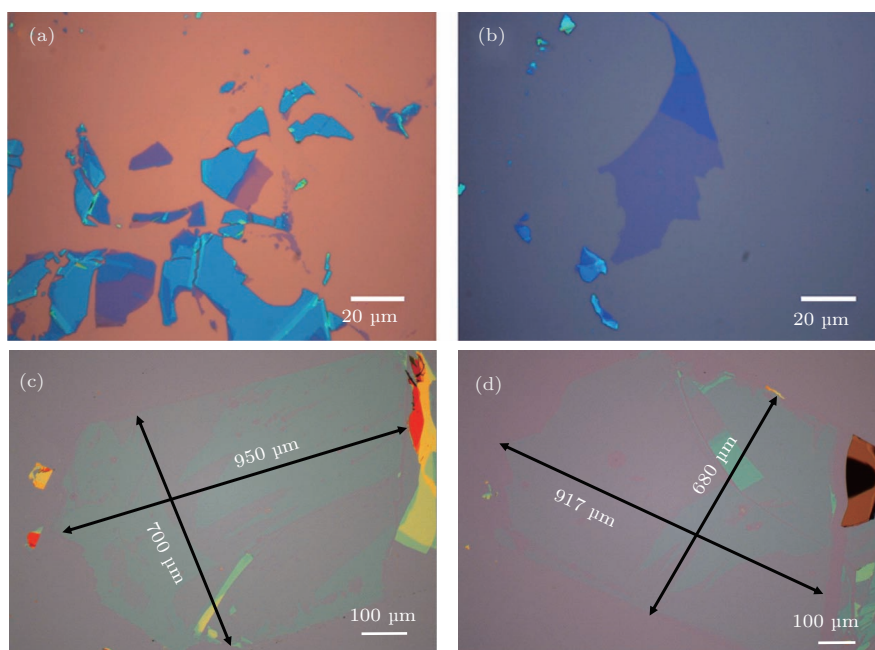


图7 新型机械解理方法与传统机械解理方法制备BSCCO的对比 (a), (b) 通过传统机械解理方法制备的单层至三层BSCCO的图像 [40]; (c), (d) 通过新型解理方法制备的两种BSCCO薄片的光学图像

Fig. 7. Optical images of BSCCO flakes prepared by traditional mechanical exfoliation method and new mechanical exfoliation technique introduced here: (a), (b) Images of typical monolayer to trilayer BSCCO prepared by routine method (acetone wash, O₂ plasma cleaning, and transfer) [40]; (c), (d) optical images of two BSCCO flakes prepared by the modified method (O₂ plasma cleaning of the SiO₂/Si surface, contact between BSCCO and substrate, heating of the substrate with BSCCO attached, and peel-off/exfoliation).

方面增加石墨和SiO₂表面之间的范德瓦耳斯力: 建立压力差, 增加接触面积和减少整体接触距离. 这些因素有助于从块状石墨中转移大面积石墨烯.

为了检验这种新型机械解理方法的普适性, 选择了一种层状超导材料Bi₂Sr₂CaCu₂O_x(BSCCO)进行了对比, 传统机械解理方法只能得到10 μm左右的单双层样品, 新型机械解理方法可以高效地获得毫米量级左右的单双层样品(如图7所示), 而在2005年, 由Novoselov等 [50] 首次报道的超薄BSCCO薄片大小仅为几微米.

3.2 新型机械解理方法近期工作进展

近些年, 继成功解理大面积石墨烯和BSCCO之后, 我们还尝试将新型机械解理方法推广到WSe₂和MoS₂等多种层状TMDs, 并成功得到了毫米量级以上的单层或少层样品(图8), 为开展红外光谱、ARPES和STM等方面的研究提供了便利. 目前国际上还没有其他课题组报道通过机械解理方法获得毫米量级以上的单层单晶样品, 因此这种新型机械解理技术依然处于国际领先地位.

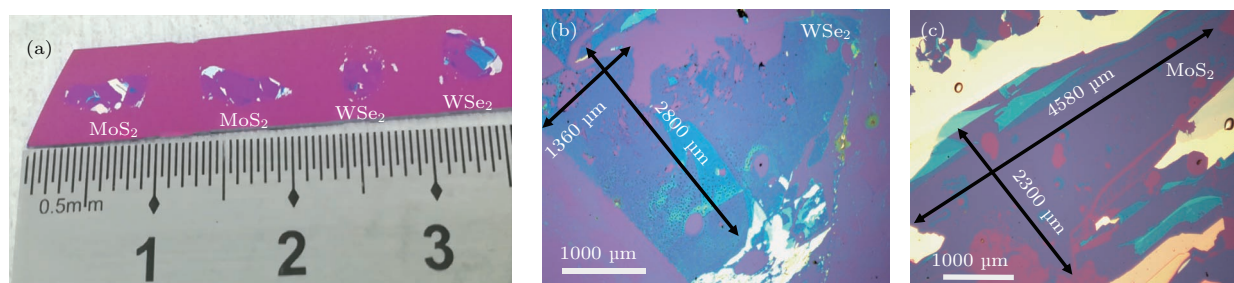


图8 通过新型机械解理方法制备的毫米量级WSe₂和MoS₂ (a) MoS₂和WSe₂光学照片; (b) WSe₂光学显微镜照片; (c) MoS₂光学显微镜照片

Fig. 8. Millimeter-scale WSe₂ and MoS₂ prepared by a modified mechanical exfoliation method: (a) Optical images of WSe₂ and MoS₂; (b) optical microscopy images of WSe₂; (c) optical microscopy images of MoS₂.

4 新型机械解理方法的应用

4.1 石墨烯气泡的制备及研究进展

新型机械解理方法不仅可以制备多种大面积、高质量二维材料,更重要的是,通过控制解理过程中的一些重要参数,可以实现一些特殊结构的加工(例如气泡结构、褶皱结构等),而这些特殊结构中蕴含着更为丰富的物性.近期我们在石墨烯气泡的制备和性质研究方面取得了一些重要进展.应力的存在使得石墨烯气泡的许多性质都不同于平面结构的石墨烯,如能带结构的改变、赝磁场的产生;因此,石墨烯气泡也成为研究石墨烯多种性质的重要物理模型.早期石墨烯气泡的制备方法繁琐、产量

较低、尺寸小,很难实现可控制备^[51,52].我们利用新型机械解理方法,通过优化解理工艺可以快速、高效地得到大量的石墨烯气泡.气泡的尺寸可以达到几十微米,因此可以观察到一些新奇的光学现象(图9)^[42].由于解理过程大多是在大气环境下进行,基底和石墨烯之间不可避免地存在少量小分子(如氧气和水等),在加热过程中一些气体分子在石墨烯的边缘跑掉,而另外一些小分子则在加热过程中聚集在石墨烯和基底之间,在去掉胶带后形成石墨烯气泡结构.在拉曼光谱的研究中,我们首次在这种大尺寸石墨烯气泡中观察到了由于激光驻波干涉导致的拉曼振荡,并通过拉曼振荡环的位置和石墨烯气泡的尺寸等估算出了石墨烯气泡不同位置处的温度,进一步研究了石墨烯的热导率^[42].

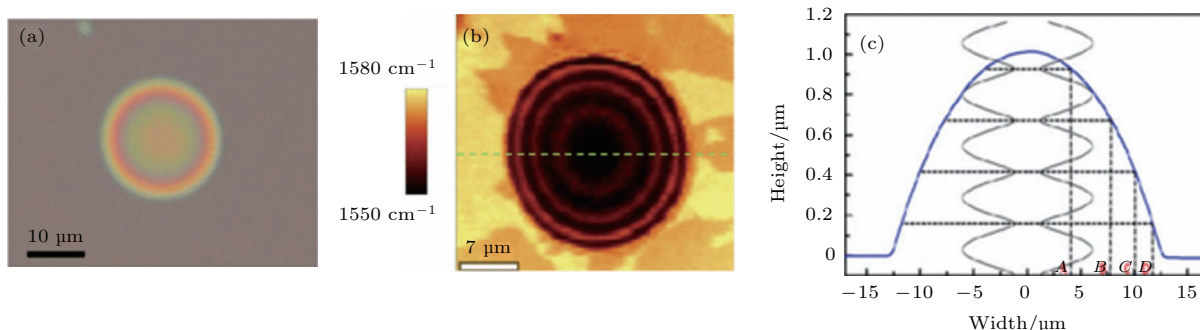


图9 石墨烯气泡的光学显微镜照片和G峰振荡环^[42] (a) 光学显微镜下显示出牛顿环的石墨烯气泡; (b) 双层石墨烯气泡在G峰处的拉曼图像; (c) 驻波示意图(径向最小振幅位置A, B, C, D分别对应(b)中的光环)

Fig. 9. Optical microscopy image of a graphene bubble and the oscillation of the G band on a graphene bubble: (a) Optical microscopy image of a graphene bubble (size 20 μm) on a 100 nm SiO₂/Si substrate showing Newton rings; (b) Raman map of the G band position of a bilayer graphene bubble; (c) schematic of a standing wave showing intensity maxima; the radial positions with minimum amplitude are denoted as A, B, C, and D, which correspond to the bright rings in (b))^[42].

4.2 褶皱结构的制备及相关物性

褶皱在自然界中非常常见,大到起伏的高山,小到单层的石墨烯都可以形成褶皱结构.层状材料中的褶皱是由应力的聚集导致的,因此在褶皱的地方也会相应地产生应变诱导的新奇性质,如能带结构的变化,化学活性的变化等.通过在解理过程中或者解理后提供不同的应力,可以制备出具有不同结构的褶皱.通常单轴方向的应力可以在层状材料中产生平行的褶皱,而各向同性的应力会诱导出褶皱的网状结构.以石墨烯为例,当在解理过程中施加单一水平方向的剪切应力时,就可以得到平行结构的褶皱,如图10(a)所示;当在解理过程中加入多个方向的挤压应力,或者在解理后进行快速变温时,由基底产生的各向同性的应力可以获得褶皱

的网状结构,如图10(b)所示.相比于平面位置上的碳原子,褶皱上的碳原子晶格结构会发生明显的变化,因而层间耦合也会有明显的差异,这就使得

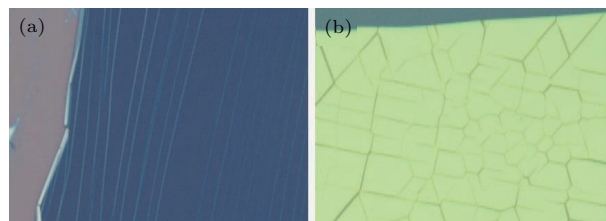


图10 不同形貌的石墨烯褶皱 (a) 施加单一水平方向的剪切应力得到平行结构的褶皱; (b) 施加各向同性应力获得网状结构的褶皱

Fig. 10. Different morphologies of graphene wrinkles: (a) Applying a single horizontal shear stress to obtain wrinkles of parallel structures; (b) applying isotropic stress to obtain wrinkles of the network structure.

褶皱上的许多性质都会不同于平面处的石墨烯。目前在包括 MoS₂, WSe₂, WS₂ 等几乎所有的层状材料体系中, 我们都可以制备出这种褶皱网状结构, 为探索层状材料中的奇异物性提供了新的思路和方向。

5 结论与展望

随着二维材料家族的不断增多以及二维材料研究的不断深入, 人们对高质量大面积的二维材料的需求越来越高。长期以来, 机械解理技术尽管被广泛使用, 然而并没有成为材料制备方面的重要研究方向, 我们近期发展的新型机械解理技术对于推动该研究领域的发展有着重要的意义。相比于其他一些二维材料制备方法, 机械解理获得的样品质量更高, 对于研究材料的本征物理性质至关重要; 而我们发展的新型机械解理方法, 克服了常规解理过程中的产率低、样品尺寸小等诸多不足, 大幅提高了样品的产率和面积。目前包括石墨烯和 TMDs 等几十种材料体系都可以通过该方法获得毫米或者亚厘米量级的单层样品。大面积高质量的样品不仅可以简化器件加工过程中的工艺, 而且对于开展一些特殊的实验提供了可能性, 尤其是对样品面积要求较高的实验, 如很多光学实验(红外光谱、太赫兹光谱和 ARPES 等)中, 由于光斑的尺寸较大, 只有满足一定尺寸的样品才可以进行系统的测量和表征, 常规方法解理的样品尺寸完全无法满足测量要求, 从而制约了对许多重要性质的研究进展。更重要的是, 通过优化解理过程中的参数, 我们可以在多种材料体系中制备一些特殊结构(如气泡结构、褶皱结构等), 而这些特殊结构中蕴藏着更加丰富的物性, 是研究层状材料和二维材料的理想模型。综上所述, 新型机械解理技术作为一种重要的二维材料制备方法, 未来将会在二维材料研究中发挥越来越重要的作用。

参考文献

- [1] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E 1985 *Nature* **318** 162
- [2] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [3] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [4] Neto A C, Guinea F, Peres N M, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109

- [5] Zhang H 2015 *ACS Nano* **9** 9451
- [6] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [7] Sutter P W, Flege J I, Sutter E A 2008 *Nat. Mater.* **7** 406
- [8] Pan Y, Shi D X, Gao H J 2007 *Chin. Phys. B* **16** 3151
- [9] Li X, Cai W, An J, Kim S, Nah J, Yang D, Piner R, Velamakanni A, Jung I, Tutuc E 2009 *Science* **324** 1312
- [10] Bhaviripudi S, Jia X, Dresselhaus M S, Kong J 2010 *Nano Lett.* **10** 4128
- [11] Liu Q, Yu C, He Z, Gu G, Wang J, Zhou C, Guo J, Gao X, Feng Z 2018 *Appl. Surf. Sci.* **454** 68
- [12] Yu J, Li J, Zhang W, Chang H 2015 *Chem. Sci.* **6** 6705
- [13] Xu C, Wang L, Liu Z, Chen L, Guo J, Kang N, Ma X L, Cheng H M, Ren W 2015 *Nat. Mater.* **14** 1135
- [14] Virojanadara C, Syväjärvi M, Yakimova R, Johansson L, Zakharov A, Balasubramanian T 2008 *Phys. Rev. B* **78** 245403
- [15] Colombo L, Li X, Han B, Magnuson C, Cai W, Zhu Y, Ruoff R S 2010 *ECS Trans.* **28** 109
- [16] Huang P Y, Ruiz-Vargas C S, van der Zande A M, Whitney W S, Levendorf M P, Kevek J W, Garg S, Alden J S, Hustedt C J, Zhu Y 2011 *Nature* **469** 389
- [17] Wang Y, Zheng Y, Xu X, Dubuisson E, Bao Q, Lu J, Loh K P 2011 *ACS Nano* **5** 9927
- [18] Arthur J R 2002 *Surf. Sci.* **500** 189
- [19] Cho A Y, Arthur J 1975 *Prog. Solid State Ch.* **10** 157
- [20] Moreau E, Godey S, Ferrer F, Vignaud D, Wallart X, Avila J, Asensio M, Bournel F, Gallet J J 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 241907
- [21] Feng B, Ding Z, Meng S, Yao Y, He X, Cheng P, Chen L, Wu K 2012 *Nano Lett.* **12** 3507
- [22] Li L, Lu S Z, Pan J, Qin Z, Wang Y Q, Wang Y, Cao G Y, Du S, Gao H J 2014 *Adv. Mater.* **26** 4820
- [23] Qing Z H 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 216802 (in Chinese) [秦志辉 2017 物理学报 **66** 216802]
- [24] Zhang G, Qin H, Teng J, Guo J, Guo Q, Dai X, Fang Z, Wu K 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 053114
- [25] Song C L, Wang Y L, Cheng P, Jiang Y P, Li W, Zhang T, Li Z, He K, Wang L, Jia J F 2011 *Science* **332** 1410
- [26] Dines M B 1975 *Mater. Res. Bull.* **10** 287
- [27] Joensen P, Frindt R, Morrison S R 1986 *Mater. Res. Bull.* **21** 457
- [28] Wang Q, O'Hare D 2012 *Chem. Rev.* **112** 4124
- [29] Ma R, Sasaki T 2010 *Adv. Mater.* **22** 5082
- [30] Naguib M, Mochalin V N, Barsoum M W, Gogotsi Y 2014 *Adv. Mater.* **26** 992
- [31] Nicolosi V, Chhowalla M, Kanatzidis M G, Strano M S, Coleman J N 2013 *Science* **340** 1420
- [32] Niu L, Coleman J N, Zhang H, Shin H, Chhowalla M, Zheng Z 2016 *Small* **12** 272
- [33] Paton K R, Varrla E, Backes C, Smith R J, Khan U, O'Neill A, Boland C, Lotya M, Istrate O M, King P 2014 *Nat. Mater.* **13** 624
- [34] Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, Blighe F M, Sun Z, De S, McGovern I, Holland B, Byrne M, Gun'Ko Y K, Boland J J, Niraj P, Duesberg G, Krishnamurthy S, Goodhue R, Hutchison J, Scardaci V, Ferrari A C, Coleman J N 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 563

- [35] Jayasena B, Subbiah S 2011 *Nanoscale Res. Lett.* **6** 95
- [36] Shukla A, Kumar R, Mazher J, Balan A 2009 *Solid State Commun.* **149** 718
- [37] Moldt T, Eckmann A, Klar P, Morozov S V, Zhukov A A, Novoselov K S, Casiraghi C 2011 *ACS Nano* **5** 7700
- [38] Geim A K 2009 *Science* **324** 1530
- [39] Huang Y, Sutter E, Sadowski J T, Cotlet M, Monti O L, Racke D A, Neupane M R, Wickramaratne D, Lake R K, Parkinson B A 2014 *ACS Nano* **8** 10743
- [40] Huang Y, Sutter E, Shi N N, Zheng J, Yang T, Englund D, Gao H J, Sutter P 2015 *ACS Nano* **9** 10612
- [41] Huang Y, Qiao J, He K, Bliznakov S, Sutter E, Chen X, Luo D, Meng F, Su D, Decker J 2016 *Chem. Mater.* **28** 8330
- [42] Huang Y, Wang X, Zhang X, Chen X, Li B, Wang B, Huang M, Zhu C, Zhang X, Bacsá W S 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 186104
- [43] Huang Y, Sutter E, Wu L, Xu H, Bao L H, Gao H J, Zhou X J, Sutter P 2018 *ACS Appl. Mater. Inter.* **10** 23198
- [44] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S, Jiang D, Katsnelson M, Grigorieva I, Dubonos S, Firsov, A A 2005 *Nature* **438** 197
- [45] Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature* **438** 201
- [46] Zhang Y, Tang T T, Girit C, Hao Z, Martin M C, Zettl A, Crommie M F, Shen Y R, Wang F 2009 *Nature* **459** 820
- [47] Li X, Wang X, Zhang L, Lee S, Dai H 2008 *Science* **319** 1229
- [48] Graf D, Molitor F, Ensslin K, Stampfer C, Jungen A, Hierold C, Wirtz L 2007 *Nano Lett.* **7** 238
- [49] Ferrari A C, Meyer J, Scardaci V, Casiraghi C, Lazzeri M, Mauri F, Piscanec S, Jiang D, Novoselov K, Roth S 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 187401
- [50] Novoselov K, Jiang D, Schedin F, Booth T, Khotkevich V, Morozov S, Geim A 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 10451
- [51] Georgiou T, Britnell L, Blake P, Gorbachev R, Gholinia A, Geim A, Casiraghi C, Novoselov K 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 093103
- [52] Bunch J S, Verbridge S S, Alden J S, van der Zande A M, Parpia J M, Craighead H G, McEuen P L 2008 *Nano Lett.* **8** 2458

REVIEW

Applications of new exfoliation technique in study of two-dimensional materials*

Xu Hong¹⁾²⁾ Meng Lei¹⁾³⁾ Li Yang¹⁾⁴⁾ Yang Tian-Zhong¹⁾ Bao Li-Hong¹⁾
 Liu Guo-Dong¹⁾ Zhao Lin¹⁾ Liu Tian-Sheng⁴⁾ Xing Jie²⁾ Gao Hong-Jun¹⁾
 Zhou Xing-Jiang^{1)†} Huang Yuan^{1)‡}

1) (*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*School of Science, China University of Geosciences, Beijing 100083, China*)

3) (*College of Science, Minzu University of China, Beijing 100081, China*)

4) (*School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China*)

(Received 1 September 2018; revised manuscript received 23 September 2018)

Abstract

Since the discovery of graphene, mechanical exfoliation technology has become one of the important methods of preparing high-quality two-dimensional (2D) materials. This technology shows some unique advantages in the study of the intrinsic properties of 2D materials. However, traditional mechanical exfoliation method also has some obvious deficiencies, such as low yield ratio and small size of the resulting single- or few-layer flakes, which hinders the research progress in the field of 2D materials. In recent years, we made a series of breakthroughs in mechanical exfoliation technology, and independently developed a new type of mechanical exfoliation method with universality. The core of this new method is to enhance the van der Waals interaction between the layered material and the substrate by changing multiple parameters in the exfoliation process, thereby increasing the yield ratio and area of the monolayer. Taking graphene for example, we can now increase the size of graphene from micron to millimeter, increase over 100000 times in area, and yield ratio more than 95%, in the meantime graphene still maintains very high quality. This new mechanical exfoliation method shows great universality, and high-quality monolayer flake with a size of millimeters or more has been obtained in dozens of layered material systems including MoS₂, WSe₂, MoTe₂, and Bi₂Te₃. More importantly, some special structures can be fabricated by optimizing exfoliation parameters, such as bubble and wrinkle structures, which paves the way for the study of these special material systems. Many scientific problems are still worth exploring in the mechanical exfoliation technology, and the breakthrough of this technology will greatly promote the research progress in the field of 2D materials.

Keywords: two-dimensional materials, mechanical exfoliation, graphene, van der Waals interaction

PACS: 82.45.Mp, 01.40.gb, 81.15.-z

DOI: 10.7498/aps.67.20181636

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11874405, 61474141, 11504439, 11104255) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China.

† Corresponding author. E-mail: xjzhou@iphy.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: yhuang876@gmail.com