

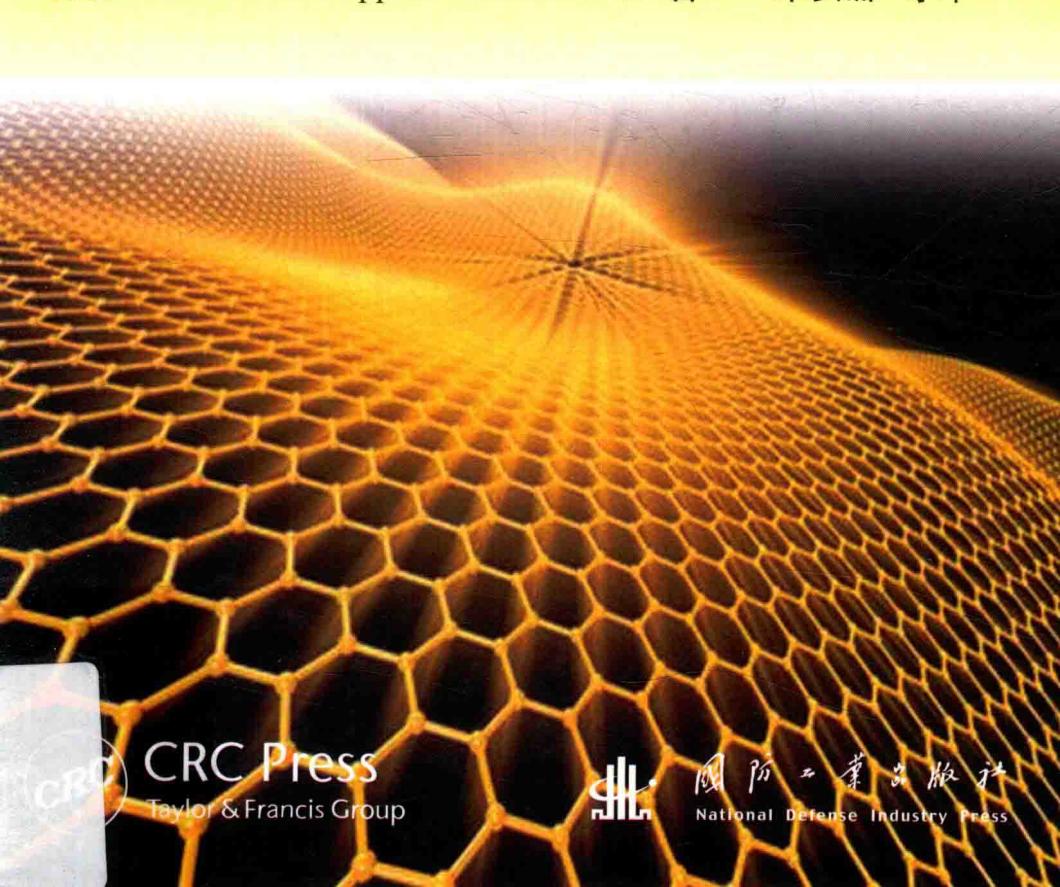


国防科技著作精品译丛

# Graphene-Based Materials Science and Technology

# 石墨烯基材料 ——科学与技术

[美] Subbiah Alwarappan Ashok Kumar 著 朱安娜 等译



CRC Press  
Taylor & Francis Group



国防工业出版社  
National Defense Industry Press

# 石墨烯基材料

——科学与技术

Graphene-Based Materials Science and Technology

[美] Subbiah Alwarappan Ashok Kumar 著  
朱安娜 于蒙 娄雷 付礼程 译  
李海明 赵红杰 李阳  
龙峰 蔡伟伟 审校  
刘景全 张立功 周文 审阅



国防工业出版社

National Defense Industry Press

# 著作权合同登记 图字：军 -2015 -206 号

## 图书在版编目 (CIP) 数据

石墨烯基材料: 科学与技术 / (美) 苏比亚·奥尔沃潘 (Subbiah Alwarappan),  
(美) 阿肖克·库马尔 (Ashok Kumar) 著; 朱安娜等译. — 北京: 国防工业出版社, 2016. 6

(国防科技著作精品译丛)

书名原文: Graphene-Based Materials: Science and Technology  
ISBN 978-7-118-10814-9

I . ①石… II . ①苏… ②阿… ③朱… 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 113962 号

Translation from English language edition:

*Grapheme-Based Materials Science and Technology* by Subbiah Alwarappan and Ashok Kumar  
Copyright © 2014 by Taylor & Francis Group, LLC

Authorized translation from English language edition published by CRC Press, part of Taylor & Francis Group LLC

All rights Reserved.

本书原版由 Taylor & Francis 出版集团旗下 CRC 出版公司出版, 并经其授权翻译出版。  
版权所有, 侵权必究。

National Defense Industry Press is authorized to publish and distribute exclusively the Chinese (Simplified Characters) language edition. This edition is authorized for sale throughout Mainland of China. No part of the publication may be reproduced or distributed by any means, or stored in a database or retrieval system, without the prior written permission of the publisher.

本书中文简体翻译版由国防工业出版社独家出版并限在中国大陆地区销售。未经出版者书面许可,  
不得以任何方式复制或发行本书的任何部分。

Copies of this book sold without a Taylor & Francis sticker on the cover are unauthorized and illegal.  
所售图书若无 Taylor & Francis 的防伪标签, 则为非授权的非法出版物。

## 石墨烯基材料——科学与技术

[美] Subbiah Alwarappan Ashok Kumar 著

朱安娜 于蒙 娄雷 付礼程 李海明 赵红杰 李阳 译  
刘景全 张立功 周文 审校

出版发行 国防工业出版社

地址邮编 北京市海淀区紫竹院南路 23 号 100048

经 售 新华书店

印 刷 北京嘉恒彩色印刷有限责任公司

开 本 710 × 1000 1/16

插 页 4

印 张 10 1/4

字 数 174 千字

版 印 次 2016 年 6 月第 1 版第 1 次印刷

印 数 1—2000 册

定 价 88.00 元

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

国防书店: (010) 88540777 发行邮购: (010) 88540776

发行传真: (010) 88540755 发行业务: (010) 88540717

## 译者序

石墨烯因其具有多种独特的性质,自2004年发现以来就引起了材料、半导体器件物理和纳米电子学等领域研究人员的极大兴趣,围绕石墨烯开展研究的热情持续至今、热度不减。

当前针对碳材料的科技书籍大多集中于介绍碳纳米管及富勒烯的性质、表征与应用,针对石墨烯的内容甚少,要么只涉及石墨烯的性质,要么只涉及石墨烯的应用,很难找到一本全面介绍其性质、表征及应用的科普性读物。为此,我们选择引进了CRC(the Chemical Rubber Company)出版社于2013年10月出版的《石墨烯基材料——科学与技术》(Graphene-Based Materials: Science and Technology)这本科普性较强的专业书籍,目的是为国内材料学、半导体器件物理学、光电子学、环境保护及化学工程等领域的相关工作者提供较为全面且浅显易懂的阐述石墨烯合成、表征及应用的知识。

本书由朱安娜副研究员负责翻译,于蒙、娄雷、付礼程、李海明、赵红杰、李阳等同志参与了相关工作。其中,朱安娜同志负责第1章的翻译及全书的审校、统稿工作,于蒙负责第4章的翻译及部分文字的修订工作;娄雷负责第6章的翻译及部分文字的修订工作;付礼程负责第3章的翻译及第3章、第4章、第6章图表的绘制工作;李海明负责第5章的翻译及第1章、第2章、第5章图表的绘制工作;赵红杰负责第2章的翻译及文本格式的修订工作,李阳负责名词术语表的核对以及部分文字的修订工作。中国人民大学环境学院的龙峰教授和厦门大学物理学院的蔡伟伟教授对译稿进行了审校。

本书得到总装备部人才战略工程专项基金资助, 在翻译过程中得到了国防工业出版社编辑以及防化研究院的习海玲研究员、刘景全研究员、张立功高级工程师、周文高级工程师、盖希杰工程师的大力支持,在此深表感谢!

由于本书涉及内容广泛, 翻译人员经验和水平有限, 疏漏与不妥之处在所难免, 敬请读者批评指正。

译者

2016年3月

# 前言

石墨烯这种仅有一个原子厚度的碳材料, 因具有多种独特的性质(如特殊的电子学性能、半整数量子霍尔效应、弹道电子输运、光电性能和较高的晶化程度等), 自从被发现以来得到了持续不断的研究。此外, 石墨烯还能提供真正独特的功能, 它的二维电子态不是深埋于材料表层之下, 因此这些电子可以很容易地被隧道探针或其他探针直接探测到, 这一点与其他大多数半导体系统明显不同。到目前为止, 石墨烯被认为是已知的强度最高、厚度最小的材料。将石墨烯应用于纳米电子学领域的研究取得了巨大的进步。此外, 石墨烯还曾用于检测 DNA、RNA、蛋白质和核酸等生物学体系。以石墨烯制备的纳米器件可用于细菌和病原体的检测。目前, 石墨烯是从小型计算机到高储能电池和电容器等各项技术的关键所在。石墨烯有多个方面的属性吸引了物理学家、材料学家和电气工程师的关注, 其中一条是: 与硅相比, 它可以构建规模更小、速度更快的电路。由于石墨烯所展现出的这些特性, 其发明人 A. K. Geim 和 K. S. Novoselov 于 2010 年获得诺贝尔物理学奖。本书分析了石墨烯研究的最新进展, 如合成、属性以及在某些领域的重要应用等。

第 1 章简要介绍了石墨烯的历史和它的重要性能。第 2 章讨论了文献所提及的石墨烯的各类合成方法。第 3 章简要概述了一些重要的表征技术, 这些技术可将石墨烯从它的同素异形体中区分开来。第 4 章详细介绍了石墨烯在气体传感器方面的应用。第 5 章详细讨论了石墨烯在生物传感器和能源储存方面的应用。第 6 章展示了石墨烯基材料在光子器件和光电器件方面的重要应用。

我们要感谢 Shyam Mohapatra 教授 (坦帕市南佛罗里达大学医学院纳米医学研究中心特聘教授和主任), 他在本书的成稿过程中提出了宝贵意见和建议。

Alwarappan 博士还要感谢 Chen-zhong Li 博士 (迈阿密佛罗里达国际大学生物医学工程系的考夫曼教授), 他正是与 Li 博士一起开始了石墨烯基电化学生物传感器的研究。自 2009 年以来, Li 博士始终支持着 Alwarappan 博士在石墨烯方面的工作。

我们还要感谢坦帕市南佛罗里达大学纳米技术研究和教育中心以及纳米医学研究中心的所有工作人员, 过去的两年里他们一直在支持我们所开展的石墨烯研究工作。

感谢出版商允许我们复制其出版期刊上的插图和实验图表。

我们还要感谢赞助商对我们研究工作的资助。

最后, Alwarappan 博士要感谢他的妻子和家人在本书撰写过程中给予的支持和鼓励。

**Subbiah Alwarappan** 博士

纳米技术研究和教育中心

工程学院

南佛罗里达大学, 坦帕市, 佛罗里达州

**Ashok Kumar** 教授

纳米技术研究和教育中心

工程学院

南佛罗里达大学, 坦帕市, 佛罗里达州

## 作者简介

**Subbiah Alwarappan 博士** 1999 年从印度阿拉加帕政府艺术学院 (位于泰米尔纳依邦卡拉库迪市) 获得化学学士学位, 2001 年获得印度总统学院 (位于泰米尔纳依邦钦奈市) 化学硕士学位。之后, 他得到国际研究生奖学金的资助, 前往澳大利亚麦考瑞大学 (位于澳大利亚悉尼市) 攻读博士学位 (电化学分析专业, 2006 年获博士学位)。在攻读博士学位期间, 他主要从事用于重要神经递质活体检测的小型热解碳电极的设计工作, 之后在爱荷华大学 (爱荷华市) 从事了一年的博士后研究工作。2007 年 11 月, 他搬到了迈阿密的佛罗里达国际大学, 在该大学从事了两年博士后研究工作 (2007 年 11 月至 2009 年 11 月)。接着, 他在位于坦帕市的南佛罗里达大学纳米技术研究和教育中心获得了一个职位, 并从事了一年的高级博士后研究工作 (2009 年 11 月至 2010 年 12 月)。此后, 他成为坦帕市南佛罗里达大学医学院以及纳米技术研究和教育中心的合作研究人员 (2011 年 1 月至 2013 年 1 月)。在此期间, 他的研究方向包括合成与表征新型碳基材料 (如石墨烯、碳纳米管等), 这些碳基材料可用于高性能生物传感器、免疫传感器、环境毒素检测以及电极表面各种过程模拟。Alwarappan 博士在电化学分析领域 (尤其是在石墨烯基电化学传感器领域) 发表了 26 篇同行评议科研论文。他还撰写了 3 章书稿, 并在学术会议、论坛和特邀报告会上发表了 20 余次演讲。他的文章被引用了 500 多次。他是皇家化学学会 (CRS)、美国化学学会 (ACS) 以及 Elsevier 出版社 30 余份期刊的受邀审稿人。他还是多个著名项目资助机构的评审人。

**Ashok Kumar 博士** 坦帕市南佛罗里达大学机械工程系教授。他的研究方向主要集中于研发具有多种用途的新型纳米材料。他的其他研究兴趣也包括 K-12 教育推广、性别和科学教育以及纳米技术的产业拓展。他已编著了 2 部教材, 编辑了 7 本论文集, 撰写了 12 章书稿(包括 200 余篇同行评议学术论文)。作为一名优秀的研究人员, 他的出色表现使其获得了许多殊荣, 包括美国金属学会会员(2007 年)、美国科学促进会会员(2010 年)、ASM-IIM 客座演讲奖(2007 年)、Theodore 和 Venette Askounes Ashford 杰出学者奖(2006 年)、南佛罗里达大学杰出教师研究成就奖(2004 年)、南佛罗里达大学总统优秀青年教师奖(2003 年), 美国国家科学基金会(NSF)教师创业奖(2000 年)、国家研究理事会川宁(Twining)奖学金奖(1997 年)、美国国家科学基金会和能源部(Department of Energy, DOE)促进竞争性研究实验计划(Experimental Program to Stimulate Competitive Research, EPSCoR)青年调研员奖(1996—1997 年)等。2009 年, 他还从德尔诺特大学(位于哥伦比亚州巴兰基亚市)获得了 Honorario 教授奖学金, 2013 年在南佛罗里达大学获得优秀教师奖。

# 目录

<b>第 1 章 石墨烯简介</b>	1
1.1 石墨烯: 历史和背景	1
1.2 石墨烯的属性	3
1.2.1 电荷输运性能	4
1.2.2 量子霍尔效应	10
1.2.3 光学性能	11
1.2.4 力学性能	14
1.2.5 热力学性能	15
参考文献	16
<b>第 2 章 石墨烯的合成</b>	25
2.1 引言	25
2.2 机械剥离法	25
2.3 机械剥离法的替代方法	28
2.3.1 化学方法	29
2.3.2 全有机合成法	30
2.3.3 沉积法	31
2.3.4 热分解法	36
2.3.5 其他基底上的热分解法	37
2.3.6 多壁碳纳米管展开法	37

2.3.7 电化学合成法 .....	38
2.3.8 其他可用方法 .....	40
参考文献.....	40
<b>第 3 章 石墨烯的表征 .....</b>	<b>47</b>
3.1 石墨烯层的光学成像.....	47
3.2 荧光猝灭技术.....	48
3.3 原子力显微镜.....	50
3.4 透射电子显微镜.....	50
3.5 拉曼光谱 .....	54
3.6 电化学表征 .....	55
参考文献.....	58
<b>第 4 章 石墨烯基材料在气体传感器中的应用 .....</b>	<b>61</b>
4.1 石墨烯基材料用作气体传感器.....	61
4.1.1 通过插入掺杂剂或缺陷来提升石墨烯的气体检测性能	67
4.1.2 分子-石墨烯体系的态密度 .....	74
4.1.3 石墨烯吸附气体分子时的 $I-V$ 曲线.....	75
4.1.4 实际应用中的问题 .....	77
4.2 石墨烯作为膜材料用于气体分离过程 .....	78
参考文献.....	87
<b>第 5 章 石墨烯基材料在生物传感及储能方面的应用 .....</b>	<b>92</b>
5.1 石墨烯基电化学生物传感器 .....	92
5.1.1 石墨烯基酶生物传感器 .....	92
5.1.2 石墨烯-DNA 生物传感器.....	93
5.1.3 用于重金属离子检测的石墨烯传感器 .....	95
5.1.4 石墨烯用于 DNA 分子的快速排序 .....	96
5.2 石墨烯在储能方面的应用 .....	102
5.2.1 基于石墨烯的透明电极 .....	102
5.2.2 基于石墨烯的超级电容器.....	102
5.2.3 用于燃料电池中氧还原反应的氮掺杂石墨烯 .....	109
参考文献.....	114

第 6 章 石墨烯基材料的光激发和光电应用 .....	124
6.1 简介 .....	124
6.2 线性光吸收 .....	126
6.3 饱和吸收 .....	127
6.4 发光 .....	128
6.5 透明导体 .....	129
6.6 光伏器件 .....	130
6.7 光发射器件 .....	132
6.8 光电探测器 .....	133
6.9 触摸屏 .....	134
6.10 柔性智能窗和双稳态显示器 .....	136
6.11 可饱和吸收器和超快激光器 .....	137
6.12 光限幅器 .....	140
6.13 光频转换器 .....	140
6.14 太赫兹器件 .....	141
参考文献 .....	141
名词术语表 .....	149

## 第1章

# 石墨烯简介

## 1.1 石墨烯：历史和背景

针对石墨烯存在的可能性，或者说针对碳的二维同素异形体存在的可能性，已经开展了 60 余年的理论研究。“石墨烯”这个词经常被用来描述碳的同素异形体的性质<sup>[1–3]</sup>。然而 40 余年后，人们开始意识到，石墨烯还是一种极佳的用于模拟 (2 + 1) 维量子电动力学的凝聚态物质<sup>[4–7]</sup>，从此以后石墨烯成为了一个蓬勃发展的理论“玩具”模型<sup>[7]</sup>。人们曾经认为石墨烯是不稳定的，因为它具有像炭黑、富勒烯和碳纳米管那样的曲面结构。此外，人们不相信会存在自由态的石墨烯。当 Geim 和 Novoselov 于 2004 年意外发现独立存在的石墨烯后，关于石墨烯存在可能性的预测成为现实<sup>[8,9]</sup>。此外，后续的实验表明，其载荷子确实是无质量的狄拉克费米子<sup>[10,11]</sup>。正是由于这种现象，石墨烯成为众多科研人员的材料研究对象。Geim 和 Novoselov 因发现了石墨烯，于 2010 年共同获得诺贝尔物理学奖<sup>[12–14]</sup>。

石墨烯是由单层碳原子紧密堆积而成的二维蜂窝状透明晶格<sup>[8–11]</sup>。此外，石墨烯通常被认为是所有其他碳同素异形体的“母体”或基本构筑单元。例如，石墨烯可以团曲成零维的富勒烯，也可以卷曲成一维的碳纳米管，或堆叠成三维的石墨（图 1.1）<sup>[8–11]</sup>。为了更详细地了解二维石墨烯，本书先对二维晶体进行简要描述<sup>[7]</sup>。单个原子厚度的石墨烯平面是一种二维晶体，而超过 100 层的石墨烯则通常被认为是一个三维的薄膜材料。然而，长期以来一直存在一个疑问：需要多少层才能形成三维结构呢？在石墨烯中，电子结构随着层数的增加而迅速变化，并且在

恰好为 10 层时, 达到石墨的三维限值<sup>[15]</sup>。

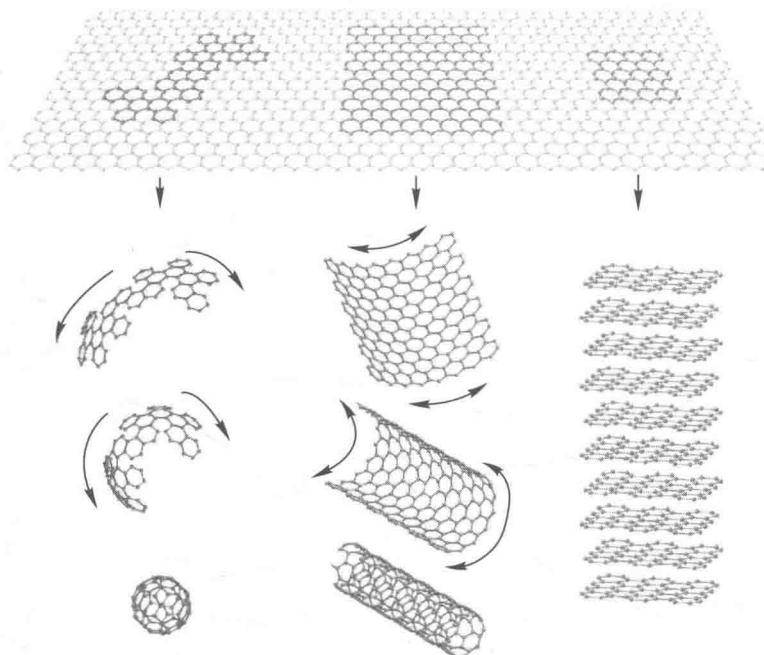


图 1.1 石墨烯示意图。石墨烯可以团曲成零维的富勒烯, 可以卷曲成一维的碳纳米管 (CNTs), 或堆叠形成三维石墨。(经授权引自 A.K. Geim, K.S. Novoselov, *Nat. Mater.* 6, 183–191, 2007)

单层石墨烯 (single-layer graphene, SLG) 和双层石墨烯 (bilayer graphene) 具有简单的电子光谱, 两者都是零带隙半导体 (也称为零交叠半金属), 分为电子型和空穴型两类。3 层或 3 层以上石墨烯的光谱将变得过于复杂。进一步而言, 对于这种 3 层或 3 层以上的石墨烯, 可以观察到几种载荷子形式, 而且导带和价带开始交叠<sup>[8,15,16]</sup>。根据上述属性, 就能够很容易地将单层、双层及少数层 (3~10 层) 石墨烯区分为 3 种不同类型的二维晶体。

在石墨中, 屏蔽长度只有 5 Å (不足 2 层厚)。所以, 即便是仅有 5 层厚的薄膜, 研究人员也需要区分其表面及主体部分<sup>[15,16]</sup>。采用化学剥离法可以将某些化合物插入块状石墨内, 通过介人原子或分子层的作用将石墨烯平面分离, 从而形成新的三维材料<sup>[17]</sup>。然而在某些情况下, 大分子可以插入原子层之间, 导致更大的分离, 这样形成的混合物可以看

作是一个嵌入三维矩阵中的孤立石墨烯层。此外，人们也常在某一化学反应中脱除插入的分子，从而获得由重叠或卷曲石墨烯构成的泥渣<sup>[18-19]</sup>。由于其特性难以控制，迄今为止石墨烯泥渣没有引起多大兴趣。石墨烯由于具有优异的机械、电力学、热力学、光学性质以及巨大的面体比（例如，1 g 石墨烯的面积就足以覆盖好几个足球场），因而具有广阔的应用前景<sup>[12,20]</sup>。

根据文献，石墨烯具有如下的非凡性质：弹性模量约 1100 GPa<sup>[21]</sup>；拉伸强度为 125 GPa<sup>[21]</sup>；热导率约  $50000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ <sup>[22]</sup>；载荷子的迁移速度为  $200000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ <sup>[23]</sup>，比表面积计算值为  $2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[24]</sup>。它有令人惊异的电荷输运现象，如量子霍尔效应（quantum hall effect, QHE）<sup>[25]</sup>。由于石墨烯具有可延展的  $\pi - \pi$  共轭键，因而具有特殊的热、光和电性质<sup>[26]</sup>。还值得一提的是，石墨烯含有一些具有表面活性的功能团，如羧基、酮、醌及 C=C 双键。其中，羧基和酮功能团具有较高活性，极易与一些生物分子共价结合，从而在应用于不同的生物传感器时，会影响到功能化石墨烯与生物分子结合的可能性<sup>[27-30]</sup>。此外有报道证实，石墨烯及化学修饰石墨烯（chemically modified grapheme, CMG）是颇具前景的储能材料<sup>[24]</sup>、类纸式材料<sup>[31,32]</sup>、高分子复合材料<sup>[33,34]</sup>、液晶器件<sup>[35]</sup> 和机械谐振器<sup>[36-38]</sup> 的备选物。

“石墨烯”是国际纯化学与应用化学联合会（international union of pure and applied chemistry, IUPAC）委员会推荐的用来取代现有“石墨层”这个词的，因为三维堆叠结构被定义为“石墨”，因此“石墨”这个术语和“单碳层”（single-carbon-layer）结构研究无关<sup>[39]</sup>。目前，“石墨烯”是指二维单层碳原子结构，它被认为是石墨材料（如富勒烯、碳纳米管和石墨）的基本构件<sup>[39]</sup>。

## 1.2 石墨烯的属性

自 2006 年起，从原始石墨烯上已发现了好几个引人关注的突出属性。石墨烯所具有的令人兴奋的性质包括高电荷（电子和空穴）迁移率 ( $230000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )，可见光吸收率高达 2.3%、高热导率 ( $3000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )、高强度 (130 GPa) 以及较高的理论比表面积 ( $2600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )<sup>[37-39]</sup>。此外，石墨烯即使在环境温度下也具有半整数量子霍尔效应（即使在零载流子浓度下，其最低霍尔电导率亦为  $4 e^2 \cdot h^{-1}$ ），

这使得研究人员对其充满极大研究热情<sup>[39]</sup>。本书主要关注和探讨石墨烯的一些基本属性, 正是这些属性使石墨烯具有广阔的应用前景。

### 1.2.1 电荷输运性能

原始石墨烯是一个零带隙半导体<sup>[39]</sup>。 $sp^2$  杂化碳原子在二维空间里排列成六角形。一个六角环包含 3 个强大的面内西格玛键, 垂直于这个环平面<sup>[39]</sup>。不同石墨烯层通过较弱的  $p_z$  相互作用结合在一起。较强的面内化学键可以保持六角结构的稳定, 并使得三维结构的(石墨)能通过机械力剥离成独立的石墨烯片<sup>[39]</sup>。如前所述, 单层、无缺陷的石墨烯可以使用透明胶带通过微机械剥离法获得<sup>[39]</sup>。这种方法可提供一种二维的石墨烯平台, 这个平台是研究石墨烯晶体基本性质的基础。

石墨烯有一个有趣的现象, 那就是载荷子的反常行为, 此处载荷子表现为无质量的相对粒子(狄拉克费米子)<sup>[39]</sup>。一般来说, 与处于磁场中的电子相比, 狄拉克费米子的行为是不正常的。例如, 即使在室温下也可以观察到异常整数量子霍尔效应(integer quantum hall effect, IQHE)<sup>[39-42]</sup>。石墨烯中的载荷子具有独特的内在属性, 与相对粒子相仿, 被认为是无静止质量的电子。采用  $(2+1)$  维狄拉克方程可以更为贴切地描述这些粒子的行为<sup>[7,39]</sup>。单层石墨烯的能带结构是由介于两个等价点  $K$  和  $K^0$  之间的两个能带构成( $K$  和  $K^0$  为狄拉克点, 此处价带和导带发生了退化, 从而使石墨烯成为一种零带隙的半导体)(图 1.2)。石墨烯的电导率与石墨烯的品质直接相关。例如, 石墨烯的品质越高(此时其晶体晶格的缺陷密度较低), 其电导率越高。一般来说, 缺陷会成为散射点, 并且会通过限制电子的平均自由程来阻滞电荷输运。根据某些证据, 原始石墨烯是无缺陷的, 其电导率受到一些外在因素影响<sup>[39]</sup>。

影响石墨烯电导率的主要因素包括表面电荷捕获、界面声子和基底褶绉<sup>[39,43-46]</sup>。根据 Kim 及其同事的研究<sup>[37]</sup>, 对于  $Si/SiO_2$  栅电极上通过机械剥离法形成的石墨烯层, 在载流子密度为  $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  的条件下, 其电子迁移率超过  $200000 \text{ cm}^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ (图 1.3)。此外, 采用悬浮态单层石墨烯可弱化基底诱导散射作用, 当存在诱导电流时, 迁移率可升高至  $230000 \text{ cm}^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ 。单层石墨烯的另一个重要特点是, 当施加一个所需的栅压时, 载荷子可以在电子和空穴之间调节, 这就是所谓的双极性电行为<sup>[7,8,39]</sup>。在正极性栅偏压条件下, 费米能级高于狄拉克点, 促使电子填充到导带中, 而在负极性栅压条件下, 费米能级低于狄拉克点,

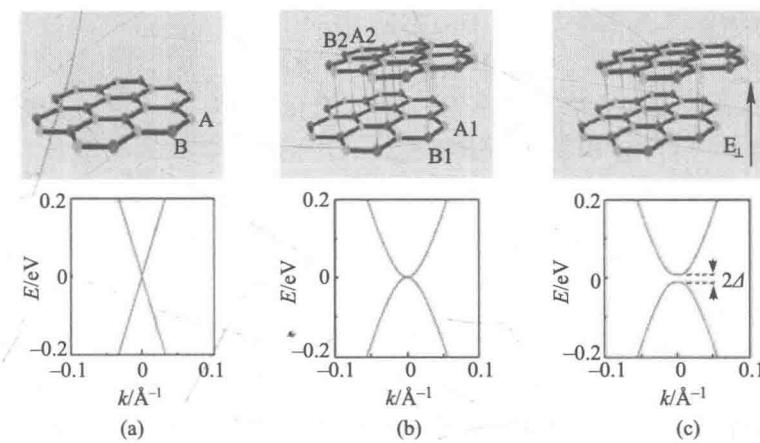


图 1.2 石墨烯的带隙。(a) 单层石墨烯晶格结构示意图。(b) 双层石墨烯晶格结构示意图。绿色和红色晶格点分别表示单层(双层)石墨烯中的 A(A<sub>1</sub>/A<sub>2</sub>) 和 B(B<sub>1</sub>/B<sub>2</sub>) 原子。该图为计算出的在低能量范围内的能量色散关系图, 从中可以看出单层和双层石墨烯均为零带隙半导体。(c) 当在双层石墨烯上施加垂直电场  $E$  时, 可以在双层石墨烯中打开一个带隙, 其大小 ( $2\Delta$ ) 可以由电场强度加以调控。(经授权引自 J.B. Oostinga, H. B. Heersche, X. Liu, A.F. Morpurgo, L. M.K. Vandersypen, *Nat. Mater.* 7, 151–157, 2008)(彩色版本见彩图)

促使在价带中生成空穴, 其浓度为  $n = \alpha V_g$  ( $\alpha$  是一个取决于  $\text{SiO}_2$  层的系数,  $\text{SiO}_2$  层在场效应器件中作为电介质使用,  $V_g$  是指栅电压)。

研究人员将石墨烯看作是新一代电子器件的关键材料。石墨烯即使在电中性点也呈现出零能带隙, 如果将石墨烯用作电子材料, 这是它的缺点之一<sup>[39]</sup>。零能带隙会限制其于逻辑应用方面的使用, 且需要频繁的开/关转换。然而, 如果将石墨烯限定于纳米条带或石墨烯量子点的形式, 且通过偏置双层石墨烯来实现横向量子约束, 则可以改变石墨烯的价带结构<sup>[39,47–53]</sup>。在锯齿型和扶手椅型纳米条带中都可观察到带隙开口。关于这一点, 已经通过实验和理论进一步证实, 且带隙开口随条带的宽度和边界的无序程度而变化<sup>[39,54]</sup>。掺杂和边缘功能化可改变纳米条带的带隙<sup>[39,55]</sup>。值得特别注意的是, 有好几项针对石墨烯开展的主要工作均与场效应晶体管 (field-effect transistors, FETs) 有关。石墨烯场效应晶体管如图 1.4 所示, 它由栅极、源极、漏极、连接源极和漏极的石墨烯通道以及一个将栅极和石墨烯通道分隔开的介质阻挡层 ( $\text{SiO}_2$ ) 构成。在某些研究中, 采用的是 300 nm 的  $\text{SiO}_2$  层。其中, 石墨烯作为介质层, 硅作为背栅极。由于 300 nm  $\text{SiO}_2$  层具有较大的寄生电容, 它很