

扭转双层石墨烯物理性质、制备方法及其应用的研究进展

林奎鑫 李多生 叶寅 江五贵 叶志国 Qinghua Qin 邹伟

Review of fabrication methods, physical properties, and applications of twisted bilayer graphene

Lin Kui-Xin Li Duo-Sheng Ye Yin Jiang Wu-Gui Ye Zhi-Guo Qinghua Qin Zou Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 246802 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181432

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181432>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I24>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[悬空石墨烯对其表面金纳米膜形貌的影响](#)

Morphological evolution and liquid-like behavior of gold nanofilm on the suspended graphene

物理学报.2018, 67(12): 126803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180844>

[扫描电子显微镜法测定金属衬底上石墨烯薄膜的覆盖度](#)

Coverage measurement of graphene film on metallic substrate using scanning electron microscopy

物理学报.2018, 67(7): 076802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172654>

[通过光致还原调制氧化石墨烯寿命并用于微纳图形制备](#)

Lifetime modulation of graphene oxide film by laser direct writing for the fabrication of micropatterns

物理学报.2018, 67(6): 066802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172331>

[介电层表面直接生长石墨烯的研究进展](#)

Research progress of direct synthesis of graphene on dielectric layer

物理学报.2017, 66(21): 216804 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.216804>

[金属衬底上高质量大面积石墨烯的插层及其机制](#)

Intercalation and its mechanism of high quality large area graphene on metal substrate

物理学报.2017, 66(21): 216803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.216803>

综 述

扭转双层石墨烯物理性质、制备方法及其应用的研究进展*

林奎鑫¹⁾ 李多生^{1)†} 叶寅¹⁾ 江五贵²⁾ 叶志国¹⁾ Qinghua Qin³⁾ 邹伟¹⁾

1) (南昌航空大学材料科学与工程学院, 南昌 330063)

2) (南昌航空大学航空制造与工程学院, 南昌 330063)

3) (Research School of Engineering, Australian National University, Acton ACT 2601, Australia)

(2018年7月26日收到; 2018年10月14日收到修改稿)

石墨烯是一种准二维蜂窝网状结构新型纳米材料, 石墨烯的层数和构型对其性能产生重要影响. 固体中准粒子的量子状态由其本身的对称性质所决定, 扭转双层石墨烯打破了对称性, 引起了强烈的层间耦合作用, 改变了扭转双层石墨烯的电子能带、声子色散、形成能垒等物性, 产生了独特的性能, 如可以连续调控带隙 0—250 meV, 光电效应的响应度相比于单层石墨烯提高了 80 倍, 因此对扭转双层石墨烯功能化研究有重大意义. 本文同时还论述了扭转双层石墨烯向类金刚石转变的理论与实验研究进展, 发现扭转双层石墨烯呈现出具有类金刚石结构与性能特征. 进一步阐述调控扭转双层石墨烯的扭转角度对其内在性能的影响, 揭示这种新型纳米结构在原子层次的行为特征. 最后介绍了如何调控制备扭转双层石墨, 分析其调控机理, 讨论了各种制备工艺的不足与发展趋势. 因此本文从扭转双层石墨烯的输运性质、晶体结构转变、制备三个方面展开阐述, 并对其在先进电子器件领域的潜在应用进行了展望.

关键词: 石墨烯, 扭转角, 性质调控, 数值模拟**PACS:** 68.65.Pq, 73.22.Pr, 81.15.Gh, 61.48.Gh**DOI:** 10.7498/aps.67.20181432

1 引 言

碳材料是一类资源非常丰富而且性能独特的材料, 它可以形成硬度最大的金刚石、导热性和导电性最好的石墨烯等^[1–4]. 近 20 年来, 碳纳米材料一直是科技创新的前沿领域, 1985 年发现的富勒烯 C60^[5] 和 1991 年发现的碳纳米管 (carbon nano tubes, CNTs)^[6] 均引起了巨大的反响, 兴起了研究热潮. 2004 年曼彻斯特大学的研究人员^[7] 首次用机械剥离法获得了单层稳定存在的二维纳米结构——石墨烯. 石墨烯的发现, 扩展了碳材料家族, 形成了从零维的 C60、一维的 CNTs、二维的石

墨烯到三维的金刚石和石墨的完整体系. 作为最新发现的碳材料, 石墨烯展现出比其他几种碳材料更加丰富的性能和改性选择. 比如室温条件下在石墨烯中实现量子霍尔效应^[8] 和低温条件下实现反量子霍尔效应^[9], 这些性能可以应用于晶体管和超级电容等领域; 石墨烯拥有高比表面积、优越的导电性和导热性, 非常适合作为各种粉体催化材料的载体^[10], 提高催化过程的能量利用效率; 石墨烯拥有稳定的化学性质、超高透光率、疏水性等, 非常适合作为材料表面的保护涂层^[11]. 除此之外, 石墨烯在各个领域所蕴含的巨大应用潜力还有待发掘.

实验制备的双层石墨烯不是理想的 AB 或 AA

* 国家自然科学基金 (批准号: 51562027, 11772145)、江西省优势科技创新团队计划 (批准号: 20181BCB24007)、江西省教育厅科学技术研究项目 (批准号: GJJ170586) 和江苏省精密与微细制造技术重点实验室开放基金 (批准号: JKL2015001) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: duosheng.li@nchu.edu.cn

堆垛,而是产生了一定的旋转角度,打破了其结构的对称性,由于各层蜂窝网状晶格之间微小的错位而产生长周期的莫尔图纹^[12],如图1(a)所示.目前已经通过角分辨光电子能谱(angle resolved photoemission spectroscopy, ARPES)和从头计算(*ab initio* calculation)研究了扭转双层石墨烯的错位,形成的莫尔超晶格的布里渊区的边界出现微间隙,而微间隙的出现源于莫尔条纹引起的周期性势场,如果扭转双层石墨烯的其中一层石墨烯不对另一层的石墨烯周期性电位响应,微间隙就不会出现,证实了两层石墨烯不是孤立存在的,也指明了莫尔周期势介导了扭转双层石墨烯强烈的层间耦合^[13].由于堆叠无序,扭转双层石墨烯层间范德瓦耳斯作用和面内应力场发生变化,改变其电子结构.例如扭转双层石墨烯的顶部和底部狄拉克锥重叠,导致态密度中范霍夫奇点的出现,产生了新奇的凝聚态物理现象,并且对其性能有很大的影响,有着非常广泛的应用,如图1(b)所示.扭转双层石墨烯因其具有独特的性能而成为最新研究的焦点^[14],对于扩展石墨烯应用领域,满足科学研究和工业应用的需求有着很大的意义.目前已经通过

扫描电子显微镜(scanning electronic microscopy, SEM)和拉曼光谱等分析测试技术证明这种石墨烯的构型是可以精确控制的^[15],通过改变扭转双层石墨烯的扭转角度来满足某种特定应用,相比于石墨烯表面吸附掺杂,引入晶格缺陷、界面调控等调控手段更能最大程度地保留原始状态的石墨烯的优异性能.

石墨烯的碳原子两个2p轨道杂化成三个 sp^2 轨道,在碳原子间形成 σ 键($615\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),比金刚石中的C—C键($345\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)还强^[16],但是单层石墨烯的硬度(杨氏模量为1 TPa)略逊于金刚石(杨氏模量为1.22 TPa)^[17,18].扭转双层石墨烯改变了层间作用,是否能够影响其转变为一种类金刚石的超硬材料.金刚石作为应用最广泛的超硬材料,为了改善其苛刻的制备条件,研究者把目光投向了由扭转双层石墨烯转变成金刚石上.通过这种相变方法有着制备出稳定存在的二维原子级厚度的金刚石烯(diamondene)的潜力^[19].石墨烯的优异性能依赖于其二维结构,所以金刚石烯也具有重大的潜在研究价值.

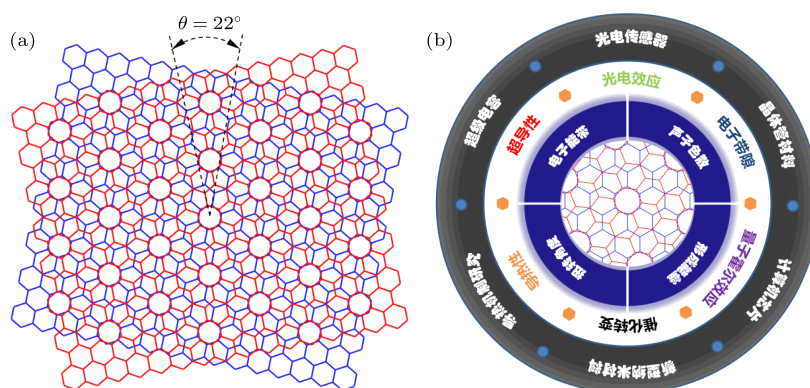


图1 扭转双层石墨烯 (a) 扭转角为 22° 的扭转双层石墨烯; (b) 扭转双层石墨烯的扭转角调控机制及其应用
Fig. 1. Twisted bilayer graphene: (a) Twisted bilayer graphene with a twist angle of 22° ; (b) the twist angle regulation mechanism of twisted bilayer graphene and its application.

2 输运性质

Manaf等^[20]使用包括态密度(density of state, DOS)的BCS(Bardeen-Cooper-Schrieffer)标准公式计算了扭转双层石墨烯的超导临界温度 T_C (0.04—0.12 K),并预测原始状态的扭转双层石墨烯不会出现超导性,由于配对电位无穷大,在这种状态下,狄拉克费米子不会彼此相互作用,因为

它们不形成束缚态.当费米能级向范霍夫奇点移动时,才可能出现超导性,通过扭转角度为 1.16° 的扭转双层石墨烯的模型计算得到,假设费米能级在狄拉克点,范霍夫奇点离费米能级最近距离为6 meV.要使范霍夫奇点精确处于费米能级,必须通过掺杂扭转双层石墨烯.最近Cao等^[21,22]发现了激发石墨烯的超导态的一种方法,当两层石墨烯以小扭曲角(接近 1.1°)堆叠形成的扭转双层石墨烯超晶格(magic angle-twisted bilayer graphene, MA-TBG)

产生了莫尔图纹, 通过栅极电压来诱发扭曲双层石墨烯 (twisted bilayer graphene, TBG) 相变, 电子器件如图 2(a) 所示. 由电子之间强烈排斥相互作用产生的非导通状态, 形成产生非导电的莫特绝缘态, 当少量电荷载流子添加到石墨烯中时, 由电子之间的有效的吸引力相互作用产生的零电阻状态, 绝缘体相发生超导体相变, 表明 TBG 可作为电子强关联效应的组件. 如图 2(b) 曲线所示, 两种不同扭转角的 TBG 制备的器件在 70 mK 温度下都展现出零电阻. 之前对石墨烯的超导性研究是石墨烯掺杂其他原子或石墨烯添加到其他超导材料中 [23–25], 所以 TBG 开创一个新的实现超导的新途径. 另外, 除了电子结构改变导致 TBG 超导体相变发生 [26–28], 声子也可能对超导体相变有着驱动作用. Lian 等 [29] 利用从头计算 (*ab initio* calculation) 研究 TBG 的莫尔图纹展现出强烈声子-电子的耦合, 发现在某些特点扭转角度和电子密度下, 足以引发常规高临界温度 T_C 的超导电性. 这表明着 TBG 比其他超导材料更容易研究其超导机理, 对铜氧化物等超导材料研究具有借鉴作用.

通过理论研究表明, 石墨烯的光导率很大程度取决于其堆垛次序. 作为最简单堆垛之一的 TBG, 控制扭转角度, 会导致价带和导带之间的能量跨度降低, 必然会改变 TBG 的光吸收特性. Wang 等 [30] 研究表明, 扭转角为 21.8° 的 TBG, 带隙向可见光的范围 (即 2.77 eV) 移动, 并且 TBG 在有些扭转角下出现整个光谱下光导率与光频率无关的情况. Moon 和 Koshino [31] 发现 TBG 的吸收光谱随着扭转角度变化而变化, 这说明 TBG 光导率依赖其扭转角度, 有着奇特的光学性质, 值得深入研究. 王欢等 [32] 在铜箔上制备出 TBG, 对其拉曼光谱研究发现 TBG 在特定角度下 G 峰强度增加, 发现 TBG 具有独特的吸光性能. 该课题组继续深入研究, 发现 TBG 与金属等离子激元结构耦合, 制备的光电探测器的光电效应的响应度相比于单层石墨烯提高了 80 倍 [33], 如图 2(c) 所示. 这是因为 TBG 层间电子耦合, 使得能带中的狄拉克锥相互交叠, 导致态密度曲线中出现范霍夫奇点, 范霍夫奇点的位置与扭转角呈线性关系 [34], 从而提高了扭转石墨烯的光电强度和选择性增强, 如图 2(d) 所示. 正因为 TBG 的能带结构与扭转角度有很大的关系, 从而能调控 TBG 的角度来获得各式新奇的物性.

电子带隙是半导体和绝缘体的固有属性, 主要

决定了它们的载流子传输和光学性能. 石墨烯的电子能带是没有带隙的 [35], 无法实现逻辑电路必需的晶体管开关功能, 影响其在半导体材料的应用. Muniz 和 Maroudas [36] 通过第一性原理的密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 计算理论指出, 氢化 TBG, 层间形成 sp^3 杂化键, 得到嵌入石墨烯层内的二维金刚石超晶格, 可打开 TBG 的带隙, 带隙的大小取决于层间杂化键的数量与分布, 但是此方法在实际的实验中无法控制其变量. 同样地, 通过石墨烯表面掺杂和原子或分子吸附 [37–39] 不能精确地控制带隙, 所以以上方法都并不是一种完美的方法. 为解决这一问题, Zhang 等 [40] 报道了电场调控双层石墨烯中实现了连续调控的电子带隙, 使用双栅双层石墨烯场效应晶体管 (调控带隙) 和红外光谱法 (观测带隙), 研究了栅极控制可以连续调控 TBG 的带隙 0–250 meV, 如图 2(e) 所示. 由于电门控打开, 在 TBG 的顶部和底部的电位移场, 会产生净余载流子使得 TBG 的费米能级位移, 破坏了双层石墨烯的反转对称性并产生非零带隙. 用外部电场调控 TBG 的带隙 [41] 是一种可控并稳定打开石墨烯带隙的方法.

石墨烯热导率主要来自于声子的贡献, 声子色散图对于理解实验中的拉曼数据和计算理论导热率是很重要的. Li 等 [42] 利用光热拉曼技术 (optothermal Raman technique) 研究发现在检测范围 (300–700 K) 内, 扭转的双层石墨烯的热导率比单层石墨烯和 Bernal (AB) 堆垛的双层石墨烯都要低, 如图 2(f) 所示. 这发现表明 TBG 中的热载流子-声子, 与其在单层石墨烯中的表现不一样, 热导率的减小由于平面旋转和出现许多折叠声子分支, 使得声子倒逆和常规散射增强, 阻碍了声子传播. 为了理解 TBG 中的热传输, Cocemasov 等 [43] 研究了 TBG 的声子特性, 受到不同堆垛次序的影响最大的是 ZA2 的声子模式, TBG 的 ZA2 模式的声子频率相比于 AB 堆垛可以降低 $5\text{--}5.5\text{ cm}^{-1}$, 取决于其的扭转角度. TBG 的扭转角度的改变, 导致布里渊区尺寸的减小和高对称性方向的变化, 出现了不同类型的混合折叠声子模式, 这些模式可以在拉曼或红外测量中表现出来, 因此可以用于双层石墨烯或多层石墨烯的非接触表征. 改变 TBG 的扭转角, 可以调控它的声子色散结构, 对它的热力学性质也会有影响. Nika 等 [44] 使用 Born-von Karman 晶格动力学模型研究, 发现 TBG 的比热随着扭转角

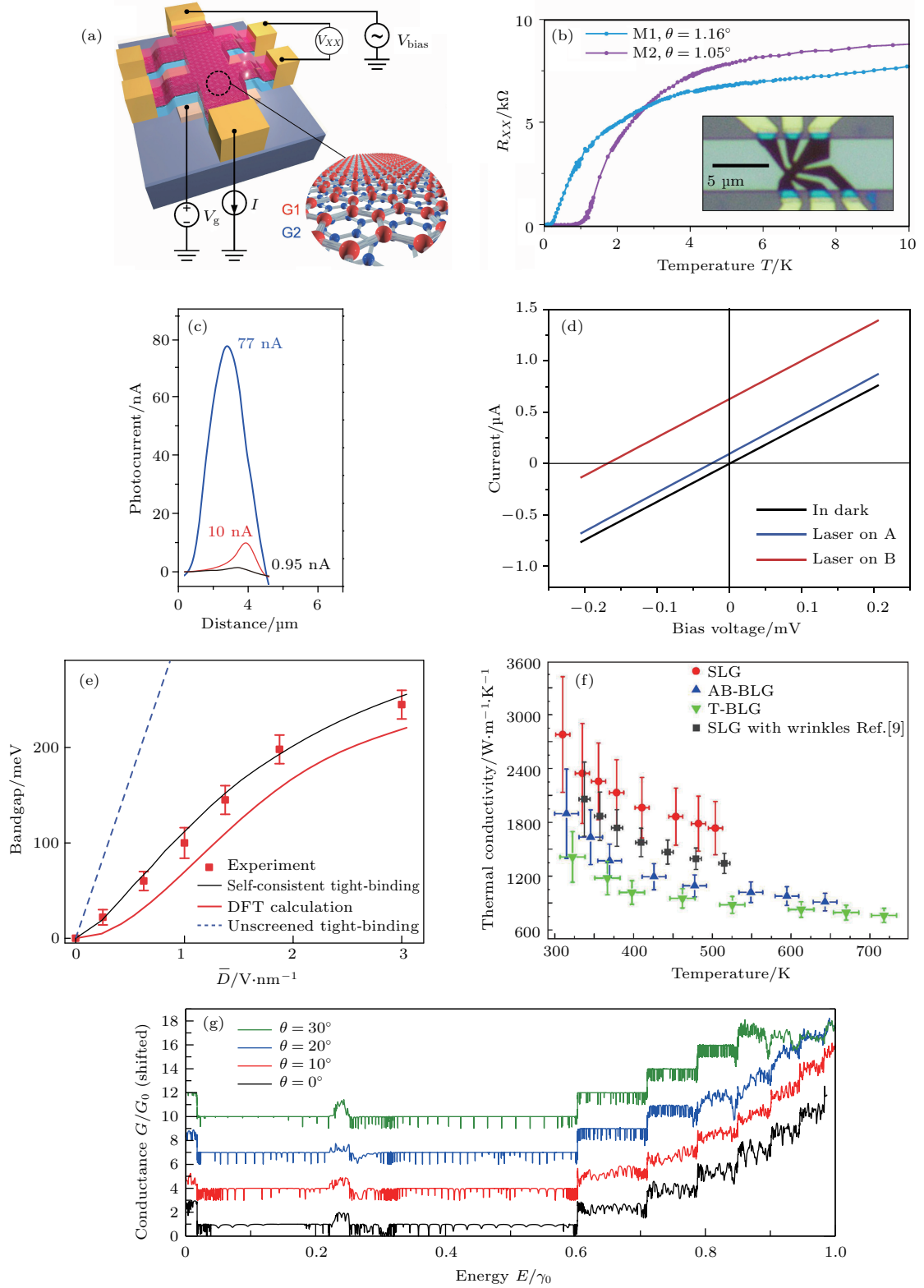


图2 (a) 典型的TBG器件和四探针测量方案的示意图^[21]; (b) 在两个器件M1和M2中用四探针法测量电阻 $R_{XX} = V_{XX}/I$ [V_{XX} 和 I 在(a)中定义], 扭转角 $\theta = 1.16^\circ$ 和 $\theta = 1.05^\circ$ ^[21]; (c) 光电探测器的线扫描光电流; 蓝色、红色和黑色曲线对应于沿着TBG边缘结构, TBG和石墨烯单层的光电流分布^[33]; (d) 电流与源漏偏压(I - V)曲线, 分别为无激光聚焦, 有激光聚焦于 7° (点A)和 13° (点B)TBG域; 在当前轴上的截距代表了净余光电流^[33]; (e) 在双层石墨烯中的可调带隙的电场依赖性^[40]; (f) 悬浮的单层石墨烯, AB堆垛双层石墨烯和TBG的热导率作为测量温度的函数; 褶皱单层石墨烯的热导率用于对比^[42]; (g) 对于宽为10 nm、长为10 nm、具有不同的扭转角下的双层石墨烯的Z形带, 在零温度下的电导率 Θ ; 磁场对应于每六边形的通量 $\Phi = 0.010\Phi_0$, 跳跃截止为 $R_C = 7a_{cc}$ ^[53]

Fig. 2. (a) Schematic of a typical TBG device and four-probe measurement scheme^[21]; (b) measured four-probe resistance $R_{XX} = V_{XX}/I$ [V_{XX} and I defined in (a)] in two devices M1 and M2, with twist angles $\theta = 1.16^\circ$ and $\theta = 1.05^\circ$, respectively^[21]; (c) line-scanning photocurrent of the photodetector; the blue, red and black curves correspond to photocurrent distributions along the TBG near figure structure, TBG and graphene monolayer^[33]; (d) current versus source-drain bias (I - V) curve without laser on and with laser focusing on 7° (spot A) and 13° (spot B) TBG domains, respectively; the intercepts at current axis represent the net photocurrents^[33]; (e) electric-field dependence of tunable energy bandgap in graphene bilayer^[40]; (f) thermal conductivity of the suspended single layer graphene, Bernal stacked bilayer graphene and twisted bilayer graphene as the function of the measured temperature; the thermal conductivity of the wrinkled single layer graphene is shown for comparison^[42]; (g) conductance at zero temperature for a 10 nm wide zigzag ribbon with a 10 nm long bilayer patch at various twist angles θ ; the magnetic field corresponds to a flux $\Phi = 0.010\Phi_0$ per hexagon; the hopping cut-off is $R_C = 7a_{cc}$ ^[53].

的减少而减少, 其比热明显地改变发生在低于 1 K 的温度下, 因为扭转角度对低能量声子的影响最强, 根据其结论可以通过扭转原子面, 对层状材料的热力学性能进行声子工程设计. 通过化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 生长的大面积石墨烯通常是多晶的, 因此包含内部晶界, 而晶界会降低材料的热导率, Limbu 等^[45] 对利用显微拉曼光谱 (micro-Raman spectroscopy) 对不同晶粒尺寸的多晶 TBG 的室温下的热导率进行研究, 多晶 TBG 的热导率由于晶界降低小于多晶单层石墨烯, 说明层间相互作用对热导率的贡献不可忽略. 这种层间弱范德瓦耳斯相互作用耦合, 为多晶 TBG 打开了许多新声子散射通道. 这种机制的研究可以为石墨烯/金属基复合材料^[46,47] 导热性能研究提供解释.

霍尔效应^[48] 是在 x 方向 (纵向) 存在电流和 z 方向 (垂直 x 方向) 存在外磁场的情况, 在 y 方向 (垂直 xz 平面方向) 产生横向电流. 而量子霍尔效应与霍尔效应的区别是前者横向电阻是量子化的. 在横向电阻达到平台时, 纵向电阻竟然为零, 为电流开辟出了一条无损耗的通道, 这种现象一般需要极低温和强磁场才能产生. 而石墨烯被发现具有室温下的量子霍尔效应^[8,49,50] 引起了研究关注, TBG 具备怎样的量子霍尔效应同样引起了很大关注. Lee 等^[51] 发现尽管最近预测会出现石墨烯层的扭转会导致横向电阻平台出现无序化, 但是 TBG 被测量出的霍尔电导率与 AB 堆垛双层石墨烯具有相同的平台值, 这意味着零能量模式的八倍简并性在拓扑上受到保护. 这些平台出现密度依赖于磁场感应强度 B 的偏移量, 而这由于层间耦合的空间变化, 导致局部状态的储层的形成, 表明量子霍尔效应随着扭转角变化而变化. Moon 和 Koshino^[52] 研究在存在磁场的情况下不同扭转角度的 TBG 的量子霍尔

效应, 使用包括严格层间相互作用的低能近似计算量子霍尔电导率, 在增强的磁场下, 霍尔电导率作为费米能的函数表现出非单调性, 表征能谱的典型电子密度和磁场振幅随着扭转角度减小而单调减小, 表明了 TBG 的扭转角度小于 5° 的缓和条件下, 可以观察到非常丰富的电子特性. 石墨烯的制备过程中不可避免地会引入晶体缺陷, 对其性能往往产生不利的影响, Lofwander 等^[53] 研究了具有条纹缺陷的 TBG 的量子霍尔效应, 发现 AB 和 AA 堆垛的双层石墨烯会因为条纹缺陷导致量子霍尔电导率出现大的波动, 由穿过条纹缺陷的电流所引发的共振状态导致的反向散射所引起的, 导致量子霍尔平台 (quantum Hall plateaux) 被破坏, 但是通过增大 TBG 的扭转角度, 能使电流转变成围绕条纹周界循环的持续离散准约束态, 使得量子霍尔平台会逐渐恢复平整, 如图 2 (g) 所示. 揭示了控制 TBG 的扭转角度, 可以达到抵消缺陷对性能的不利影响的目的. 除此之外, 在石墨烯中引入外禀的 Rashba 自旋轨道耦合作用和局域交换场可以打开一个拓扑非平庸的体能隙来实现量子反常霍尔效应^[54,55], 相比于量子霍尔效应, 它不需要外加强大磁场才能实现, 这项技术能推动低耗晶体管和电子学器件的发展, 能使未来信息技术革命加速到来. 但是用目前的方法石墨烯实现 Rashba 自旋轨道耦合作用还是很弱, 无法提高实现量子反常霍尔效应的温度, Qiao 等^[9] 通过从头计算法 (*ab initio* calculation) 吸附在 BiFeO₃ 的铁磁面 (111) 上的石墨烯, 由于石墨烯与基底的近邻效应, 诱导石墨烯产生较强的外禀的 Rashba 自旋轨道耦合作用和局域交换场, 打开了一个 3.50 meV 的量子反常霍尔效应体能隙, 可以使得量子反常效应实现温度达到 40.6 K. 然而 TBG 对量子反常霍尔效应的影响还有待研究.

3 晶体结构转变

氢气在CVD生长石墨烯和金刚石中起了非常重要的作用^[56–60],会影响石墨烯向金刚石的转变过程.研究表明^[61,62],单层石墨烯被饱和氢化,碳原子之间的 sp^2 杂化键转变为 sp^3 杂化键,形成碳原子不在同一平面的六元环网状结构,这种新的碳构型被命名石墨烷(graphane),所以氢化多层石墨烯是否能在层间诱导形成 sp^3 杂化键,引起研究者的兴趣. Zhu等^[63]通过数值模拟研究已证明,氢原子吸附在多层石墨烯最外层的表面上会引起多层石墨烯(few-layer graphene, FLG)向氢钝化的类金刚石薄膜转变.随着石墨烯层数的增加,氢化的能量壁垒会越大,所以被氢化的双层石墨烯在层间形成 sp^3 杂化键的能垒最小.双层石墨烯的氢化转变成类金刚石薄膜分为3个过程,首先石墨烯吸附氢原子;然后氢化石墨烯外表面的一半碳原子,形成碳氢键;最后两层石墨烯中未氢化的另一半碳原子在层间形成碳碳键,而能量壁垒出现在第一个过程中,但几乎是忽略不计的(< 0.1 eV).对比前后两种稳定相的能量有大幅度下降(~ 5 eV),如图3(a)所示. Ao等^[64]研究氢原子在石墨烯层间迁移具有很大的能量壁垒,推导出这种氢化金刚石薄膜(HP-TDF)结构是稳定的.据此可以预测双层石墨烯可以通过AA或AB堆垛方式被诱导转变成金刚石薄膜.外延生长或CVD制备的FLG,可能层与层会失配而旋转随机形成一定的角度,产生莫尔条纹并通过扫描隧道显微镜观测^[62,65,66],不同的扭转角度的双层石墨烯被氢化诱导层间键形成,可能会构建出不同的超晶格结构. Muniz和Maroudas^[67]通过建模出两层间扭曲 30° 的石墨烯并弛豫计算得到如图3(b)所示结构,在TBG的中央产生了类富勒烯结构(蓝色部分),四周被类金刚石结构(黄色部分)包围,单独取出这个类富勒烯结构进一步优化形成了C₄₈富勒烯结构,稳定这种结构也需要氢钝化.在CVD生成石墨烯过程中也有生成富勒烯现象,所以在石墨烯向金刚石转变过程,也可能转变成富勒烯,控制制备工艺得到所需的碳结构,可能制备出一种三相复合的新型碳材料. Muniz和Maroudas^[68]通过比较氟化和氢化的超晶格结构和电荷分布,由于氟的电负性比氢的大,而且氟原子半径大于氢原子, F—C键的极化程度和键长都

大于H—C键,形成更强的层间C—C共价键,使得结构更加稳定,氟化的结构层间的键角和键长不一致,有 sp^3 杂化键的特征.影响TBG转变形态是扭转角度(θ),当 θ 越接近 30° 时,数值模拟出TBG结构越稳定^[69,70],TBG相变所需能量壁垒越高;当扭转角度 $\theta \leq 15^\circ$ 时,TBG层间键合,形成的是类金刚石结构;当扭转角度 $\theta = 30^\circ$ 时,TBG层间键合,形成的是类富勒烯和类金刚石的混合构型.不同于在扭转魔鬼角度范围内(0.1° — 0.4°)对其电子特性进行调控,而对晶格结构的调控,需要更大的扭转角度.氢化能稳定TBG相变形成的类金刚石超晶格结构,其相变能垒发生在TBG的氢化过程中.而不同扭转角度的TBG,有着不同的层间相互作用,可能会影响着氢钝化TBG的形成. Dong等^[71]通过数值模拟计算了在不同温度 T 和压力 P 下,氢钝化不同扭转角度的TBG的吉布斯自由能变化,TBG的平衡氢等离子的压力比AB堆垛双层石墨烯高几个数量级,如图3(c)所示,说明TBG比AB堆垛双层石墨烯更难氢化,而且随着扭转角度的增加,难度越来越大.

Zhang等^[72]基于分子动力学(molecular dynamics, MD)计算得到层间 sp^3 对TBG的杨氏模量、抗拉强度、层间剪切模量的影响,得到TBG层间的 sp^3 杂化键的密度为2%(sp^3 杂化键密度的定义是 sp^3 键的数量除以系统中的总原子数)能实现最佳的机械性能. Machado等^[73]基于MD更为系统地计算了TBG镶嵌类金刚石结构的拉伸和剪切载荷机械性能,他们发现杨氏模量、断裂应变、抗拉强度都比原始的TBG小,且随着 sp^3 含量单调减少,而层间剪切应力随着 sp^3 单调上升.可以得出在TBG层间引入 sp^3 键,会减弱层内C—C键的强度,形成的类金刚石结构的性能并不比原始的TBG好.为了进一步研究层间的 sp^3 造成其性能降低的机理, Muniz等^[74]进一步利用MD模拟研究发现,在类金刚石薄膜的碳原子未键合区域分布着较高的应力,MD模拟沿着 x 轴拉伸,裂纹源在层间结合区域和层间未结合原始区域的界面形成,然后沿着界面传播,穿过原始石墨烯区域,展现出脆性断裂的行为,其拉伸强度相比于原始的单层石墨烯降低了大概45%—50%,总体性能呈下降趋势.但是这种由TBG转变的类金刚石薄膜结构,其硬度是否能达到六方和立方金刚石的水平,仍需进一步的研究.

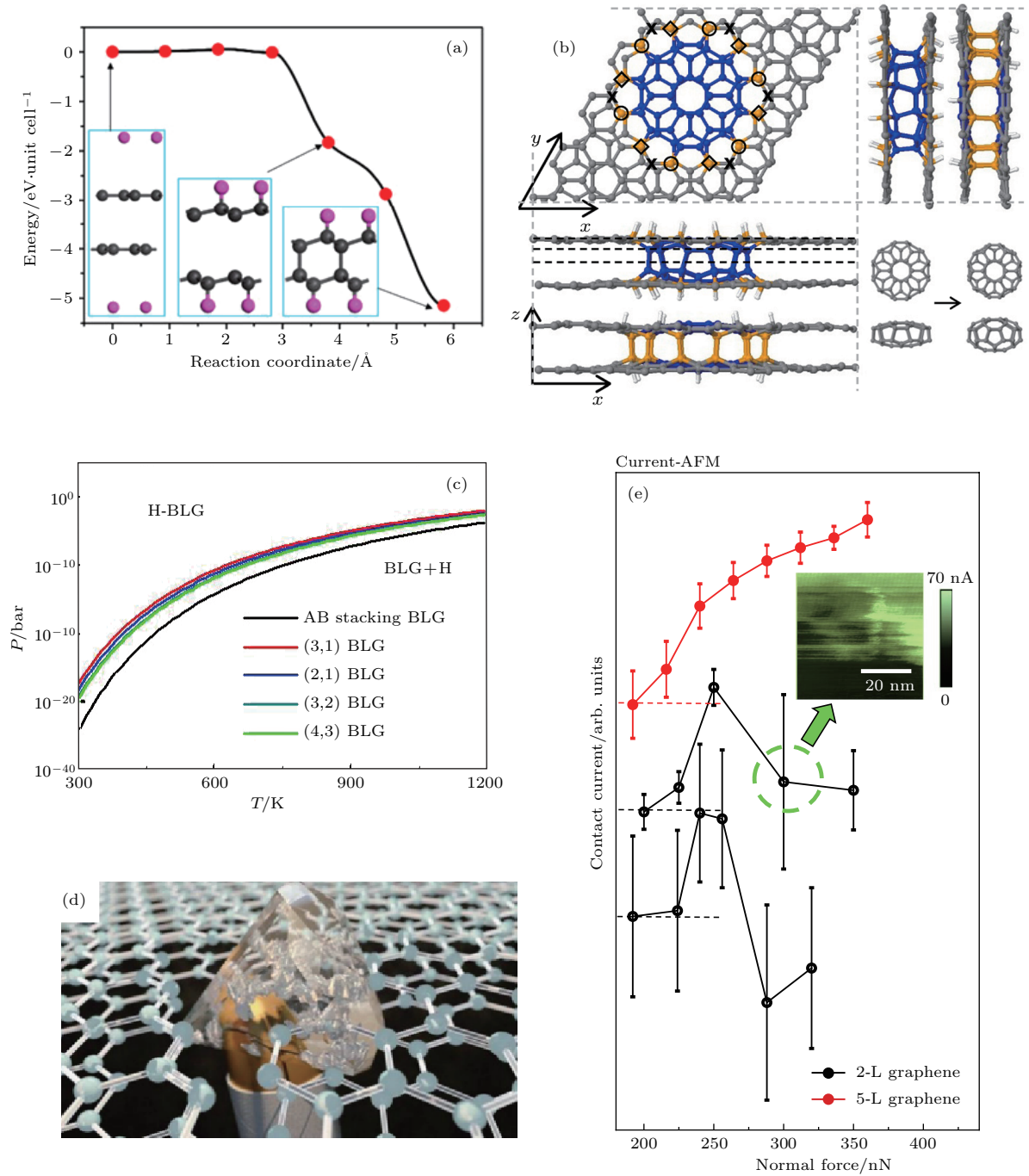


图3 (a) TBG 氢钝化成金刚石薄膜^[63]; (b) 显示了 $\theta = 30^\circ$ 扭曲双层的超晶格石墨烯中间和四周生成的层间作用键, 分别为富勒烯结构 (蓝色)、类金刚石结构包围 (黄色)^[67]; (c) 氢化具有不同扭转角的 TBG 的相图^[71]; (d) 冲击诱导 TBG 相变类金刚石^[75]; (e) 用 C-AFM 在两个不同堆垛的 2-L 石墨烯薄膜 (黑色曲线) 和一个 5-L 的石墨烯薄膜 (红色曲线) 上测量的平均电流信号和常规载荷的关系曲线, 插图为当前图形记录 300 nN 下从上到下扫描的 2-L 石墨烯, 指明在几次扫描后发生电流强度下降^[17]

Fig. 3. (a) Hydrogenation of TBG resulting in a hydrogen passivated thin diamond film^[63]; (b) supercell for a $\theta = 30^\circ$ twisted bilayer, top and side views are shown of the interlayer-bonded configurations generated, fullerene (blue) and diamond-like (yellow), respectively^[67]; (c) phase diagrams of the hydrogenated TBG with different twist angles^[71]; (d) impact-induced phase bilayer graphene transformation into diamond-like^[75]; (e) three stacked curves of the average current signal versus normal load, measured with C-AFM on two different 2-L graphene films (black curves) and a 5-L graphene film (red curve); the inset in panel (e) is current image recorded on 2-L graphene at 300 nN while scanning from top to bottom, indicating a drop in current occurring after a few scans^[17].

Gao等^[17]发现, 两层堆叠的石墨烯在受到撞击时展现出与钻石媲美的硬度, 如图3(d)所示. 这种硬化效应是通过计算模拟预测了, 并通过实验验证了. 通过纳米压痕(nanoindentation)、显微硬度(microhardness)、导电原子力显微镜(conductive atomic force microscopy, C-AFM)等测试分析研究表明: 在室温下, 1—10 GPa量级的压力可以将外延在SiC (0001) 面上的双层石墨烯可逆地转变成类金刚石的超硬相. 它不仅显示与金刚石相似的硬度, 还能抵抗钻石压头的载荷不破坏, 在裸露的SiC表面上产生塑性压痕, 成为了已知最坚硬的材料之一. 通过测量压缩过程中双层石墨烯的电导率, 发现其电导率呈现下降的趋势, 如图3(e)所示, 金刚石本身是不导电的, 说明这个过程有可能发生相变, 是纳米压头和基底共同压缩双层石墨烯, 使其层间键合形成类金刚石结构, 得到了与金刚石媲美的硬度. 但这种硬化只能发生在双层石墨烯上, 可能由于层数大于2的石墨烯的混乱的堆垛方式, 无法被压缩成类似金刚石结构, 所以石墨烯层间的扭转角度, 可能也是影响这种硬化效应的因素之一.

4 TBG的制备

TBG理论上具有很多优异性能, 但在电子器件、新能源等领域得以实际应用, 必须制备出高质量的TBG. 目前, 制备的TBG大多数呈现出多晶结构, 多晶结构的高密度的晶界会导致TBG高度不稳定的电子性质, 因此, 制备出大范畴单晶的双层石墨烯是TBG电子器件得以应用的关键. 另外, 精确控制制造出两层的相对扭转角是TBG功能化的首要问题, 到目前为止, 只能达到实验室小批量制备的水平, 需要人工破坏性的转移不可避免地会引入缺陷. 最理想的办法是调控石墨烯的生长工艺, 同时控制生长石墨烯的层数和层间扭转角度, 但是目前的制备工艺都并不能很好地兼具, 所以探索开发新的石墨烯制备工艺, 分析其生长机制, 是制备TBG亟需解决的难题. Schmidt等^[15]通过剥离天然的石墨转移到SiO₂基体上, 来制备出TBG, 先剥离下一层转移到SiO₂片基体上, 使用胶带再次转移石墨烯的过程中, 让第二片石墨烯薄膜翻转, 覆盖在已有一层石墨烯的SiO₂基体上, 从而形成TBG, 再通过等离子刻蚀制备成所需的形状, 证

明了具有一定扭转角的双层石墨烯是可以可控制备的. 尽管机械剥离石墨烯提供了一个简易制备TBG的方法, 但是制备精度有限, 而且得到TBG的边缘不是平直的, 并且是锯齿形和扶椅形的混合形态, 识别TBG的晶轴变得困难. 为解决这些问题, Kim等^[76]通过在石墨烯容易分离的基体如SiO₂上制备出单层石墨烯, 转移前利用电子束光刻或者原子力显微镜的尖端把单层石墨烯切割为两部分, 然后利用底部覆盖一层六方氮化硼(h-BN)的二维薄膜拾取器, 借助光学显微镜, 使得h-BN与部分单层石墨烯片对准, 与基体接触由于h-BN与石墨烯有着更强的范德瓦耳斯力, 与h-BN接触的部分石墨烯被选择性地分离, 拾取器横移再与基体接触, 把剩余石墨烯分离, 在h-BN的异质结构上得到了两层石墨烯, 由于基体可以扭转, 扭转角度大约在0.6°—1.2°范围内, 精度为0.1°^[21,77,78]. 因为分离的石墨烯来自同一晶体, 具有相同的旋转轴, 所以就能制备出具有一定扭转角度的TBG, 而且h-BN还起到把TBG电子封装的作用, 流程如图4(a)所示. 这种方法的效率和精度都有所提高, 而且没有对石墨烯形状的限制. 但是在基体上制备的单层石墨烯的尺寸, 限制了后面步骤制备的TBG的尺寸.

目前能制备出大面积石墨烯的常规方法是外延生长法和CVD, 通过外延生长法和CVD制备TBG有两种办法, 一是想制备出大面积单层石墨烯, 再进行分离和堆叠; 另外是直接生长出TBG. 由于第一种方法过于复杂, 目前的研究都倾向于CVD直接制备TBG. 通过4H-SiC或者6H-SiC的(0001)表面热解能生长大面积的TBG^[79], 高温退火处理使得SiC的表面Si原子解吸, 表面剩下的C原子会重新自组耦合生长出外延型的石墨烯. 在Ar惰性气氛条件下, 需要加热到1600 °C^[80]; 通过添加额外碳源, 可将温度降低到950 °C^[81], 这种方法能够控制其层数^[82]; 在超高真空条件下, SiC加热到1270 °C保温10 s, 可制得双层石墨烯^[83], 但是通过这种方法制备TBG的扭转角度是随机构建的. Sung等^[84]却通过热解SiC制备出具有扭转角度30°的TBG, 在SiC (0001)面热解生长的石墨烯, 相对于SiC的取向具有30°的夹角. 在1050 °C温度下, 往真空系统里通环硼氮烷(borazine), 在SiC表面外延生长一层相对于SiC的取向具有0°的夹角的六方氮化硼(h-BN); 然后加热

到更高温度 1600 °C, 使得 h-BN 替换成的具有相同夹角的石墨烯; 最后, 再把样品加热到 1600 °C, 在相对夹角为 0° 的石墨烯层和 SiC 的表面之间生长出一层具有相对夹角为 30° 的石墨烯层, 使得制备 TBG 具有 30° 的精确扭转角度和尺寸达到毫米级. 并通过 ARPES 或者角分辨紫外光电子能谱 (angle resolved ultraviolet photoelectron spectrometer, ARUPS), 不仅可以研究石墨烯物性, 还可以分辨出制备出来的石墨烯的层数. 通过 CVD 在绝缘基体上生长 TBG 有着纯净、无褶皱、无破损的高结晶质量, 而且不需要转移, 这简化了 TBG 的制备工艺流程. Chen 等 [85] 通过近平衡气相沉积法

直接在各种绝缘基体如 SiO₂ 生长出高质量单晶双层石墨烯, 通过降低碳源气体的流量和相应延长生长时间, 把反应条件控制在接近平衡的范围, 使得碳吸附原子能以最小能量到达石墨烯边缘, 形成稳定的六边形或十二变形的晶粒形状, 制备出的石墨烯的晶粒尺寸最大可达 11 μm, 这对制备高质量的 TBG 有很大的借鉴作用. 但是绝缘基体没有类似于过渡金属的催化作用 [86–88], 制备的 TBG 的覆盖率仍很小. Peng 等 [89] 通过在 SiO₂ 表面蒸镀一层 Ni 来实现 C 扩散催化生成石墨烯, 再刻蚀掉 Ni 得到覆盖率达 70% 的 TBG, 层间扭转角为 12°.

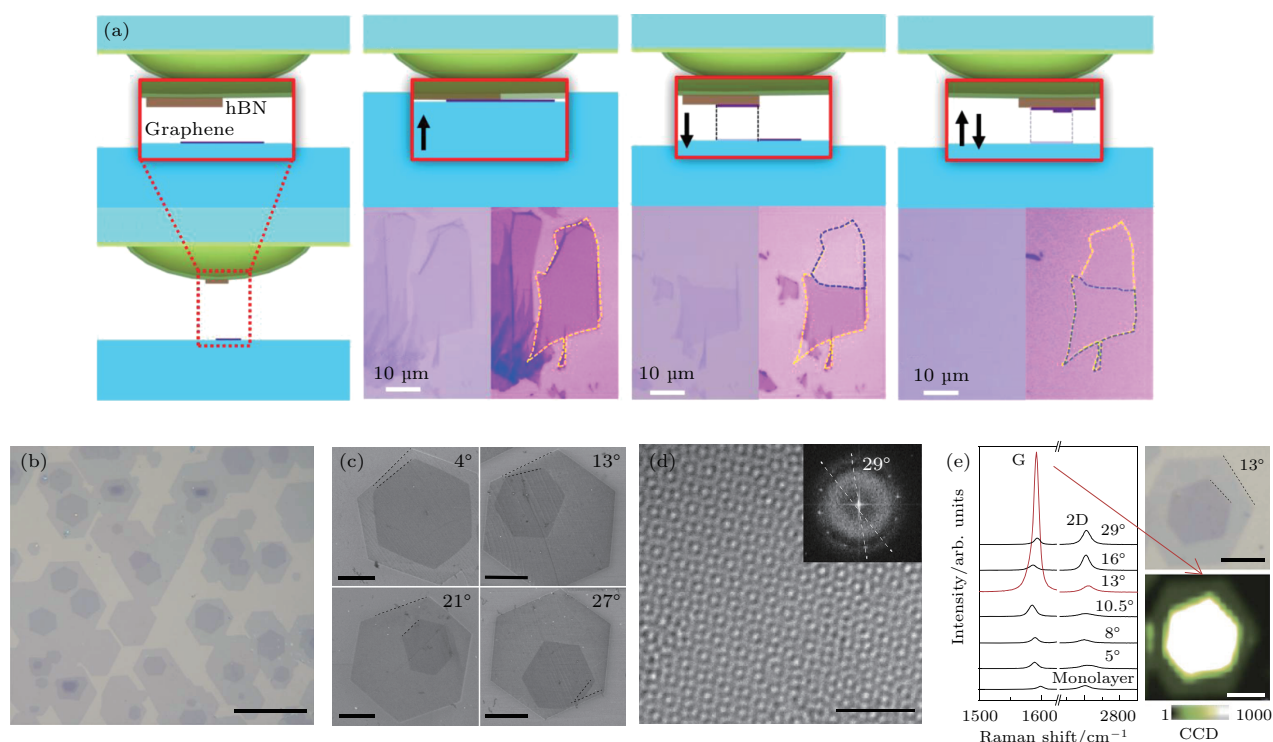


图 4 (a) 通过使用半球形处理基板把单层石墨烯的连续转移实现旋转对准的双层石墨烯流程 [76]; (b) 通过 CVD 在 Cu 上生长出 TBG 晶畴, 然后转移到 SiO₂ (90 nm)/Si 衬底上的光学图, 比例尺为 30 mm [33]; (c) 在 SiO₂/Si 上具有不同扭转角的 TBG 区域的 SEM 图像; 从 TBG 域的上层和下层的边缘测量扭转角, 比例尺为 5 mm [33]; (d) TBG 的典型高分辨率透射电镜图像; 莫尔条纹的周期性约为 0.455 nm; 插图是图像的快速傅里叶变换, 表明扭转角为 29°, 比例尺为 2 mm [33]; (e) 左列, 单层石墨烯和 TBG 晶畴的拉曼光谱, 扭曲角分别为 5°, 8°, 10.5°, 13°, 16° 和 29°; 右上, 在 SiO₂/Si 上的 13° TBG 域的光学图像; 右下, 13° TBG 域的 G 带强度映射图像, 显示拉曼 G 带强度增强的均匀性, 比例尺为 10 mm [33]

Fig. 4. (a) Rotationally aligned graphene double layer realized by successive transfers from a monolayer graphene using a hemispherical handle substrate [76]; (b) optical image of TBG domains grown by CVD on Cu and then transferred onto SiO₂ (90 nm)/Si substrate (scale bar, 30 mm) [33]; (c) SEM images of TBG domains with different twist angles on SiO₂/Si; the twist angles are measured from the edges of over- and underlayer of TBG domains; scale bars, 5 mm [33]; (d) typical high-resolution TEM image of TBG; the periodicity of the Moiré pattern is 0.455 nm; the inset is the fast Fourier transform of the image, showing that the twist angle is 29°; scale bar, 2 mm [33]; (e) left column, Raman spectra of monolayer graphene and TBG domains with twist angle of 5°, 8°, 10.5°, 13°, 16° and 29°, respectively; top right, the optical image of 13° TBG domain on SiO₂/Si; bottom right, G-band intensity mapping image of the 13° TBG domain shows uniformity of the intensity enhancement of Raman G-band; scale bars, 10 mm [33].

在过渡金属Cu衬底利用催化作用长出TBG, Nie等^[90]和Yin等^[33]制备出均匀的连续的TBG, 如图4(b)所示; 发现被覆盖层和覆盖层具有相同终止边缘形状, 如图4(b)和图4(c); 并通过高分辨率透射电镜, 和进行傅里叶变换得到扭转角为 29° , 如图4(d)所示; 除此之外, TBG的扭转角度可以通过拉曼光谱进行快速简单地表征, 如图4(e)所示. 从图4(b)可以看出生长的TBG是多晶结构的, 晶界会对输运性能产生消极影响. Liu等^[91,92]通过使用癸硼烷($B_{10}H_{14}$)作为提高铜箔的活性的催化剂, 从而提高制备TBG的质量. 癸硼烷能催化甲烷在铜箔表面加速分解, 在使用与铜箔生长单层石墨烯相同的工艺下, 能形成更多层数的石墨烯. 同时癸硼烷可以抑制碳的扩散, 所得到的晶畴更小, 在一定的生长区域能获得更大扭转角范围的TBG, 而且高表面扩散系数有利于能量最低形态的AB堆垛的双层石墨烯的形成, 癸硼烷能降低表面扩散系数, 更利于TBG的形成. Liu等^[93]通过CVD在铜上制备出TBG, 采用高 H_2/CH_4 比率(如比率为40), 通过 H_2 刻蚀分裂, 使得处于流动混合气体的上游部分的石墨烯片剥离下来, 让上游部分的铜基体暴露, 能避免铜基体被钝化和阻碍碳源分解, 打破自限性效应^[94-97], 而且这部分石墨烯能为处于流动混合气体的下游部分的石墨烯提供碳源, 继续生长形成TBG. 这种方法简单直接, 能促进形成覆盖率达99%的大面积、层数均一的双层石墨烯, 但是制备TBG所占比率很小, 而AB堆垛的双层石墨烯占比90%以上. 总之, 通过CVD方法在过渡金属基体上制备TBG的流程, 先控制实验参数, 在基底生长出双层石墨烯, 利用测试手段测量出扭转角度, 把需要的扭转角度的TBG转移到其他基底上, 这种方法能制备出大面积的, 但角度不可控的TBG.

除此之外, 据先前研究^[98-100]表明, 石墨烯纳米带可以通过解离CNTs制备, Xie等^[101]在有机聚合物溶液中通过电弧放电生长出多壁CNT, 然后超声化学解离多壁CNT制备了TBG纳米带, 这种制备的TBG带的宽度和长度都达到了微米级别, 其层与层堆垛错位角度在 $0^\circ-30^\circ$ 随机分布, 是一种TBG新构型. 但是这种方法制备出来的TBG带中含有未解离完的CNTs, 不利于其推广使用, 所以只适合研究特定形态下的TBG的性质.

由以上的研究可以看出已经能比较精确地调

控TBG的扭转角度和层数, 但目前的制备方法还不能制备大面积的任意扭转角度的TBG, 而且气压控制条件苛刻, 制备方法复杂, 而且需要转移或者刻蚀, 会引入缺陷和杂质影响TBG的性能的可控性. 制备出TBG的方法需要继续探究, 使得制备方法更加精确和可控.

5 展 望

目前, 人们对各种新颖的电子产品的功能和性能要求更加苛刻, 传统的电子材料已经不能支撑更高计算能力、更低能耗的芯片、电容更大的电池和柔性屏幕等的发展. 石墨烯凭借其优越的性能成为新的替代材料已经势在必行, 但是单层石墨烯因其零带隙及不稳定的性能并不能满足广泛的应用需求. TBG这一种调控石墨烯性能的策略, 具备其他功能化策略不具备的优点, 精确可控, 展现出原始石墨烯没有的优异的性能, 正成为当前研究热点. TBG的数值模拟预测, 能够降低石墨烯转变类金刚石的能量势垒, 原位石墨烯转变为金刚石成为可能. 数值模拟也发现这种转变的能量壁垒很小, 转变过程很容易出现其他杂质相, 影响这种转变的因素是FLG间的旋转角度, 合适的旋转角度预测它有特殊性能如超导性等, 这又拓展了一种新型的纳米结构材料制备方法.

石墨烯具有优异的综合性能, 但是它是否能实际应用存在很大的争议. 目前石墨烯研究呈现出两个极端, 在实验室中取得突破性的进展, 但在产业化的道路取得的成果屈指可数. 所以石墨烯的研究投入与应用价值是否匹配仍存在疑问, 但就石墨烯目前的贡献来看, 它提供一个不同视角来看待自然界中所蕴含的规律, 就像TBG为物理学家研究各种物理现象提供了一种新途径, TBG能通过施加简单的外部条件(如电场)就可以简单有效地观测所产生的现象和结果, 从而得到解释这种现象的理论机理, 促进物理研究的发展.

参考文献

- [1] Li D S, Ye Y, Liao X J, Qin Q H 2018 *Nano Res.* **11** 1642
- [2] Li J J, Lin D S, Hong Y, Zou W, He J J 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 217101 (in Chinese) [李锦锦, 李多生, 洪跃, 邹伟, 何俊杰 2017 物理学报 **66** 217101]

- [3] Li D S, Zuo D W, Xiang B K, Chen R F, Lu W Z, W M 2008 *Solid State Ion.* **179** 1263
- [4] Yang Y C, Wu B, Liu Y Q 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 218101 (in Chinese) [杨云畅, 武斌, 刘云圻 2017 物理学报 **66** 218101]
- [5] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E 1985 *Nature* **318** 162
- [6] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [7] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D A, Zhang Y, Dubonos S V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [8] Novoselov K S, Jiang Z, Zhang Y, Morozov S V, Stormer H L, Zeitler U, Geim A K 2007 *Science* **315** 1379
- [9] Qiao Z, Ren W, Chen H, Bellaiche L, Zhang Z, MacDonald A H, Niu Q 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 116404
- [10] Peng Y, Lu B, Chen S <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201801995> [2018-9-17]
- [11] Ding R, Li W H, Wang X, Gui T J, Li B J, Han P, Tian H W, Liu A, Wang X, Liu X J, Gao X, Wang W, Song L Y 2018 *J. Alloy. Compd.* **764** 1039
- [12] Dai S, Xiang Y, Srolovitz D J 2016 *Nano Lett.* **16** 5923
- [13] Ohta T, Robinson J T, Feibelman P J, Bostwick A, Rotenberg E, Beechem T E 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 186807
- [14] Wu J B, Zhang X, Tan P H, Feng Z H, Li J 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 157302 (in Chinese) [吴江滨, 张昕, 谭平恒, 冯志红, 李佳 2013 物理学报 **62** 157302]
- [15] Schmidt H, Lüdtke T, Barthold P, McCann E, Fal'ko V I, Haug R J 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 172108
- [16] Haering R R 1958 *Can. J. Phys.* **36** 352
- [17] Gao Y, Cao T, Cellini F, Berger C, de Heer W A, Tosatti E, Bongiorno A 2018 *Nature Nanotech.* **13** 133
- [18] Liu M, Artyukhov V I, Lee H, Xu F, Yakobson B I 2013 *ACS Nano* **7** 10075
- [19] Martins L G P, Matos M J, Paschoal A R, Freire P T, Andrade N F, Aguiar A L, Kong J, Neves Bernardo R A, Oliveira do A B, Souza Filho A G 2017 *Nat. Commun.* **8** 96
- [20] Manaf M N, Santoso I, Hermanto A 2015 *The 5th International Conference on Mathematics and Natural Sciences Bandung, Indonesia, November 2-3, 2014* p070004
- [21] Cao Y, Fatemi V, Fang S, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Jarillo-Herrero P 2018 *Nature* **556** 43
- [22] Cao Y, Fatemi V, Demir A, Fang S, Tomarken S L, Luo J Y, Ashoori R C 2018 *Nature* **556** 80
- [23] Xu X, Dou S X, Wang X L, Kim J H, Stride J A, Choucair M, Ringer S P 2010 *Supercond. Sci. Tech.* **23** 085003
- [24] Uchoa B, Castro Neto A H 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 146801
- [25] Xue M, Chen G, Yang H, Zhu Y, Wang D, He J, Cao T 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 6536
- [26] Roy B, Juricic 2018 arXiv: 1803.11190v2 [cond-mat.mes-hall]
- [27] González J, Stauber T 2018 arXiv: 1807.01275v1 [cond-mat.mes-hall]
- [28] Po H C, Zou L, Vishwanath A, Senthil T 2018 arXiv: 1803.09742v2 [cond-mat.str-el]
- [29] Lian B, Wang Z, Bernevig B A 2018 arXiv: 1807.04382v2 [cond-mat.mes-hall]
- [30] Wang Y, Ni Z, Liu L, Liu Y, Cong C, Yu T, Shen Z 2010 *ACS Nano* **4** 4074
- [31] Moon P, Koshino M 2013 *Phys. Rev. B* **87** 205404
- [32] Wang H, Yi J B, Peng H L, Liu Z F 2014 *The 29th Academic Conference of Chinese Chemical Society Beijing, China, August 4-7, 2014* p3 (in Chinese) [王欢, 尹建波, 彭海琳, 刘忠范 2014 第29届中国化学会学术年会中国, 北京, 2014年8月4—7日第3页]
- [33] Yin J, Wang H, Peng H, Tan Z, Liao L, Lin L, Liu Z 2016 *Nat. Commun.* **7** 10699
- [34] Wu J B, Zhang X, Ijäs M, Han W P, Qiao X F, Li X L, Tan P H 2014 *Nat. Commun.* **5** 5309
- [35] Neto A C, Guinea F, Peres N M, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
- [36] Muniz A R, Maroudas D 2012 *Phys. Rev. B* **86** 075404
- [37] Denis P A 2010 *Chem. Phys. Lett.* **492** 251
- [38] Coletti C, Riedl C, Lee D S, Krauss B, Patthey L, von Klitzing K, Starke U 2010 *Phys. Rev. B* **81** 235401
- [39] Varykhalov A, Scholz M R, Kim T K, Rader O 2010 *Phys. Rev. B* **82** 121101
- [40] Zhang Y, Tang T T, Girit C, Hao Z, Martin M C, Zettl A, Wang F 2009 *Nature* **459** 820
- [41] Sboychakov A O, Rozhkov A V, Rakhmanov A L, Nori F 2017 arXiv:1707.08886v1 [cond-mat.str-el]
- [42] Li H, Ying H, Chen X, Nika D L, Cocemasov A I, Cai W, Chen S 2014 *Nanoscale* **6** 13402
- [43] Cocemasov A I, Nika D L, Balandin A A 2013 *Phys. Rev. B* **88** 035428
- [44] Nika D L, Cocemasov A I, Balandin A A 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 031904
- [45] Limbu T B, Hahn K R, Mendoza F, Sahoo S, Razink J J, Katiyar R S, Weiner B R, Morell G 2017 *Carbon* **117** 367
- [46] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H, Kohlhaas K M, Zimney E J, Stach E A, Ruoff R S 2006 *Nature* **442** 282
- [47] Liao X J 2016 *M. S. Thesis* (Nanchang: Nanchang Hangkong University) (in Chinese) [廖小军 2016 硕士学位论文 (南昌: 南昌航空大学)]
- [48] Hall E H 1879 *Am. J. Math.* **2** 287
- [49] Zhang Y, Xue Q K 2011 *Phys. Eng.* **21** 1 (in Chinese) [张翼, 薛其坤 2011 物理与工程 **21** 1]
- [50] Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature* **438** 201
- [51] Lee D S, Riedl C, Beringer T, Neto A C, von Klitzing K, Starke U, Smet J H 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 216602
- [52] Moon P, Koshino M 2012 *Phys. Rev. B* **85** 195458
- [53] Löfwander T, San-Jose P, Prada E 2013 *Phys. Rev. B* **87** 205429
- [54] Marchenko D, Varykhalov A, Scholz M R, Bihlmayer G, Rashba E I, Rybkin A, Rader O 2012 *Nat. Commun.* **3** 1232
- [55] Qiao Z H, Ren Y F 2014 *J. ShenZhen Univ. Sci. Eng.* **31** 551 (in Chinese) [乔振华, 任亚飞 2014 深圳大学学报 (理工版) **31** 551]
- [56] Vlassioun I, Regmi M, Fulvio P, Dai S, Datskos P, Eres G, Smirnov S 2011 *ACS Nano* **5** 6069

- [57] Kawarada H 1996 *Surf. Sci. Rep.* **26** 205
- [58] Harpale A, Chew H B 2017 *Carbon* **117** 82
- [59] Boukhvalov D W, Katsnelson M I, Lichtenstein A I 2008 *Phys. Rev. B* **77** 035427
- [60] Frenklach M 1989 *J. Appl. Phys.* **65** 5142
- [61] Sofo J O, Chaudhari A S, Barber G D 2007 *Phys. Rev. B* **75** 153401
- [62] Elias D C, Nair R R, Mohiuddin T M G, Morozov S V, Blake P, Halsall M P, Ferrari A C, Boukhvalov D W, Katsnelson M I, Geim A K, Novoselov K S 2009 *Science* **323** 610
- [63] Zhu L, Hu H, Chen Q, Wang S, Wang J, Ding F 2011 *Nanotechnology* **22** 185202
- [64] Ao Z M, Hernández-Nieves A D, Peeters F M, Li S 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 233109
- [65] Luo Z, Yu T, Kim K J, Ni Z, You Y, Lim S, Lin J 2009 *ACS Nano* **3** 1781
- [66] Zhou J, Wang Q, Sun Q, Chen X S, Kawazoe Y, Jena P 2009 *Nano Lett.* **9** 3867
- [67] Muniz A R, Maroudas D 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 043513
- [68] Muniz A R, Maroudas D 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 7315
- [69] Campanera J M, Savini G, Suarez-Martinez I, Heggie M I 2007 *Phys. Rev. B* **75** 235449
- [70] Shallcross S, Sharma S, Pankratov O A 2008 *J. Phys.: Condens. Matter* **20** 454224
- [71] Dong J, Zhang K, Ding F 2015 *Nano Res.* **8** 3887
- [72] Zhang Y Y, Wang C M, Cheng Y, Xiang Y 2011 *Carbon* **49** 4511
- [73] Machado A S, Maroudas D, Muniz A R 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 013113
- [74] Muniz A R, Machado A S, Maroudas D 2015 *Carbon* **81** 663
- [75] Ella Maru <http://www.scientific-illustrations.com> [2018-9-19]
- [76] Kim K, Yankowitz M, Fallahazad B, Kang S, Movva H C, Huang S, Banerjee S K 2016 *Nano Lett.* **16** 1989
- [77] Cao Y, Luo J Y, Fatemi V, Fang S, Sanchez-Yamagishi J D, Watanabe K, Jarillo-Herrero P 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 116804
- [78] Kim K, DaSilva A, Huang S, Fallahazad B, Larentis S, Taniguchi T, Tutuc E 2017 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **114** 3364
- [79] Riedl C, Coletti C, Starke U 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 374009
- [80] Emtsev K V, Bostwick A, Horn K, Jobst J, Kellogg G L, Ley L, Rotenberg E 2009 *Nat. Mater.* **8** 203
- [81] Al-Temimy A, Riedl C, Starke U 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 231907
- [82] de Heer W A, Berger C, Wu X, First P N, Conrad E H, Li X, Potemski M 2007 *Solid State Commun.* **143** 92
- [83] Riedl C, Zakharov A A, Starke U 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 033106
- [84] Sung J A, Moon P, Kim T H, Kim H W, Shin H C, Kim E H, Cha H W, Kahng S J, Kim P, Koshino M, Son Y W, Yang C W, Ahn J R 2018 *arXiv: 1804.04261v1* [cond-mat.mes-hall]
- [85] Chen J, Guo Y, Jiang L, Xu Z, Huang L, Xue Y, Ceng D, Wu B, Yu Gui, Liu Y 2014 *Adv. Mater.* **26** 1348
- [86] Yan Z, Peng Z, Sun Z, Yao J, Zhu Y, Liu Z, Tour J M 2011 *ACS Nano* **5** 8187
- [87] Chen J, Wen Y, Guo Y, Wu B, Huang L, Xue Y, Geng D, Wang D, Yu G, Liu Y 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 17548
- [88] Pang J, Mendes R G, Wrobel P S, Wlodarski M D, Ta H Q, Zhao L, Giebeler L, Trzebicka B, Gemming T, Fu L, Liu Z, Eckert J, Bachmatiuk A, Rummeli M H 2017 *ACS Nano* **11** 1946
- [89] Peng Z, Yan Z, Sun Z, Tour J M 2011 *ACS Nano* **5** 8241
- [90] Nie S, Wu W, Xing S, Yu Q, Bao J, Pei S S, McCarty K F 2012 *New J. Phys.* **14** 093028
- [91] Liu J B, Li P J, Chen Y F, Wang Z G, Qi F, He J R, Zheng B J, Zhou J H, Zhang W L, Gu L, Li Y R 2015 *Sci. Rep.* **5** 15285
- [92] Liu J B 2016 *Ph. D. Dissertation* (Chengdou: University of Electronic Science and Technology of China) (in Chinese) [刘竞博 2016 博士学位论文 (成都: 电子科技大学)]
- [93] Liu L, Zhou H, Cheng R, Yu W J, Liu Y, Chen Y, Duan X 2012 *ACS Nano* **6** 8241
- [94] Gao L, Ren W, Xu H, Jin L, Wang Z, Ma T, Ma L P, Zhang Z, Fu Q, Peng L M, Bao X, Cheng H M 2012 *Nat. Commun.* **3** 699
- [95] Li X, Cai W, An J, Kim S, Nah J, Yang D, Piner R, Velamakanni A, Jung I, Tutuc E, Banerjee S K, Colombo L, Ruff R S 2009 *Science* **324** 1312
- [96] Bae S, Kim H, Lee Y, Xu X, Park J S, Zheng Y, Balakrishnan J, Lei T, Kim H R, Song Y, Kim Y J, Kim K S, Özyilmaz B, Ahn J H, Hong B H, Iijima S 2010 *Nat. Nanotech.* **5** 574
- [97] 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, Park J, McEuen P L, Muller D A 2011 *Nature* **469** 389
- [98] Kosynkin D V, Higginbotham A L, Sinitskii A, Lomeda J R, Dimiev A, Price B K, Tour J M 2009 *Nature* **458** 872
- [99] Jiao L, Zhang L, Wang X, Diankov G, Dai H 2009 *Nature* **458** 877
- [100] Morell, E S, Vergara R, Pacheco M, Brey L, Chico L 2014 *Phys. Rev. B* **89** 205405
- [101] Xie, L, Wang H, Jin C, Wang X, Jiao L, Suenaga K, Dai H 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 10394

REVIEW

Review of fabrication methods, physical properties, and applications of twisted bilayer graphene*

Lin Kui-Xin¹⁾ Li Duo-Sheng^{1)†} Ye Yin¹⁾ Jiang Wu-Gui²⁾ Ye Zhi-Guo¹⁾
 Qinghua Qin²⁾ Zou Wei¹⁾

1) (School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

2) (School of Aeronautical Manufacturing and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

3) (Research School of Engineering, Australian National University, Acton ACT 2601, Australia)

(Received 26 July 2018; revised manuscript received 14 October 2018)

Abstract

Graphene is a novel quasi-two-dimensional honeycomb nanomaterial. It exhibits excellent properties and modification options, and the layer-number and configuration of graphene have an important influence on its performance. The quantum state of a quasi-particle in a solid is determined by its own symmetrical nature. The twisted bilayer graphene breaks the symmetry and produces a long-period Moiré pattern due to the slight misalignment between the honeycomb lattices of each layer, which leads to a strong coupling between the layers, and thus changing some physical properties of graphene such as electronic energy band, phonon dispersion, and energy barrier and presents unique performance. For example, the superconductor phase transition can be excited by the gate voltage. The band gap can be continuously controlled in a range of 0–250 meV, and the responsiveness of the photoelectric effect is 80 times higher than that of the single-layer graphene. Therefore, it is of great significance to study the functionalization of twisted bilayer graphene. At the same time, the theoretical and experimental research progress of the transformation of the twisted bilayer layered graphene into the diamond-like carbon is also discussed, which presents the structure and performance of diamond-like carbon. It is found that hydrogenated twisted bilayer graphene bonds between layers and forms sp^3 hybrid bonds, which transforms into a diamond-like structure. The number and distribution of sp^3 hybrid bonds have an important influence on its performance. The twist angle of twisted bilayer graphene affects its phase transition structure and energy barrier. The effect of the twist angle of the twisted bilayer graphene on its intrinsic properties is further evaluated and reveals the behavioral characteristics of this novel nanomaterial. The unique properties of twisted bilayer graphene give rise to a wide range of applications. It is the key to the application of twisted bilayer graphene with a large area, high quality and controlled twist angle. The mechanical exfoliation method can prepare angle-controlled twisted bilayer graphene, but there are problems such as low efficiency and inability to prepare large-area twisted bilayer graphene. The large-area twisted bilayer graphene can be prepared directly by epitaxial growth and chemical vapor deposition methods, but the twist angle cannot be precisely controlled.

Finally, we mention how to control the preparation of twisted bilayer graphene, analyze its regulation mechanism, and discuss the shortcomings and development trends of those processes. Therefore, in this paper, the three aspects of the transport properties, crystal structure transformation and preparation of twisted bilayer graphene are expounded, and its potential application in the field of advanced electronic devices is also prospected.

Keywords: graphene, twist angle, property manipulation, numerical simulation

PACS: 68.65.Pq, 73.22.Pr, 81.15.Gh, 61.48.Gh

DOI: 10.7498/aps.67.20181432

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51562027, 11772145), the Advantage Technology Innovation Team of Jiangxi Province, China (Grant No. 20181BCB24007), the Technology Project of Department of Education of Jiangxi Province, China (Grant No. GJJ170586), and the Jiangsu Key Laboratory of Precision and Micro Manufacturing Technology Foundation, China (Grant No. JKL2015001).

† Corresponding author. E-mail: duosheng.li@nchu.edu.cn