

DOI: 10.7652/xjtuxb201406018

面向集成电路的大尺寸单晶石墨烯的可控制备方法

李昕, 张娟, 李全福, 楚朋志, 王小力, 刘卫华
(西安交通大学电子与信息工程学院, 710049, 西安)

摘要: 提出一种采用化学气相沉积工艺进行大面积单晶结构石墨烯岛的可控制备方法。在 Ar 环境中通过控制退火时间、生长温度来控制石墨烯岛的成核密度和生长形态;采用 FeCl_3 溶液对衬底表面预处理并调控 H_2 与 CH_4 的流量比来改善石墨烯岛的分形;延长生长时间来扩大单晶石墨烯岛尺寸。实验结果表明:该制备方法可以控制石墨烯具有四边形、六边形、搭叠形等不同形态,可以控制四边形石墨烯由狭长型、燕翅型、蝴蝶型最终过渡到饱满的无分形结构的正方形形态,可以将六边形石墨烯岛尺寸从几十微米扩大到 200 微米以上,并且得到双层搭叠型六边形石墨烯;采用该方法生长出来的单晶石墨烯可以避免连续多晶石墨烯的边界散射效应,保持较高的迁移率,且尺寸较大,具有单原子层结构和不同的生长形态,解决了集成电路所需要的百微米以上量级的单晶结构、晶格取向一致的石墨烯的制造问题。

关键词: 石墨烯;纳米晶体管;集成电路;可控制备;双层搭叠

中图分类号: TN304.9 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2014)06-0103-07

A Controllable Preparation Method for IC-Oriented Large Scale Single Crystal Graphene

LI Xin, ZHANG Juan, LI Quanfu, CHU Pengzhi, WANG Xiaoli, LIU Weihua
(School of Electronics and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: A controllable preparation method for synthesizing hundreds of micro-sized single-crystal grapheme is proposed by regulating the process of chemical vapor deposition. Nucleation density and morphology of grapheme is controlled by annealing time and temperature in Ar atmosphere. Fractal structure of grapheme is improved by using substrate pretreatment by FeCl_3 and controlling ratio of H_2 and CH_4 flows, and the size of grapheme is increased by extending growth time. Experimental results show that the proposed method could control the grapheme with different structure such as quadrilaterals, hexagons, and stacks. Quadrilateral grapheme could be controlled from fractal structure with narrow, swallow wings, or butterfly to non-fractal structure in square. The size of hexagon grapheme can be increased from dozens of micron to more than 200 microns, and stacked grapheme is obtained. It is expected that grapheme with single atomic layer structure and high charge carrier mobility will solve the integrated circuits problem for hundred micron scale single crystal grapheme with consistent lattice orientations.

Keywords: graphene; nano-scale transistor; integrated circuit; controllable preparation; stacking

收稿日期: 2014-01-09。 作者简介: 李昕(1968—),女,副教授;刘卫华(通信作者),男,副教授。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(91123018,61172041,61172040)。

网络出版时间: 2014-03-19

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20140319.1749.002.html>

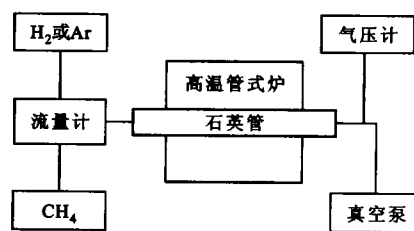
石墨烯是具有六角晶格结构的二维原子晶体,有很高的载流子迁移率^[1-2]。许多科研团队尝试以石墨烯代替硅做为纳米尺度晶体管的导电沟道,克服窄沟道效应,以期得到更高的饱和电流、更快的频率和更低的功耗^[3-4]。然而,要想将石墨烯用于晶体管和集成电路,就需要制备出大面积(百微米量级)、单晶结构、晶格取向一致的石墨烯。目前单晶石墨烯的制备方法主要有机械剥离法、SiC 外延生长法、化学气相沉积法(CVD)等。机械剥离法的缺点是可控性差, SiC 外延法的缺点是制备成本太高。相比于其他两种方法, CVD 法制备石墨烯具有制备成本低、对石墨烯的生长形态可控性高及生长工艺简单等优点。正是这些优点使得基于金属衬底的 CVD 法在众多制备方法中脱颖而出,成为当前制备单晶石墨烯最有效的方法之一^[5-7]。

目前 CVD 法制备单晶石墨烯(石墨烯岛)主要面临的挑战是难以实现大尺寸和形态可控生长。大尺寸是指百微米量级以上,因为只有这个量级的单晶石墨烯岛才能使得石墨烯晶体管集成电路的实现成为可能。目前报道中单晶石墨烯岛的尺寸虽然有望接近百微米量级,但是在生长形态上有缺陷,如分形严重导致迁移率低^[8-10]等。此外,生长形态还涉及到生长形状、层数、边界形态、尺寸大小、晶格取向等几个方面^[8,11]。这些因素不仅影响石墨烯的迁移率,而且影响边界效应以及接触特性,关系到石墨烯晶体管集成电路的各项性能指标,所以本文将主要研究 CVD 法工艺参数如生长温度、生长时间、气体流量、退火时间和退火气体等对石墨烯尺寸大小、分形形态、几何形态和搭叠生长的控制关系,通过实验对比分析,尝试探讨石墨烯的可控生长规律,为石墨烯用于纳米尺度晶体管构造的集成电路打下实验研究的基础。

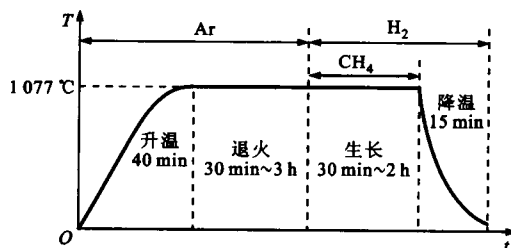
1 单晶石墨烯的生长原理及实验

为得到单层单晶石墨烯(也称为石墨烯岛),采用低压化学气相沉积法(CVD),在高温下以 CH_4 为碳源、 H_2 为保护气体和刻蚀气体来制备石墨烯。生长设备装置如图 1a 所示,主要组成部分包括反应腔室和加热系统、气路控制系统、腔室真空控制系统。图 1b 为管式炉生长石墨烯的全程温度-时间对应关系图。升温阶段是从室温升到设定的反应温度 1077°C ,该过程需要大约 40 min,是一个快速加热的过程。退火阶段在一定范围内如 30 min 到 3 h 内有变化。实验中的设定范围是 30 min 到 2 h。最

后的快速降温阶段在 15 min 之内。



(a) 石墨烯生长设备装置图



(b) 石墨烯生长过程温度-时间对应关系图

图 1 生长设备装置及生长过程温度-时间对应关系图

实验中采用铜箔作为衬底和催化剂。因为铜对碳源的固溶度较低,碳源 CH_4 生长为石墨烯的过程仅发生在衬底表面。当衬底表面生长出单层石墨烯之后,便没有裸露的铜箔表面,碳源 CH_4 不再受铜箔的催化作用而继续裂解,也就无法再继续生长出更多层的石墨烯,这种现象被称为铜箔的自限制效应^[8]。因此,采用铜箔作为生长衬底容易获得单层石墨烯。由于购买的铜箔(Alfa Aesar 公司,质量分数为 99.8%)表面不平整或者缺陷较多,所以要在生长之前进行预处理和高温退火。预处理包括对铜箔表面进行清洁化和平整化处理,涉及到铜箔的清洗以及铜箔的电化学抛光。高温退火是铜箔表面在高温条件下的一个重结晶过程,退火气体一般为 Ar 或 H_2 或二者的混合气体^[12]。本文中采用了 Ar 退火,这是因为退火过程中, Ar 流量较高会提高原子在铜箔表面的移动速度,更利于铜箔表面的修复。

为了探讨生长温度、生长时间、退火气体、退火时间、气体比例等因素对石墨烯生长过程的影响,本文做了大量的对比实验,并对所生长的石墨烯进行了表征,所使用的设备有场发射扫描电子显微镜(JSM-6700 和 S4000-F)、三维光学显微镜(LEXT OLS4000)和共聚焦拉曼光谱系统(LabramHR800)。从表征结果中发现,石墨烯虽然为六角晶格的结构,但实验生长出来的石墨烯单晶不仅呈现六边形的状态,也呈现出四边形、互相搭叠等不规则形态。

2 结果及讨论

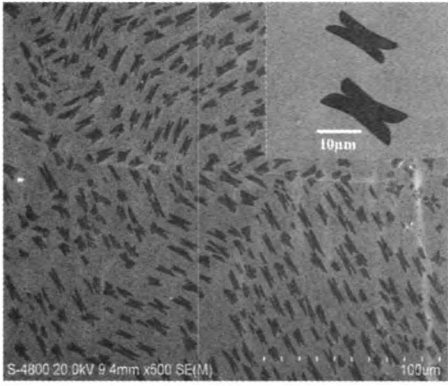
2.1 四边形石墨烯岛的生长工艺控制及分析

生长石墨烯一般需要较高的温度,这样可以减少表面缺陷并提高表面吸附的碳与晶核边界的合并速度。四边形石墨烯岛一般在生长温度为 1 000 ℃ 的情况下出现。温度较低时,铜箔表面为固态,表面吸附的碳与晶核边界的合并速度缓慢,在这个缓慢的合并过程中,会有外界因素对石墨烯岛的生长造成影响,而阻碍了它向完美六边形的演变。 CH_4 与 H_2 的流量比 $p = F_{\text{CH}_4} / F_{\text{H}_2}$ (其中 F_{CH_4} 为 CH_4 的流量, F_{H_2} 为 H_2 的流量)也会影响石墨烯的形态。不同形态的四边形石墨烯岛的生长工艺参数如表 1 所示。四边形的生长形态主要包括两类:第一类是有分形结构的四边形,如图 2a 的狭长四边形,图 2b 的燕翅四边形和图 2c 的蝴蝶四边形;第二类是无分形结构的正方形石墨烯岛,如图 2d 所示。

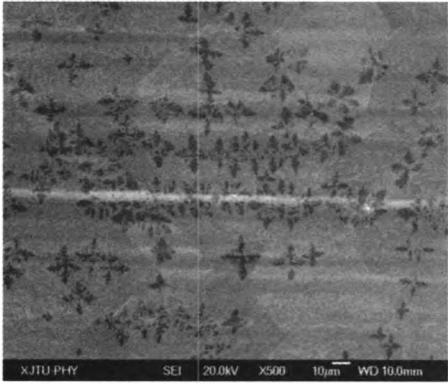
表 1 四边形石墨烯岛的生长工艺控制参数
(生长温度均为 1 000 ℃)

样品 编号	衬底 滴涂	退火 气体	气体流量/ $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	退火 时间 /min	p	生长 时间 /s
a	无	Ar	100	180	0.1/100	1 800
b	无	Ar	100	180	1/100	60
c	无	Ar	80	30	1/40	60
d	FeCl_3	H_2	40	20	1/40	15

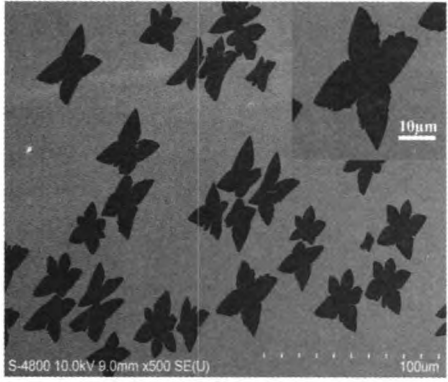
图 2a 所示的狭长型的结构较为特殊,从 SEM 照片可见石墨烯的生长产生了单一方向的限制,使得石墨烯朝着某一个方向生长速度较快。铜箔衬底为多晶结构,存在晶粒晶界,在每个晶界内的四边形石墨烯岛的取向是一致的,而与相邻晶界的生长取向不一致。从表 1 观察发现,狭长四边形的 CH_4 和 H_2 的流量比 p 非常小,比另外 3 种情况都小得多。在如此偏压比条件下容易得到狭长形的四边形石墨烯岛。当 p 提高一个数量级(如表 1 的 b、c、d 这 3 种情况)时,得到的四边形较为对称,各个方向的生长速度比较一致。但是,图 2b 燕翅形和图 2c 蝴蝶形具有分形结构,与图 2a 的狭长形类似。分形结构的出现与 H_2 的流量有关系, H_2 的供给一方面有助于碳还原帮助石墨烯岛的生长,另一方面又会对生长出来的石墨烯岛进行刻蚀,而阻止石墨烯岛的继续生长。图 2a 的狭长形对应的 p 最小,石墨烯岛的刻蚀最为明显,而表 1 中后 3 种情况的 p 值较接近,



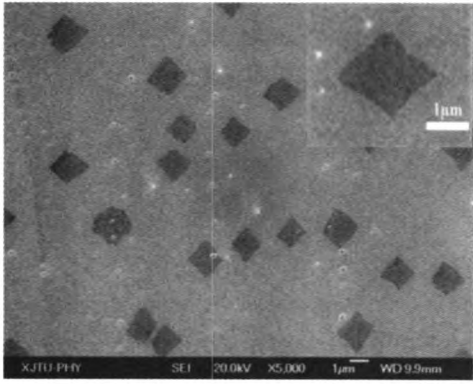
(a)狭长形石墨烯岛的 SEM 照片



(b)燕翅形石墨烯岛的 SEM 照片



(c)蝴蝶形石墨烯岛的 SEM 照片



(d)正方形石墨烯岛的 SEM 照片

图 2 不同形态的四边形石墨烯岛的微观形貌分析

在同一数量级,所获得的石墨烯具有较为对称的结构。

特别值得注意的是,如果仅仅改变流量比,虽然可以控制四边形的长宽比,但是无法减小其分形状态。从表1中看出,4种样品的处理中还有一个明显不同,即在衬底的处理中是否滴涂 FeCl_3 。为了提高碳的供给量,改善分型结构,采用 Fe 颗粒作为催化剂,在铜箔衬底滴涂 FeCl_3 溶液,制作 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶,通过 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 来还原获得 Fe 颗粒,以此在铜箔表面引入更多的由缺陷导致的生长位,使得表面上的碳原子更容易吸附,而不易移动,有利于减小分形,得到更加完整的无分形结构的正方形石墨烯岛(如图2d所示)。

2.2 六边形石墨烯岛的生长工艺及结果

当生长温度提高到 $1\ 077\ ^\circ\text{C}$ 时,接近铜的熔点,铜箔表面呈现液态,表面吸附的碳与晶核边界的合并速度很快,有利于实现从六边形碳晶核向着六边形石墨烯岛的演变。在此温度下得到了六边形石墨烯岛(雪花状石墨烯)如图3所示。与四边形石墨烯岛类似,碳原子表面扩散速度同样会影响六边形石墨烯岛的分形,扩散越快,分形越明显。 H_2 除了对 CH_4 有裂解作用和对石墨烯有刻蚀作用外, H_2 流量较大,还可以提高原子表面的扩散速度,所以 CH_4 与 H_2 的流量比 p 越小,分形就越明显^[8,12]。

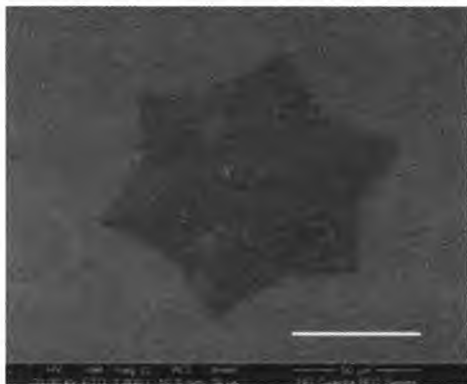


图3 $1\ 077\ ^\circ\text{C}$ 时生长的石墨烯单晶的六边形形态 SEM 图

一般而言, CH_4 与 H_2 的流量比 p 较小时, H_2 对石墨烯岛的刻蚀作用较明显,分形也就较明显。实验发现,通过控制 p 值,可以改善石墨烯的分形形态,得到较为对称的六边形石墨烯岛。当 p 值为 $0.1/100$ 时,可以得到无分形结构的六边形石墨烯岛。于是,本文在此基础上研究扩大石墨烯岛尺寸的方法。

要生长大面积单晶的六边形石墨烯岛,本实验选择在 $1\ 077\ ^\circ\text{C}$ 的高温生长石墨烯,在此温度下铜

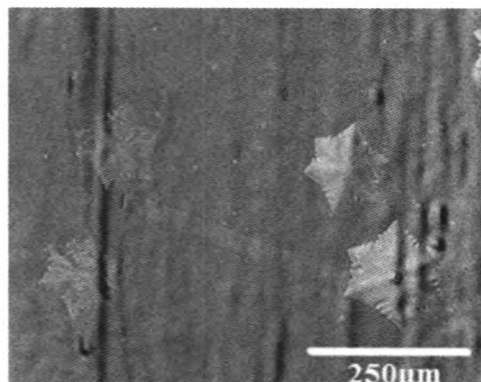
箔表面接近熔融状态,有利于碳源在铜表面的快速扩散。实验中发现:当退火氛围、退火时间、生长温度和 p 均固定时,通过延长生长时间可以扩大石墨烯岛的尺寸大小到百微米量级。石墨烯晶核为正六边形,所以在理想条件下生长的单晶石墨烯岛应该是完美六边形。但是,在生长初期,以中心为生长点,沿着正六边形6个顶点的生长速度与沿垂直于正六边形的6个边的生长速度不同,所以会产生六边形的分形形态,而破坏完美六边形(正六边形)。在此尺寸下肉眼可见,所以实验中采用3D光学显微镜来观察。图4给出了生长时间分别为0.5、1、1.5和2 h这4种不同情况下的石墨烯岛的光学显微照片,均呈现出对称结构的六边形形态,与之对应的生长工艺参数如表2所示。相同的工艺参数有:退火氛围 Ar, $100\ \text{mL/min}$;退火时间 3 h;生长温度 $1\ 077\ ^\circ\text{C}$; p 为 $0.1/100$ 。唯一不同的工艺参数是生长时间。

表2 不同尺寸六边形的生长工艺参数

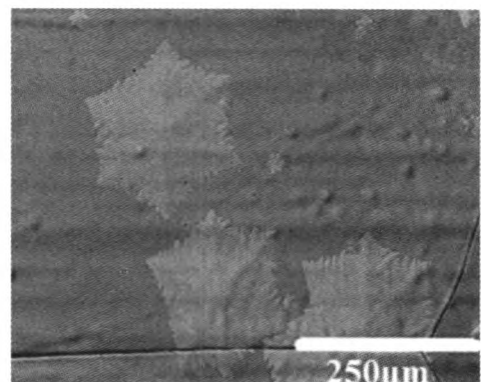
样品	六边形石墨烯岛 对角尺寸/ μm	生长时间/h
a	50	0.5
b	125	1.0
c	175	1.5
d	200	2.0

从表2中可见,石墨烯对角尺寸从 $50\ \mu\text{m}$ 逐渐增至 $200\ \mu\text{m}$ 以上。石墨烯岛在铜箔衬底上为六边形形态,呈现出完美无分形结构的雪花状。从3D光学显微镜照片中还观察到一个有趣的现象,六边形的中心部位较为凸起,高度沿着六角方向逐渐下降。随着生长尺寸增大,这种凸起的现象更加明显。当石墨烯尺寸为 $200\ \mu\text{m}$ (如图4d所示),中心部位凸起犹如撑开的雨伞。这是因为石墨烯在液态铜箔表面生长时,随着碳源在表面团聚成石墨烯的同时,铜也在挥发,导致铜箔表面高度下降。但是,随着石墨烯尺寸的增大,被石墨烯覆盖的铜表面的挥发被抑制。所以,石墨烯成核中心处的铜表面挥发最先被抑制,挥发量少则高度最高,而六边形最远处的铜表面裸露时间最长,挥发量最大则高度最低。这样就导致了石墨烯岛中心凸起较高而六角下降的现象。

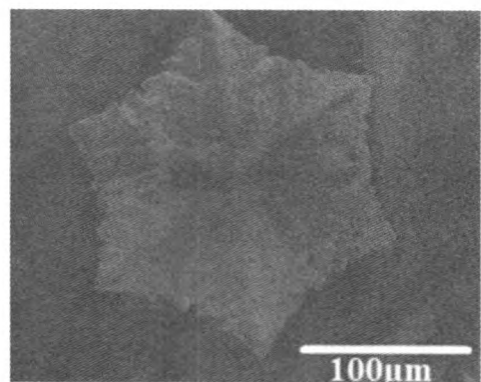
利用拉曼的光谱测试可以鉴别出单层/少层石墨烯之间层数的差别。在每个光谱上可以看到两个特征峰,分别是 G 峰($1\ 580\ \text{cm}^{-1}$ 处,碳 sp^2 结构的特征峰)和 2D 峰($2\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 处,两个双声子的非弹



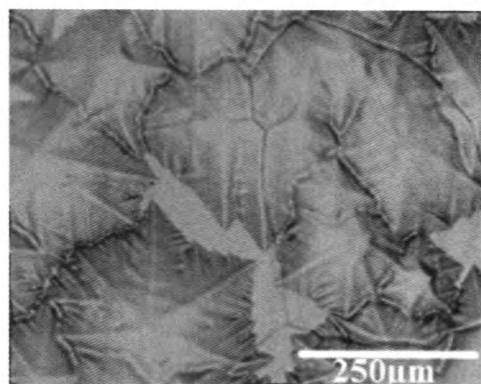
(a)生长时间为 30 min(石墨烯岛的最大尺寸为 50 μm)



(b)生长时间为 1 h(石墨烯岛的最大尺寸为 125 μm)



(c)生长时间为 1.5 h(石墨烯岛的最大尺寸为 175 μm)



(d)生长时间为 2 h(石墨烯岛的最大尺寸超过 200 μm)

图4 不同生长时间对六边形石墨烯岛尺寸大小的影响

性散射)。单层石墨烯的 2D 峰是一个单峰,而且一般来说它的强度是前面 G 峰的 2 倍以上。除去这两个峰之外,还有一个峰叫做 D 峰(1350 cm^{-1} 处,缺陷峰),它反映了石墨的无序性。

图 5 给出了 4 种不同尺寸六边形石墨烯岛的拉曼光谱扫描结果,从 4 个样品的拉曼光谱可以看到,2D 峰和 G 峰相对强度的比值($r = I_{2D}/I_G$)范围是 1.78~2.07,都接近 2,半峰宽范围是 $19.7 \sim 36.0\text{ cm}^{-1}$,这表明所制备的 4 种不同尺寸石墨烯都是单层的^[13-14];此外,D 峰不明显,几乎可以忽略不计,说明石墨烯的缺陷比例低,质量比较高。

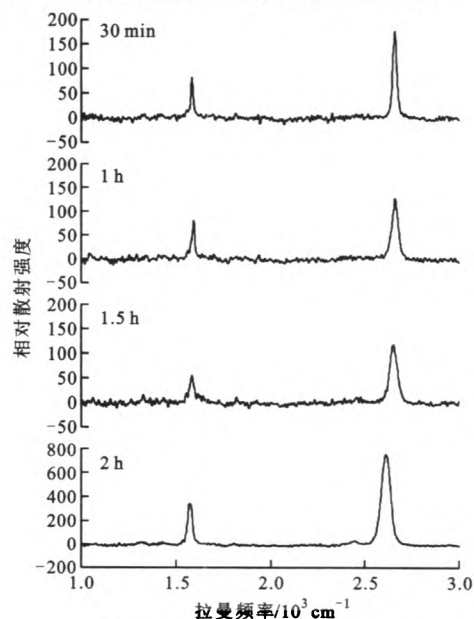


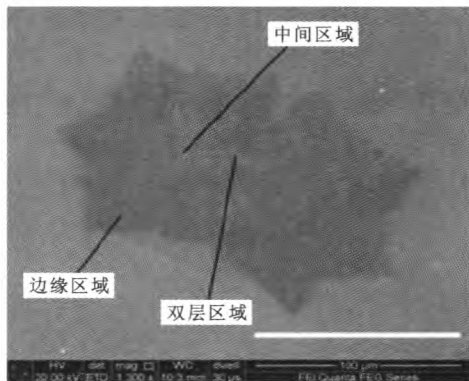
图5 不同尺寸的六边形石墨烯岛的拉曼光谱分析

2.3 石墨烯岛的搭叠

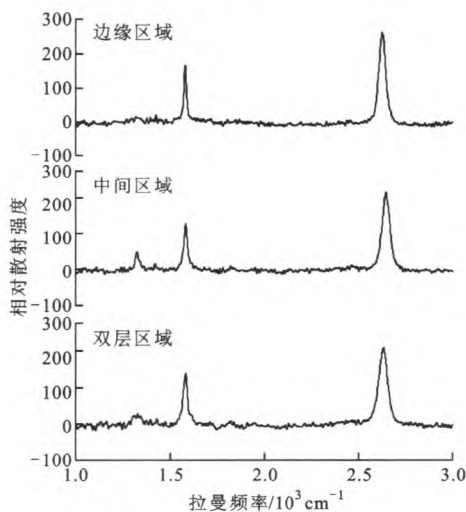
虽然可以得到百微米量级石墨烯岛,但是与硅圆片的百毫米尺寸相比还有很大差距。有人提出是否可以将单晶石墨烯岛搭叠和拼接成多晶的单层石墨烯,以实现百毫米尺度的外延层。但是,搭叠构成的多晶薄膜会产生晶粒晶界,对电子传输是否会造成影响?康奈尔大学 Jiwoong Park 小组^[15]发现一个有趣的现象:当单晶石墨烯岛之间有两层搭叠时,电子穿过晶粒晶界不仅不会提升阻值,反而会降低阻值。在此结果的驱动下,本论文也尝试少层单晶石墨烯岛搭叠的制备研究。

要在铜箔上生长出双层石墨烯搭叠,首先要考虑的就是铜箔的自限制效应,如果成核密度较高且石墨烯生长面积较大,则铜箔表面会被完全覆盖,对之后参与进来的 CH_4 就失去了催化作用。所以,如果成核密度相对较低,则裸露的铜箔会相对较多,之

后催化裂解产生的碳原子会继续落在表面成核长大,当两片相邻的石墨烯岛面积足够大时,在边界附近就有可能形成搭叠。实验中发现了石墨烯岛搭叠现象,图6所示为2片单晶六边形石墨烯岛的搭叠实验结果的SEM图像,分别对图示的3个位置即石墨烯岛中间区域、边缘区域和双层区域进行了拉曼分析。



(a) 两片单晶石墨烯岛的搭叠形貌(标尺为 100 μm)



(b) 搭叠石墨烯岛不同区域的拉曼光谱

图6 搭叠石墨烯岛的SEM图和拉曼光谱

从图6a可以看出,两片单晶石墨烯岛产生局部搭叠,搭叠宽度几十微米。由拉曼图可知,边缘区域处2D峰与G峰的比值 $r = I_{2D}/I_G$ 约为1.56,接近2,半峰宽为 34.8 cm^{-1} ,表明边缘区域处的单晶大尺寸石墨烯是单层。在中间区域的2D峰与G峰的比值 r 约为2,说明此处依然是单层区域,尚未开始搭叠。但是,从图6a的估算可以看出,该区域恰好是在搭叠处的边界位置,会受到晶粒晶界影响,所以有轻微的D峰(1335 cm^{-1} 缺陷峰),而不像边缘区域那样没有D峰。双层区域完全处在搭叠区域,2D峰与G峰的比值 r 为1.48,半峰宽为 42.8 cm^{-1} ,与

双层石墨烯特性很接近^[13-14]。研究发现,要得到双层的塔叠型石墨烯,首先要降低石墨烯的成核密度,再增大石墨烯岛的生长尺寸,这样就能保证相邻的石墨烯岛有重叠的区域。要想得到更高质量、塔叠方式可控(如AB搭叠)的石墨烯,还有待于进一步的实验。

3 总结

通过控制工艺参数如生长温度、生长时间、气体流量、退火时间和退火气体等,实现了对石墨烯尺寸大小、分形形态、几何形态和搭叠关系的可控生长。当生长温度低于铜箔表面熔点如 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 时可以获得四边形石墨烯岛。 CH_4 与 H_2 流量比是影响四边形石墨烯岛分型的原因之一,衬底表面处理比如滴涂 FeCl_3 是改善分型得到饱满四边形的有效方法,可以得到边界完整无分形结构的单晶正方形石墨烯。当生长温度接近铜箔表面熔点如 $1077 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,可以获得六边形石墨烯岛。通过气流比的调节,可以控制六边形石墨烯岛的分形形态。在 CH_4 与 H_2 的流量比为0.1/100时,六边形的形状较为完整,可以得到无分形结构的六边形石墨烯岛。在此基础上,适当延长生长时间,得到了 $200 \mu\text{m}$ 尺寸的单晶石墨烯岛,已完全能够满足制作小型集成电路的需求。尝试得到双层的搭叠形石墨烯,需同时降低石墨烯的成核密度,且增大石墨烯岛的生长尺寸,才能保证相邻的石墨烯岛有搭叠的区域。

参考文献:

- [1] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The rise of graphene [J]. Nature Materials, 2007, 6(3): 183-191.
- [2] LI Xuesong, MAGNUSON C W, VENUGOPAL A, et al. Large-area graphene single crystals grown by low-pressure chemical vapor deposition of methane on copper [J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(9): 2816-2819.
- [3] THANASIS G, RASHID J, GEIM A K, et al. Vertical field-effect transistor based on graphene-WS₂ heterostructures for flexible and transparent electronics [J]. Nature Nanotechnology, 2013, 8(2): 100-103.
- [4] MOON J S, SEO H C, STRATAN F, et al. Lateral graphene heterostructure field-effect transistor [J]. IEEE Electron Device Letters, 2013, 34(9): 1190-1192.
- [5] BAEL S, KIM H. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes [J]. Nature

- Nanotechnology, 2010, 5(8): 574-578.
- [6] CHEN Jianyi, WEN Yugeng, GUO Yunlong, et al. Oxygen-aided synthesis of polycrystalline graphene on silicon dioxide substrates [J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133 (44): 17548-17551.
- [7] ELIAS D C, NAIR R R, MOHIUDDIN T, et al. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane [J]. Science, 2009, 323: 610-613.
- [8] LI Xuesong, CAI Weiwei, AN J H, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils [J]. Science, 2009, 324: 1312-1314.
- [9] HUA Baoshan, AGO H, ITO Y, et al. Epitaxial growth of large-area single-layer graphene over Cu(111)/sapphire by atmospheric pressure CVD [J]. Carbon, 2012, 50(1): 57-65.
- [10] MURARI R, MATTHEW F C, GYULA E, et al. The effect of growth parameters on the intrinsic properties of large-area single layer graphene grown by chemical vapor deposition on Cu [J]. Carbon, 2012, 50(1): 134-141.
- [11] ZHENG Yan, JIAN Lin, ZHIWEI Peng. Toward the synthesis of wafer-scale single-crystal graphene on copper foils [J]. American Chemical Society, 2012, 6 (10): 9110-9117.
- [12] LOSURDO M, GIANGREGORIO M M, CAPEZZUTO P, et al. Graphene CVD growth on copper and nickel: Role of hydrogen in kinetics and structure [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13(46): 20836-20843.
- [13] 厉巧巧, 韩文鹏, 赵伟杰, 等. 缺陷单层和双层石墨烯的拉曼光谱及其激发光能量色散关系 [J]. 物理学报, 2013, 62(13): 137801.
- LI Qiaoqiao, HAN Wenpeng, ZHAO Weijie, et al. Raman spectra of mono- and bi-layer graphenes with ion-induced defects-and its dispersive frequency on the excitation energy [J]. Acta Phys Sin, 2013, 62(13): 137801.
- [14] 彭黎琼, 谢金花, 郭超, 等. 石墨烯的表征方法 [J]. 功能材料, 2013, 44(21): 3055-3059.
- Peng Liqiong, XIE Jinhua, GUO Chao, et al. Review of characterization methods of graphene [J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(21): 3055-3059.
- [15] TSEN A W, BROWN L, PARK J, et al. Tailoring electrical transport across grain boundaries in polycrystalline graphene [J]. Science, 2012, 336: 1143-1146.

(编辑 刘杨)

(上接第 79 页)

- HU Gang, QIN Xinqiang, HAN Xi'an, et al. Continuity conditions for cubic quasi-Bézier curves and surfaces [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2010, 44(11): 46-50, 60.
- [10] 韩西安, 马逸尘, 黄希利. 拟三次 Bézier 曲线的形状调整 [J]. 西安交通大学学报, 2007, 41(8): 903-906.
- HAN Xi'an, MA Yichen, HUANG Xili. Shape modification of cubic quasi-Bézier curve [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2007, 41(8): 903-906.
- [11] FARIN G. Curves and surfaces for CAGD: a practical guide fifth edition [M]. San Diego, USA: Academic Press, 2002: 229-303.
- [12] BOURGUIGNON D, CANI M P, DRETTAKIS G. Drawing for illustration and annotation in 3D [J]. Computer Graphics Forum, 2001, 20(3): 114-122.
- [13] DE ARAÚJO B R, JORGE J A P. Free form modeling with variational implicit surfaces [EB/OL]. [2013-09-12]. <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.104.8535&rep=rep1&type=pdf>.
- [14] 韩丽, RAFFAELE D A. Cubic B 样条旋转曲面的自由绘制技术 [J]. 小型微型计算机系统, 2009, 30(7): 1141-1144.
- HAN Li, RAFFAELE D A. Rotation surface modeling technique by cubic B-spline free drawing [J]. Journal of Chinese Computer Systems, 2009, 30(7): 1141-1144.
- [15] 檀结庆. 连分式理论及其应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2007: 337-392.
- [16] 朱晓临. 一种快速构造圆弧的新方法 [J]. 合肥工业大学学报, 2002, 25(2): 269-272.
- ZHU Xiaolin. A new method for constructing circular arc [J]. Journal of Hefei University of Technology, 2002, 25(2): 269-272.

(编辑 杜秀杰)