

“十三五”国家重点出版物出版规划项目

材料科学研究与工程技术图书

石墨深加工技术与石墨烯材料系列

石墨烯的制备、结构及应用

THE PREPARATION,
STRUCTURE
AND APPLICATION
OF GRAPHENE

付长璟 编著

王振廷 主审

哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

“十三五”国家重点出版物出版规划项目

材料科学研究与工程技术图书

石墨深加工技术与石墨烯材料系列

石墨烯的制备、结构及应用

THE PREPARATION,
STRUCTURE
AND APPLICATION
OF GRAPHENE

付长璟 编著

王振廷 主审

哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

内 容 提 要

全书内容由 6 章组成,详细介绍了石墨烯的结构与性能,石墨烯的制备方法,石墨烯基杂化材料的制备和功能化,石墨烯生长机理,石墨烯的结构表征方法。重点阐述了石墨烯在电子器件、储能、光催化和医学等领域中的突出应用,并介绍了大量的研究实例和近年来的科研成果。本书内容全面、层次分明。

本书不仅可作为材料学专业高年级本科生和研究生的参考书,还可作为材料科学与工程领域中从事与石墨烯相关的研究人员和生产技术人员参考书。

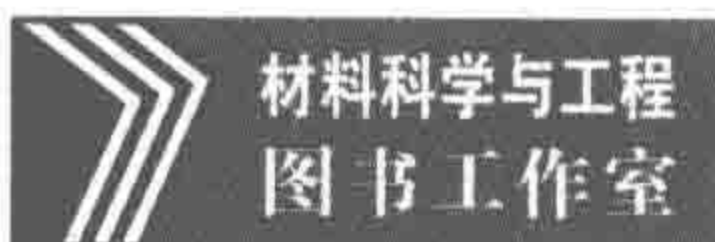
图书在版编目(CIP)数据

石墨烯的制备、结构及应用/付长璟编著. —哈尔滨:
哈尔滨工业大学出版社,2017.6

ISBN 978-7-5603-5867-3

I. ①石… II. ①付… III. ①石墨—纳米材料—研究
IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 032372 号



责任编辑 张秀华 杨 桦

封面设计 卞秉利

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司

开 本 787mm×960mm 1/16 印张 14.5 字数 290 千字

版 次 2017 年 6 月第 1 版 2017 年 6 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-5867-3

定 价 39.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

前 言

石墨新材料本身就是新材料产业的重要组成部分,以石墨烯为代表的石墨新材料的突破性进展将给诸多产业带来重大影响。石墨烯具有良好的电学、力学及热学性能,主要体现为高稳定性、高比表面积、高电导率、良好的导热性、高强度等多种性质,将广泛应用于电化学电容器、锂离子电池、太阳能电池、超级计算机、基因测序、储氢设备、传感器等众多行业,发展前景极其广阔。

本书将通过系统地介绍石墨烯的结构与性能,石墨烯的制备和表征方法,石墨烯基杂化材料的制备与功能化,石墨烯的生长机理等几个方面,以及近年来在石墨烯领域的最新研究成果及其在电子器件、储能和医学等领域的应用,引领读者进入一个全新的石墨烯世界。

作者衷心感谢哈尔滨工业大学出版社各位编辑在本书出版过程中给予的大力支持,感谢王振廷教授在本书编写过程中给予的指导和作本书的主审。在本书编写过程中,作者参阅并引用了多部专著、教程和大量的相关文献,在此对相关专家、作者表示感谢!

本书是在黑龙江省教育厅规划项目——大石墨背景下无机非金属材料专业人才培养模式改革与实践(项目编号:GBC1213105)和黑龙江省高等教育教学改革项目——大工程背景下我省石墨深加工紧缺人才培养模式改革与实践(项目编号:GJZ201301060)的资助下完成的,在此对给予本书资金资助的黑龙省教育厅表示感谢!

由于作者水平有限,时间仓促,书中定有疏漏和不当之处,敬请读者批评指正。

作者

2016 年 1 月

目 录

第 1 章 石墨烯的结构与性能	1
1.1 石墨烯的概述	1
1.2 石墨烯的结构	5
1.3 石墨烯的基本性能	9
1.3.1 石墨烯的电学性能	10
1.3.2 石墨烯的机械性能	15
1.3.3 石墨烯的力学性能	15
1.3.4 石墨烯的热学性能	21
1.3.5 石墨烯的磁学性能	23
1.3.6 石墨烯的光学性能	23
第 2 章 石墨烯的制备方法	25
2.1 固相法	25
2.1.1 机械剥离法	26
2.1.2 催化生长法	27
2.2 液相法	29
2.2.1 氧化还原法	29
2.2.2 超声分散法	38
2.2.3 溶剂热法	39
2.2.4 有机合成法	40
2.3 气相法	42
2.3.1 化学气相沉积法	42
2.3.2 等离子增强法	52
2.3.3 火焰法	54
2.3.4 电弧放电法	55
2.4 石墨烯的自组装	56
2.4.1 管套管结构及静电自组装	56
2.4.2 薄膜材料及界面自组装	57
第 3 章 石墨烯基杂化材料的制备和功能化	61
3.1 石墨烯的表面修饰	62

3.1.1	氧化石墨烯	62
3.1.2	氢化石墨烯	71
3.1.3	其他化学修饰与掺杂	73
3.1.4	石墨烯与基底之间的相互作用	75
3.2	RGO 与无机氧化物的杂化	77
3.2.1	非原位杂化	77
3.2.2	原位(结晶)杂化	78
3.3	RGO 杂化材料的制备方法	79
3.3.1	溶胶-凝胶法	79
3.3.2	水热法	80
3.3.3	电化学沉积法	80
3.3.4	有序自组装法	81
3.4	RGO 与聚合物的复合	83
3.4.1	溶液共混法	83
3.4.2	原位聚合法	84
3.4.3	熔融共混法	85
3.4.4	其他方法	86
第 4 章	石墨烯的生长机理	88
4.1	石墨烯在 Ni 表面沉积	88
4.2	石墨烯在 Cu 表面沉积	90
4.3	石墨烯在 Ni 和 Cu 表面沉积的比较	91
第 5 章	石墨烯的结构表征方法	93
5.1	光学显微镜	93
5.2	电子显微镜	94
5.2.1	扫描电子显微镜	94
5.2.2	透射电子显微镜	96
5.3	扫描隧道显微镜	101
5.4	拉曼光谱	104
第 6 章	石墨烯的应用	108
6.1	透明电极	108
6.1.1	石墨烯在太阳能电池窗口层上的应用	109
6.1.2	石墨烯/Si 太阳能电池	112
6.1.3	石墨烯/碳纳米管复合薄膜	118
6.1.4	透明电极的其他应用	121

6.2	电子器件	122
6.2.1	场效应晶体管	123
6.2.2	NEMS 器件	132
6.2.3	光电探测器	135
6.2.4	量子效应器件	136
6.3	纳米增强相材料	138
6.3.1	力学性能	140
6.3.2	电学性能	143
6.3.3	热学性能	144
6.4	储能材料	145
6.4.1	石墨烯在超级电容器中的应用	145
6.4.2	石墨烯复合材料在超级电容器中的应用	153
6.4.3	石墨烯在锂离子电池中的应用	164
6.4.4	石墨烯复合材料在锂离子电池中的应用	172
6.4.5	石墨烯复合材料在太阳能电池中的应用	183
6.4.6	石墨烯在储氢方面的应用	185
6.5	光催化材料	186
6.5.1	电子转移过程研究	188
6.5.2	光催化性能	192
6.6	电催化材料	193
6.7	抑菌材料	195
6.8	吸附材料	200
参考文献		201
索引		220

第 1 章 石墨烯的结构与性能

碳基材料是材料界中一类非常具有魅力的物质,随着材料科学的发展,人类社会的进步,对碳材料的需求呈现出多样化的特点,碳材料的应用遍布于军事、航天和民生的各个领域。碳材料的结构也从无定形的炭黑到晶体结构的天然层状石墨,从零维纳米结构的富勒烯到一维的碳纳米管,无不给人们带来炫丽多彩的科学新思路。在众多碳材料中,碳的同素异形体即具有六角密排平面结构的石墨烯是在 2004 年被发现的,它是真正意义上的准二维碳材料。二维碳基材料石墨烯的发现,不仅极大地丰富了碳材料的家族结构,而且其所具有的特殊纳米结构和性能,使得石墨烯无论是在理论上还是在实验研究方面都展示出重大的科学意义和应用价值,从而为碳基材料的研究提供了新的目标和方向,成为近年来物理学界和材料学界研究的重点和焦点。石墨烯基功能杂化材料的制备和应用也自然成为当前最被关注的研究领域之一。

1.1 石墨烯的概述

石墨烯(Graphene)是由单层碳原子以 sp^2 杂化轨道紧密堆积而成的,是具有二维蜂窝状晶格结构的碳质材料,是只有一个碳原子层厚度的薄膜状材料。在石墨烯被发现以前,理论和实验上都认为完美的二维结构是无法在非绝对零度下稳定存在的,因而石墨烯的问世引起了全世界的关注。从理论上来说,石墨烯并不能算是一个新事物,但它一直被认为是假设性的结构,是无法单独稳定存在的。这样,从理论上对石墨烯特性的预言到实验上的成功制备,大概经历了近 60 年的时间,直到 2004 年,英国曼彻斯特大学物理学家安德烈·海姆 (Geim) 和 康斯坦丁·诺沃肖洛夫 (Novoselov) 采用特殊的胶带反复剥离高定向热解石墨,成功地从石墨中分离出了石墨烯,从而证实了石墨烯是可以单独稳定存在的,石墨烯才真正被发现。两人也因“在二维石墨烯材料上的开创性实验”,共同获得了 2010 年的诺贝尔物理学奖。图 1.1 为诺沃肖洛夫使用机械剥离法制备石墨烯的全过程。

早期的理论和实验研究都表明完美的二维结构是不会在自由状态下

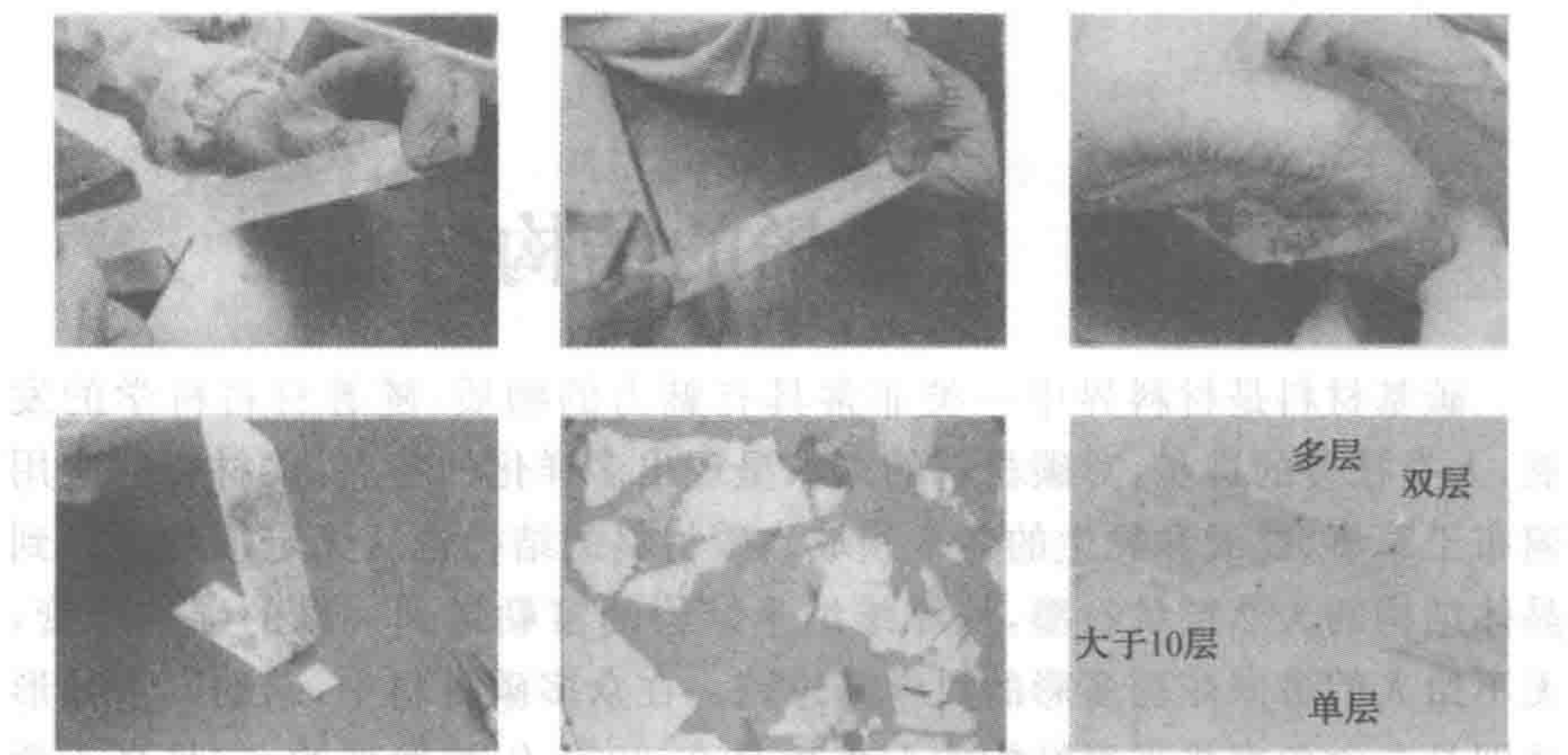


图 1.1 石墨烯的机械剥离过程

存在的,相比其他卷曲结构如石墨颗粒、富勒烯和碳纳米管,石墨烯的结构也并不稳定,那么,为什么石墨烯会从石墨上被成功地剥离出来呢? Mermin-Wagner(梅明-瓦格纳)理论研究表明,二维晶体可以形成一个稳定的三维结构,这与一个无限大的单层石墨烯的存在是相悖的。但是,从实验结果可以推测,有限尺寸的二维石墨烯晶体在一定条件下是可以稳定存在的。事实上,石墨烯是普遍存在于其他碳材料中的,并可以看作是其他维度碳基材料的组成单元,如三维的石墨可以看作是由石墨烯单片经过堆砌而形成的,零维的富勒烯则可看作是由特定石墨烯形状团聚而成的,而石墨烯卷曲后又可形成一维的碳纳米管结构。

通过在透射电子显微镜下观察可以发现,悬浮的石墨烯片层上存在大量的波纹状结构,振幅大约为 1 nm。石墨烯通过调整其内部碳-碳键长来适应其自身的热波动,因此,石墨烯无论是独立自由存在的,还是沉积在基底上的,都不是一个完全平整的完美平面,如图 1.2 所示。石墨烯是通过在表面形成褶皱或吸附其他分子来维持其自身的稳定性的,由此可以推断,纳米量级的表面微观粗糙度应该就是二维晶体具有较好稳定性的根本原因。

因此,石墨烯结构稳定,内部碳原子之间连接柔韧,在外力的作用下,碳原子层会发生弯曲变形,从而它不需要原子结构的重新排列来适应外力,以保持其结构的稳定性。这种稳定的晶格结构使石墨烯具有优异的导热性(热导率约为 $5\,000\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)。另外,石墨烯内部电子在轨道中移动时,不会因晶格缺陷或引入外来原子而发生散射。原子间作用力十分强,在常温下,即使周围碳原子发生碰撞,内部电子受到的干扰也非常小。

石墨烯是目前已知导电性能最出色的材料,在室温下,其电子的传递

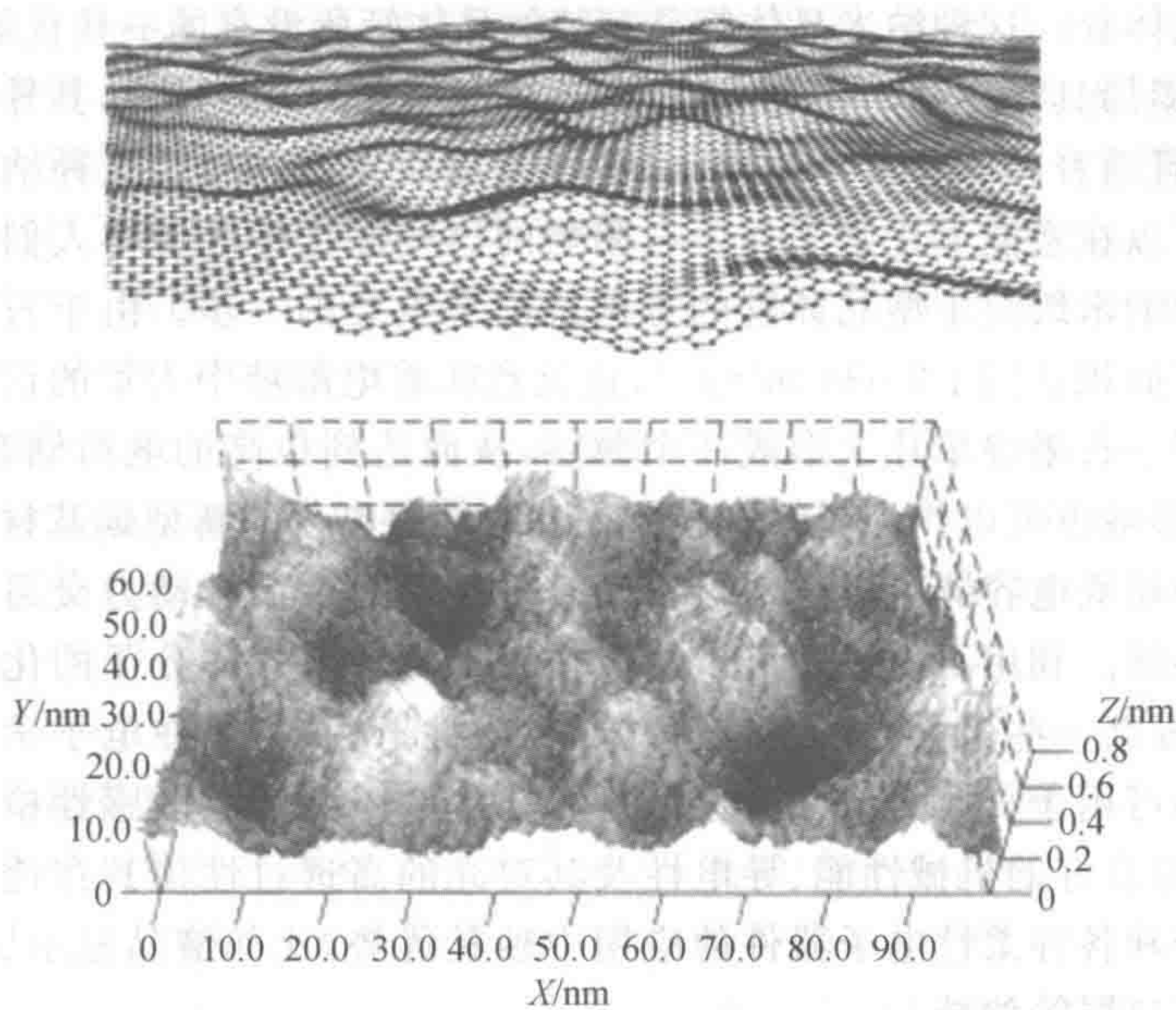


图 1.2 石墨烯表面微观形貌

速度比已知任何导体都快,其电子的运动速度达到了光速的 $1/300$,远远超过了电子在一般导体中的运动速度。同时,它也是已知材料中最薄的一种,材料非常牢固坚硬,比钻石还要硬,其理想状态下强度比世界上最好的钢铁高 200 倍。石墨烯具有超大的比表面积,理论上高达 $2\,630\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。此外,石墨烯还具有许多其他优异性能,比如较高的杨氏模量(约为 $1\,100\text{ GPa}$),较高的载流子迁移率($2\times 10^5\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)和铁磁性等。石墨烯这些优越的性质及其特殊的二维晶体结构,决定了石墨烯广阔的应用前景。

石墨烯的发现引起了全世界的研究热潮,石墨烯潜在的应用价值也随着研究的不断深入而逐步被挖掘出来。由于石墨烯具有原子尺寸的厚度,优异的电学性质,极其微弱的自旋-轨道耦合性,超精细相互作用的缺失,以及电学性能对外场敏感等特性,使其在纳米电子器件、电池、超级电容器、储氢材料、场发射材料以及超灵敏传感器等领域得到了广泛的应用。

在微电子领域,石墨烯可用来制造具有超高性能的电子产品。由于平面的石墨烯晶片很容易使用常规技术进行加工,这为制造纳米器件提供了超好的灵活性,甚至可能在一层石墨烯单片上直接加工出各种半导体器件和互连线,从而获得具有重大应用价值的全碳集成电路。以石墨烯为原料还可以制备出只有 1 个原子层厚、10 个原子宽,尺寸不到 1 个分子大小的

单电子晶体管。这种纳米晶体管具有其他晶体管所没有的一些优越性能,比如,石墨烯具有较高的稳定性,即使被切成 1 nm 宽的元件,其导电性也非常好,且随着晶体管尺寸的减小,其性能反而更好;而且,这种纳米电子晶体管可以在室温下正常工作。石墨烯的这些优越性能使得人们朝着制造可靠的纳米级超小型晶体管的方向迈出了重要的一步。由于石墨烯的理论比表面积达到了 $2\,630\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,这就意味着电解液中大量的正负离子可以储存于石墨烯单片上形成一个薄层,从而达到极高的电荷储存水平。因此,石墨烯也可以作为超级电容器元件中储存电荷的新型碳基材料。石墨烯作为超级电容器电极材料可以显著提高电力及混合动力交通工具的效率和性能。利用石墨烯还可以制成精确探测单个气体分子的化学传感器,从而提高一些微量气体快速检测的灵敏性,而石墨烯在电子学上的高灵敏性还可用于外加电荷、磁场及机械应力等环境下的敏感性检测。此外,石墨烯良好的机械性能、导电性及其对光的高透过性使其在透明导电薄膜电极和各种柔性电子器件的应用中独具优势,比如液晶显示屏、太阳能电池窗口层等领域。

最近,在 *Nature* 和 *Science* 等期刊中相继报道了石墨烯在常温下的量子霍尔效应。量子霍尔效应(Quantum Hall Effect, QHE)是在低温、高磁场下二维金属电子气体中发现的效应,即纵向电压和横向电流的比值(霍尔常数 $R_H = V/I = h/\nu e^2$, h/e^2 为量子化电阻率)是量子化的。通常情况下,量子霍尔效应需要在低温下实现,一般低于液氮的沸点。之前观察到材料的量子霍尔效应的温度还没有超过 30 K 的。在石墨烯中,由于石墨烯载流子非比寻常的特性,表现得像无质量的相对论粒子(无质量的狄拉克费米子),并且在周围环境下载流子的迁移伴随着很少的散射,因而,石墨烯的量子霍尔效应可以在室温下被观察到。Geim A K 等人在 300 K 的条件下观察到了石墨烯的量子霍尔效应,除了整数霍尔效应外,由于石墨烯特有的能带结构,也导致了新的电子传导现象的发生,如出现了分数量子霍尔效应(即 ν 为分数)。随着研究的不断深入,石墨烯其他奇特的性能也相继被发现,比如石墨烯具有较好的导电性能,然而其边缘的晶体取向却对石墨烯的电性能有着相当重要的影响,锯齿型边缘(zigzag edge)表现出了强的边缘态,而椅型边缘(armchair edge)却没有出现类似的情况。尺寸小于 10 nm,边缘主要是锯齿型的石墨烯片表现出了金属性,而不是先前预期的半导体特性;再比如,在制备石墨烯晶体管时,IBM 公司发现通过叠加两层石墨烯可以明显地降低晶体管的噪声,获得了低噪声的石墨烯晶体管。众所周知,在通常情况下普通的纳米器件随着尺寸的减小,被称作

$1/f$ 的噪声会越来越明显,从而使器件信噪比恶化。这种现象就是“波格规则”,石墨烯、碳纳米管以及硅材料都会产生这种现象。这种现象的出现可能是由于两层石墨烯之间形成了强电子结合,从而控制了 $1/f$ 噪声,使得石墨烯晶体元器件的电噪声降低 10 倍。这一发现不仅大幅度地改善了晶体管的性能,而且也有助于制造出比硅晶体管电子传导速度更快、体积更小、能耗更低的石墨烯晶体管。

石墨烯具有这样丰富和奇特的性质,也引发了人们对石墨烯衍生物进行广泛研究的兴趣。比如石墨烯纳米带(graphene nanoribbon),石墨烯的氧化衍生物(graphene oxide),利用加氢过程获得的新材料——石墨烷(graphane),以及具有磁性的石墨烯衍生物(graphone),等等。在这些石墨烯衍生物中又以石墨烯纳米带和氧化石墨烯最受瞩目。石墨烯纳米带被认为是制备纳米电子和自旋电子器件的一种理想的组成材料。根据制备石墨烯碳材料的来源和结构的不同,石墨烯纳米带表现出不同的特性,有些具有半导体性能,有些则表现出金属的性质,从而使石墨烯纳米带成为未来半导体候选材料之一。而氧化石墨烯则由于其特殊的性质和结构,使其成为制备石墨烯和基于石墨烯复合材料的理想前驱体(这部分内容将在后续章节中详细介绍)。此外,在开拓挖掘石墨烯潜在性能和应用方面,基于石墨烯的复合材料也受到了极大的关注,并且这类复合材料已在能量储存、液晶器件、电子器件、生物材料、传感材料、催化剂载体等领域展示出优越的性能和潜在的应用。

由此看来,随着石墨烯的新性能、石墨烯的衍生物、石墨烯基复合材料,以及应用石墨烯的功能器件不断地被挖掘和发现,石墨烯的研究方向越来越丰富,不仅开拓了人们的视野,而且使得基于石墨烯的材料成为一个充满无限魅力和发展可能的研究对象。

1.2 石墨烯的结构

结构上,石墨烯可以看作是单层的石墨片层,厚度只有一个原子尺寸,是由 sp^2 杂化碳原子紧密排列而成的蜂窝状的晶体结构。石墨烯中碳—碳键长约为 0.142 nm,具体结构如图 1.3 所示,每个晶格内有 3 个 σ 键,连接十分牢固,形成了稳定的六边形结构。垂直于晶面方向上的 π 键在石墨烯导电的过程中起到了很大的作用。石墨烯是构建零维富勒烯、一维碳纳米管、三维石墨等其他维数碳材料的基本组成单元。也就是说,石墨烯作为母体,可以分别通过包覆、卷曲和堆垛三种方式,得到零维的富勒烯、一

维的碳纳米管和三维的石墨,可以把它看作一个无限大芳香族分子,平面多环芳烃的极限情况就是石墨烯。图 1.4 为石墨烯与富勒烯、碳纳米管和石墨之间空间结构转换示意图。就层数而言,当石墨层堆积层数少于 10 层时,它所表现出的电子结构就明显不同于普通的三维石墨,因此将 10 层以下的石墨材料广泛统称为石墨烯材料。

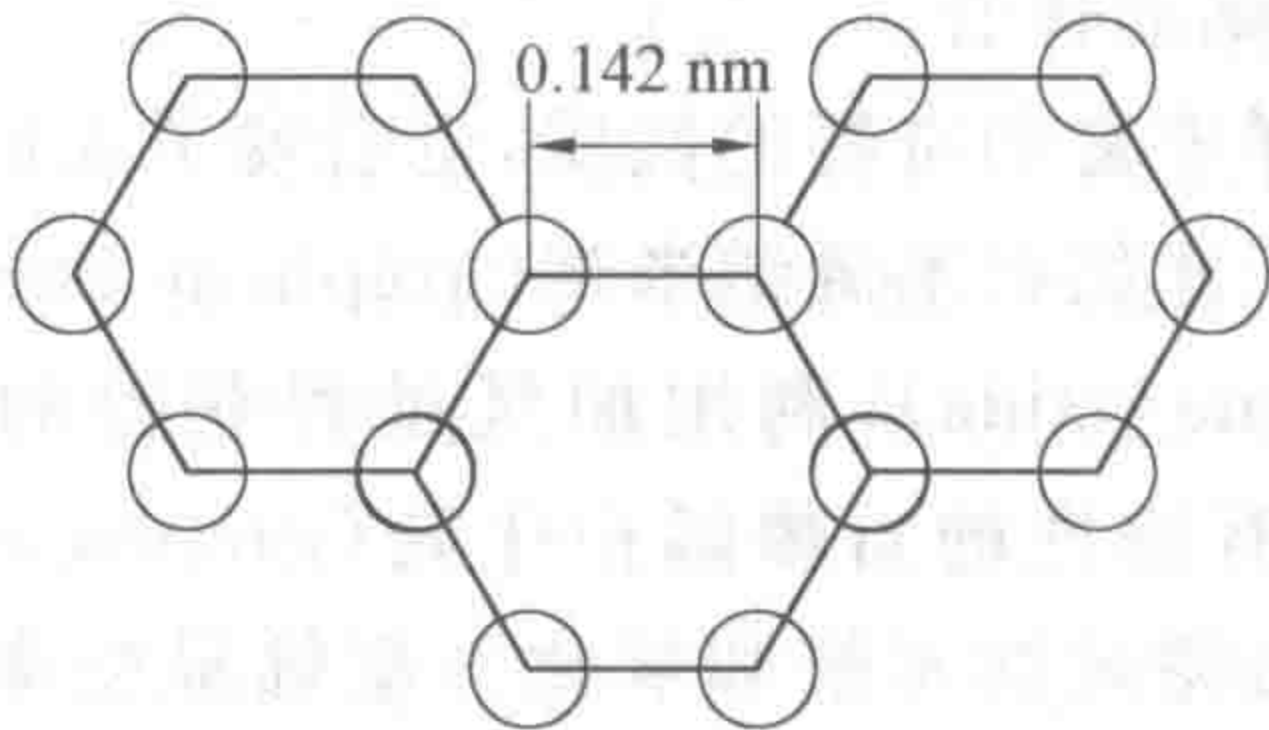


图 1.3 石墨烯的碳六边形结构

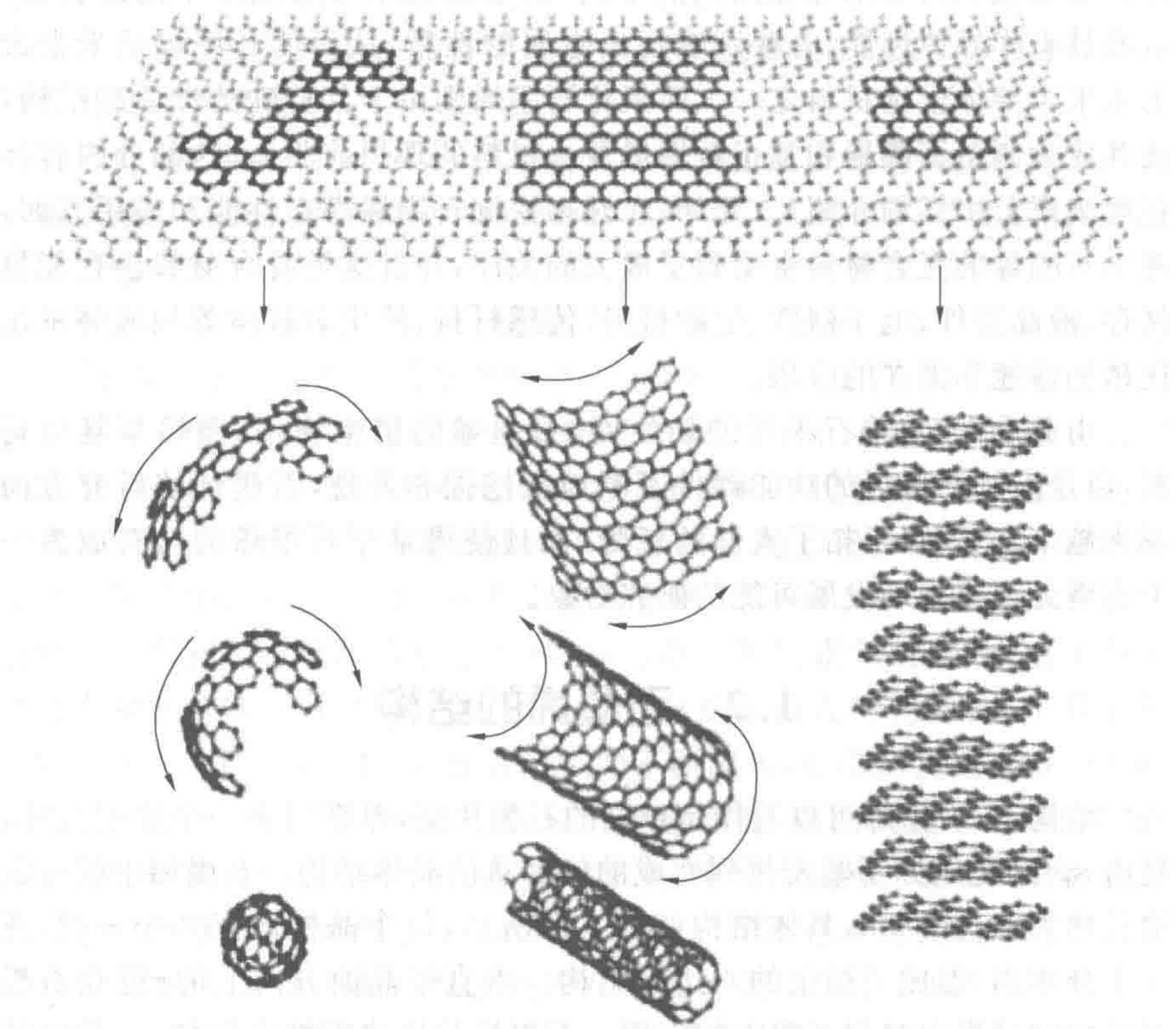


图 1.4 石墨烯及其同素异性体

形象地说,石墨烯是由单层碳原子紧密堆积而成的二维蜂窝状的晶格结构,看上去就像是一张六边形网格构成的平面,如图 1.5 所示。在单层石墨烯中,每个碳原子通过 sp^2 杂化与周围碳原子成键构成正六边形,每一个六边形单元实际上类似一个苯环,每个碳原子都贡献出一个未成键电子。单层石墨烯厚度仅为 0.35 nm,约为头发丝直径的二十万分之一。石墨烯主要分为单层石墨烯和多层石墨烯。单层石墨烯是由单原子层构成的二维晶体结构,其中碳原子以六元苯环的形式周期性排列。每个碳原子通过 σ 键与临近的三个碳原子相连,键长为 0.142 nm,1 nm² 石墨烯平均含有 38 个碳原子,单层石墨烯中的 s, p_x 和 p_y 三个杂化轨道可以形成很强的共价键合,组成 sp^2 杂化结构,赋予了石墨烯极高的力学性能,剩余的 p_z 轨道上的 π 电子则在与片层垂直的方向形成 π 轨道, π 电子可以在晶体平面内自由移动,使得石墨烯具有良好的导电性。但是单层石墨烯的 π 电子由于不受石墨中其他层电子的影响,会发生弛豫现象,所以一般得到的石墨烯厚度会比理论值(0.335 nm)偏大。

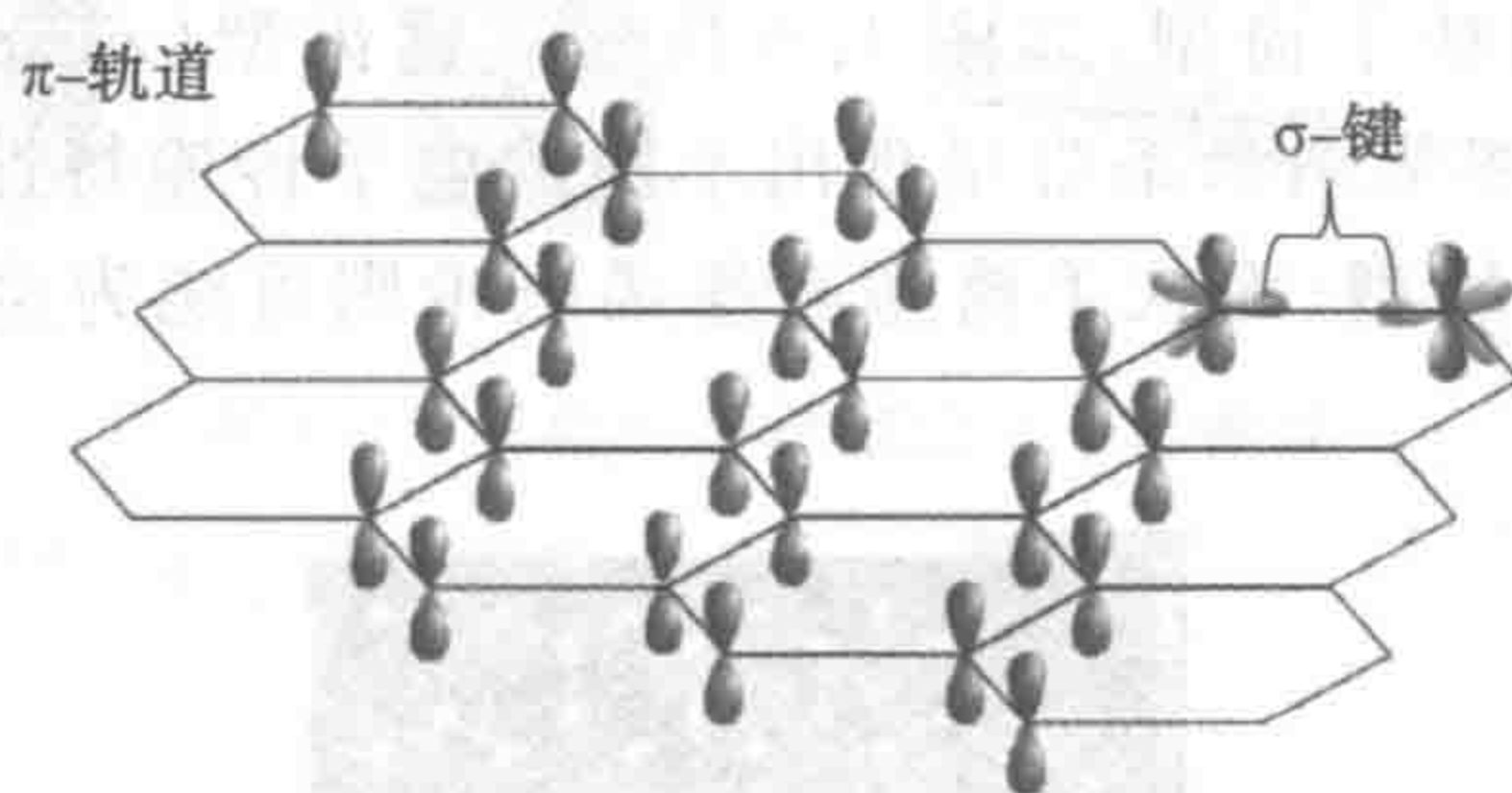


图 1.5 sp^2 碳杂化的六方网格结构

多层石墨烯是由两层及两层以上的石墨烯片层构成。尽管对于多少层的片层算是石墨烯至今仍没有定论,但石墨烯的特性已经被大量的实验和理论研究所证实。严格地讲 10 层以下才可以称为石墨烯,当片层数量更多时,石墨片层间电子与轨道产生交互作用,使其性质趋向于石墨。完美的石墨烯是不存在的,不论单层还是多层石墨烯都不是绝对的二维平面,而在边缘、晶界、晶格处缺陷等问题的存在也影响其物理及化学性能。不论是单层石墨烯还是多层石墨烯,其独特的结构和优异的性能都将为碳材料的发展带来新的突破。

尽管二维晶体在热学上是不稳定的,发散的热学波动起伏破坏了石墨烯长程有序结构,并且导致其在较低温度下即发生晶体结构的融解。透射电子显微镜观察及电子衍射分析也表明,单层石墨烯并不是完全平整的,

而是呈现出本征的微观的不平整,在平面方向发生角度弯曲。扫描隧道显微镜观察表明,纳米级别的褶皱出现在单层石墨烯表面及边缘,这种褶皱起伏表现在垂直方向发生 $\pm 0.5\text{ nm}$ 的变化,而在侧边的变化超过 10 nm 。这种三维方向的起伏变化可以导致静电的产生,从而使得石墨烯在宏观上易于聚集,很难以单片层存在。

但是,石墨烯的结构非常稳定,碳原子之间的连接极其柔韧。受到外力时,碳原子层发生弯曲变形,使碳原子不必重新排列来适应外力,从而保证了自身的结构稳定性。石墨烯是有限结构,能够以纳米级条带的形式存在。纳米条带中电荷在横向移动时会在中性点附近产生一个能量势垒,势垒随条带宽度的减小而增大。因此,通过控制石墨烯条带的宽度便可以进一步得到需要的势垒。这一特性是开发以石墨烯为基础的电子器件的基础。

此外,在结构上,石墨烯可以和碳纳米管进行类比,例如单壁碳纳米管按手性可分为锯齿型、扶手椅型和手性型;石墨烯根据边缘碳链的不同也可分为锯齿型和扶手椅型,如图 1.6 所示。锯齿型(zigzag)和扶手椅型(armchair)的石墨烯纳米条带呈现出不同的电子传输特性。锯齿型石墨烯条带通常为金属型;而扶手椅型石墨烯条带则可能为金属型或半导体型。

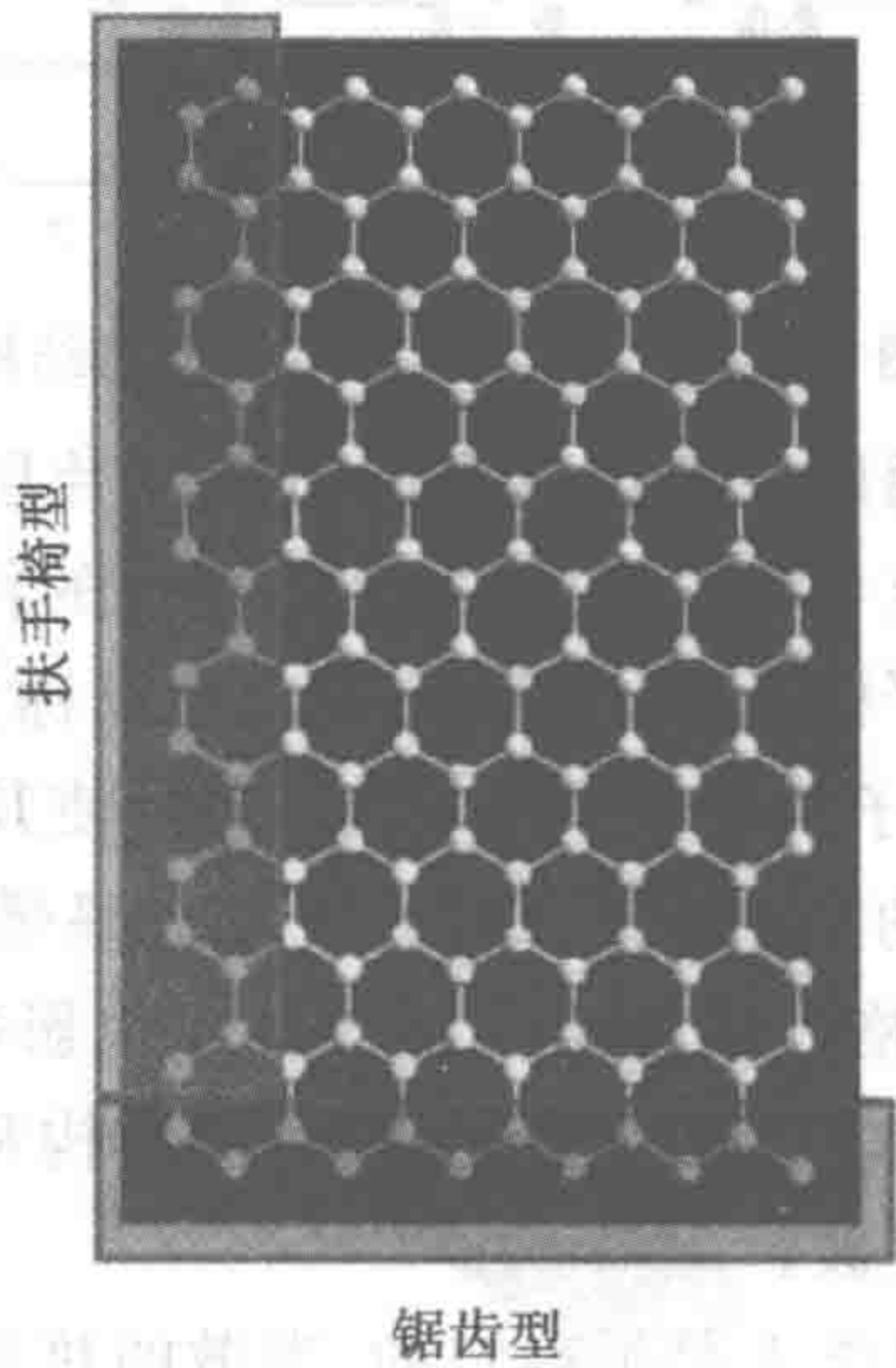


图 1.6 石墨烯纳米带

1.3 石墨烯的基本性能

晶体材料按照其结构的延展性可以分为零维、一维、二维和三维材料。大部分常见的金属、半导体材料,例如铜、金刚石等是典型的三维材料。薄膜材料因其在厚度方向的尺度远远小于其在膜面内方向的尺度,因此具有准二维的结构特征。

材料的几何维度对其性能,特别是电子结构状态有着决定性的影响,图 1.7 所示为各种低维材料典型的电子态密度。

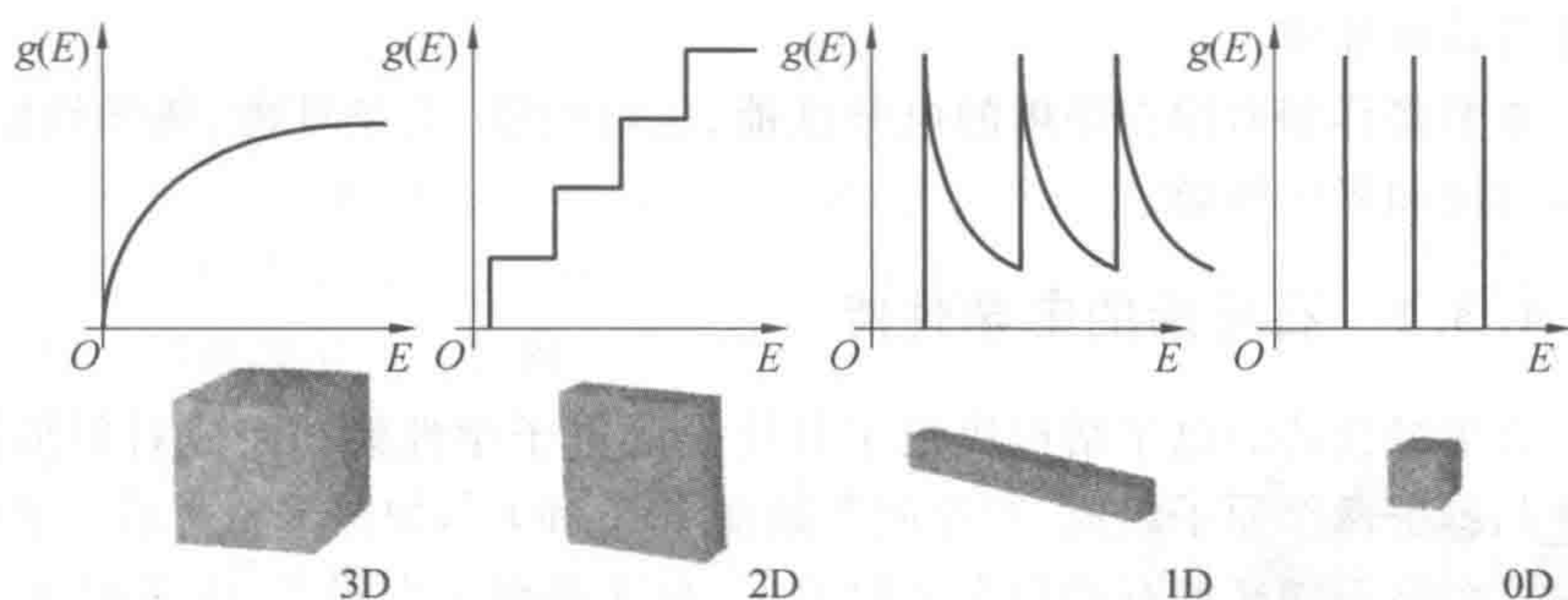


图 1.7 低维材料典型的电子态密度

三维块体材料的电子态密度为

$$g_{3D} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar} \right)^{3/2} E^{1/2} \quad (1.1)$$

由图 1.7 可以看出,在三维材料中,电子态密度随着能量的提高以抛物线的形式升高。而在二维材料中电子态密度为阶跃函数,即

$$g_{2D} = \frac{m}{\pi \hbar^2} \sum_i H(E - E_i) \quad (1.2)$$

在一维材料和零维材料中,电子态密度分别为

$$g_{1D} = \frac{1}{\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \sum_i \left(\frac{n_i H(E - E_i)}{(E - E_i)^{1/2}} \right) \quad (1.3)$$

$$g_{0D} = \sum_i 2\delta(E - E_i) \quad (1.4)$$

电子结构与材料维度的这种相关性使得低维度纳米材料的研究具有重要的应用价值,特别是对量子电子器件。对于二维石墨烯材料来说,可以进一步通过结构的裁剪形成准一维的纳米条带或者准零维的纳米岛等结构。

此外,低维度纳米材料还具有特殊的力学性能和输运性质。例如,在

石墨烯和碳纳米管中,热涨落导致它们的结构在环境温度下产生较大的弯曲变形,对其中的电荷分布和输运等都有重要影响。

如前所述,石墨烯独特的准二维平面结构赋予它诸多优良的物理化学性质,如石墨烯的抗拉强度达 130 GPa(为钢的 100 多倍),为已测知材料中最高的;其载流子迁移率达 $1.5\times10^4\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,相当于目前已知的具有最高载流子迁移率的锑化铟(InSb)材料的 2 倍,超过商用硅片的 10 倍;在某些特定的物理条件下(如低温骤冷等),其载流子迁移率甚至可达 $2.5\times10^5\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$;石墨烯的热导率为 $5\times10^3\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,约为金刚石的 3 倍。另外,石墨烯不仅具有室温量子霍尔效应,还具有室温铁磁性等特殊性质。

本节将详细介绍石墨烯的电学性能、机械性能、力学性能、热学性能、磁学性能和光学性能。

1.3.1 石墨烯的电学性能

石墨烯独特的电子结构决定了其优异的电子学性能。组成石墨烯的每个晶胞由两个原子组成,产生两个锥顶点 K 和 K' ,如图 1.8 所示。相对应的每个布里渊区均有能带交叉的发生,在这些交叉点附近,电子能 E 取决于波矢量。单层石墨烯的电荷输运可以模仿无质量的相对论性粒子,其蜂窝状结构可以用 2+1 维的迪拉克方程描述。此外,石墨烯是零带隙半导体,具有独特的载流子特性,并具有特殊的线性光谱特征,故单层石墨烯被认为其电子结构与传统的金属和半导体不同,表现出非约束抛物线电子式分散关系。

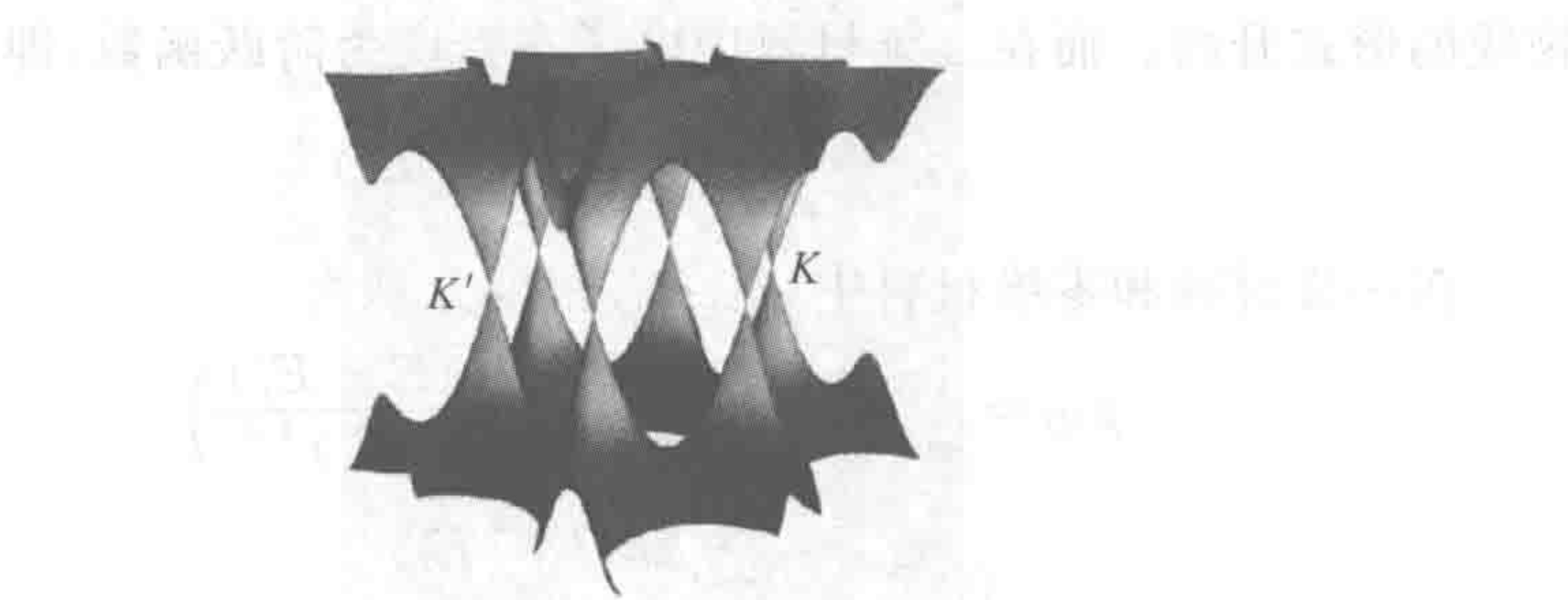


图 1.8 石墨烯的能带结构

单层石墨烯表现出双极性电场效应,例如,电荷可以在电子和空穴间连续调谐,所以在施加门电压下室温电子迁移率达到 $10\,000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,表现出室温亚微米尺度的弹道传输特性(300 K 下可达 $0.3\text{ }\mu\text{m}$),且受温度