

# 石墨烯 GRAPHENE

## 基础及氢气刻蚀

王彬 王宇薇 王雪娇 魏颖 著



冶金工业出版社  
www.cnmp.com.cn

# 石墨烯基础及氢气刻蚀

王彬 王宇薇 王雪娇 魏颖 著



北京  
冶金工业出版社  
2019

## 内 容 提 要

石墨烯由于具有独特的晶体结构、优异的电学、光学和力学性质，在纳米电子器件和储能应用等诸多领域引起科研人员的极大关注。近年来，石墨烯的基础研究越来越深入，石墨烯器件的发展也随之突飞猛进。本书内容涵盖了石墨烯的晶体结构和电子结构、石墨烯的性质及应用、石墨烯的制备和表征，以及石墨烯的氢气刻蚀研究等。本书对推动石墨烯的基础研究，特别是石墨烯的制备和刻蚀方面有着重要的指导作用。

本书面对的读者大致可以分为两类：第一类是刚开始从事石墨烯材料相关研究的科研人员，本书可以为它们提供目前石墨烯发展的一个全面的、具体的介绍，使其能够快速掌握石墨烯的研究现状；第二类是与石墨烯二维材料具有一定联系的教育工作者或兴趣爱好者，可以作为材料科学领域课程的一部分，也可以作为一本相关的科普读物。

### 图书在版编目(CIP)数据

石墨烯基础及氢气刻蚀/王彬等著. —北京：冶金工业出版社，2019.9

ISBN 978-7-5024-8197-1

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

中国版本图书馆CIP数据核字(2019)第176450号

出版人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷39号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcb@cnmp.com.cn

责任编辑 于昕蕾 美术编辑 吕欣童 版式设计 孙跃红

责任校对 郑 娟 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-8197-1

冶金工业出版社出版发行；各地新华书店经销；三河市双峰印刷装订有限公司印刷  
2019年9月第1版，2019年9月第1次印刷

169mm×239mm；9印张；174千字；133页

45.00元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题，本社营销中心负责退换)

# 前 言

本书介绍了目前石墨烯研究的发展现状，包括石墨烯的结构、性质、合成及在电子器件、热传导、场发射、传感器、复合物和能量存储等方面的应用。由于石墨烯具有独特的晶体结构、优异的电学、光学和力学性质，近年来，石墨烯成为材料科学领域的宠儿，研究人员对石墨烯进行了大量的研究工作。本书对推动石墨烯的基础研究，特别是石墨烯的制备和刻蚀方面有着重要的指导作用。

石墨烯是碳原子以六元环形式周期性排列形成的蜂窝状的晶格结构，具有非常大的电子迁移率、弹道运输特性、化学稳定性、高的热传导性能、高的透光率以及优异的疏水性，在过去的6~7年的时间里掀起了巨大的研究热潮，石墨烯被认为是21世纪材料领域的奇迹之一。石墨烯是由A. K. Geim和他的团队利用机械剥离法从石墨上首次获得的，他们的研究获得了世界范围的关注，也由于这个工作他们获得了2010年的诺贝尔奖物理奖。尽管在此之前石墨烯已经被人们所知道，但是A. K. Geim等的工作使研究人员对于石墨烯的兴趣达到了前所未有的高度。

在制备和应用方面，二维的石墨烯相比它的同素异形体一维的碳纳米管具有更大的吸引力。理想的石墨烯的电子迁移率能够达到 $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ ，利用这个性质可以设计出开关频率达到300GHz的独立的高频晶体管。另外，由于石墨烯具有较高的电流容量( $10^8 \text{ A/cm}^2$ )和较低的电阻率( $1 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ )，能够避免信号连接中的电子漂移问题。石墨烯热平板由于其高热传导性，大约为 $5 \text{ kW}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ，而显示出良好的前景。较高的透光率(大于90%)和低于 $30 \Omega/\text{sq}$ 的方块电阻使

石墨烯成为制备透明电极的理想材料。单层石墨烯虽然只有一个原子的厚度，但是其具有相当好的机械强度（弹簧力常数为  $1 \sim 5 \text{N/m}$ ，弹性系数大约是  $0.5 \text{TPa}$ ）。石墨烯的比表面积高达  $2630 \text{m}^2/\text{g}$ ，因此石墨烯基化学传感器能够通过将化学反应转化为电信号来探测爆炸物和有毒的有机复合物等。利用石墨烯超电导薄膜作为电极能够极大地促进电池技术的发展，这种电池可以在短时间内提供巨大的能量。石墨烯具有较大的自旋扩散长度，因此，可以期望获得一个更高的自旋电子学的注入效率。

由于石墨烯优异的电学质量，对于石墨烯最初的定位是在数字逻辑电路中作为硅的替代材料。尽管这样，石墨烯最大的问题是它不具备半导体材料的带隙，即石墨烯为零带隙。另外，石墨烯基晶体管很难被关闭，在室温下其开关比高达 1000。为了稳定地将石墨烯的带隙打开  $1 \text{eV}$ ，需要将石墨烯在原子尺度内加工到小于  $2 \text{nm}$  的宽度，而石墨烯宽度的变化会引起带隙能量的误差。如果石墨烯纳米带的衬底不平整或者纳米带的边缘很粗糙，就会引起石墨烯电子迁移率的大幅度降低。因此，未来石墨烯纳米电子学的成功极具挑战性。

与其他制备石墨烯的方法相比，利用化学气相沉积（CVD）法在过渡族金属上制备大面积可转移的石墨烯薄膜有着明显的优势。但是，由于受到石墨烯生长条件以及成核机制的限制，CVD 法制备的石墨烯薄膜本身为多晶结构，这导致石墨烯基电子器件的性能与理想值差距很大，石墨烯晶体的性能并没超过传统的单晶高迁移率的半导体材料（例如 III-V 族化合物半导体）。因此，石墨烯成为组成下一代电子器件的理想材料的目标并不是那么容易就能够实现的，其未来可能存在于其他地方，例如无源器件或对其能带隙变化不太敏感的元件。

本书涵盖了石墨烯的晶体结构和电子结构、石墨烯的性质及应用、石墨烯的制备和表征，以及石墨烯的氢气刻蚀研究等内容。全书分为 8 章：第 1 章介绍了石墨烯的发现以及石墨烯的研究背景；第 2 章介绍了石墨烯的晶体结构和电子结构，侧重点是石墨烯的电子结构及相关的

计算；第3章介绍了石墨烯的性质及应用，详细介绍了石墨烯在电子器件领域的应用；第4章介绍了石墨烯的制备、表征和转移技术，重点介绍了利用CVD法制备石墨烯的发展现状，包括利用CVD法在金属衬底、绝缘衬底上制备石墨烯，利用CVD法制备大尺寸的石墨烯晶畴等；第5章详细介绍了利用CVD法在单晶Mo膜衬底上制备高质量石墨烯薄膜的过程，重点研究了生长参数对石墨烯薄膜质量的影响；第6章详细介绍了利用CVD法在抛光Cu衬底上制备高质量石墨烯薄膜的过程，重点研究了Cu衬底的粗糙程度对石墨烯薄膜质量的影响；第7章介绍了CVD石墨烯晶畴表面褶皱的 $H_2$ 刻蚀现象，通过 $H_2$ 刻蚀，重点研究了石墨烯表面褶皱的密度和形态分布规律以及褶皱结构发生 $H_2$ 刻蚀的机理；第8章介绍了CVD石墨烯晶畴边缘的 $H_2$ 刻蚀现象，通过 $H_2$ 刻蚀，重点研究了降温过程对石墨烯晶畴边缘的影响以及不同刻蚀条件下石墨烯晶畴的形态变化。

本书在编写过程中参考了大量的著作和文献资料，在此，向工作在相关领域最前端的优秀科研人员致以诚挚的谢意，感谢你们对石墨烯的发展做出巨大的贡献。

随着石墨烯技术的不断发展，本书在编写过程中可能存在不足之处，同时，书中的研究方法和研究结论也有待更新和更正。由于作者知识面、水平以及掌握的资料有限，书中难免有不当之处，欢迎各位读者批评指正。

作 者

2019年4月

# 目 录

1 绪论 .....	1
参考文献 .....	3
2 石墨烯的晶体结构和电子结构 .....	6
2.1 石墨烯的晶体结构 .....	6
2.2 石墨烯的电子结构 .....	7
2.2.1 单层石墨烯的电子结构 .....	7
2.2.2 石墨烯中无质量的狄拉克费米子 .....	10
2.2.3 双层石墨烯的电子结构 .....	12
2.2.4 多层石墨烯的电子结构 .....	15
参考文献 .....	18
3 石墨烯的性质及应用 .....	19
3.1 石墨烯能带隙的打开 .....	19
3.2 石墨烯基微电子器件和纳米电子器件 .....	21
3.2.1 石墨烯电路中的晶体管数量 .....	22
3.2.2 数字逻辑门 .....	23
3.2.3 数字非易失性存储器 .....	24
3.3 高频电子器件 .....	27
3.3.1 模拟电压放大器 .....	28
3.3.2 石墨烯环振荡器 .....	29
3.4 基于分层材料的器件 .....	31
3.5 新型的垂直型/平面型晶体管和器件 .....	32
3.5.1 垂直隧道晶体管和垂直热电子晶体管 .....	32
3.5.2 2d 异质结构的面内传输 .....	33
3.6 电子发射 .....	35
3.7 石墨烯饱和吸收剂和相关设备 .....	36
3.8 石墨烯相关应用举例 .....	37

3.8.1	透明电极 .....	37
3.8.2	纳米电子器件 .....	38
3.8.3	储能应用 .....	39
3.8.4	传感器方面的应用 .....	39
3.8.5	复合材料方面的应用 .....	40
	参考文献 .....	40
<b>4</b>	<b>石墨烯的制备、表征及转移 .....</b>	<b>45</b>
4.1	干法剥离 .....	45
4.1.1	用于研究目的的机械剥离 .....	45
4.1.2	阳极键合 .....	47
4.1.3	激光烧蚀和光剥离 .....	48
4.2	液相剥离 .....	48
4.2.1	石墨的液相剥离 .....	49
4.2.2	氧化石墨的液相剥离 .....	53
4.2.3	插层石墨的液相剥离 .....	54
4.3	SiC 热蒸发法 .....	56
4.4	化学气相沉积 (CVD) .....	58
4.4.1	金属衬底上热 CVD 法制备石墨烯 .....	59
4.4.2	绝缘衬底上热 CVD 法制备石墨烯 .....	65
4.4.3	CVD 法制备大尺寸石墨烯晶畴 .....	67
4.5	其他制备方法 .....	69
4.5.1	过渡金属表面析出法 .....	69
4.5.2	碳纳米管解理法 .....	69
4.6	石墨烯的表征技术 .....	70
4.6.1	光学显微镜 .....	70
4.6.2	原子力显微镜 .....	71
4.6.3	扫描电子显微镜 .....	72
4.6.4	透射电子显微镜 .....	74
4.6.5	拉曼光谱 .....	76
4.7	石墨烯的转移技术 .....	78
	参考文献 .....	80
<b>5</b>	<b>CVD 法在单晶 Mo 膜衬底上制备高质量石墨烯薄膜 .....</b>	<b>86</b>
5.1	在 Mo 膜上生长石墨烯薄膜的研究背景 .....	86



5.2 CVD 法在单晶 Mo 膜上制备石墨烯薄膜	87
5.2.1 电子束蒸发制备单晶 Mo 膜及表征	87
5.2.2 单晶 Mo 膜上制备石墨烯的过程	88
5.3 生长参数对石墨烯薄膜质量的影响	90
5.3.1 $H_2$ 与 $CH_4$ 流量比对石墨烯薄膜性质的影响	90
5.3.2 生长时间对石墨烯薄膜性质的影响	91
5.3.3 降温速率对石墨烯薄膜性质的影响	92
5.3.4 Mo 膜厚度对石墨烯薄膜性质的影响	92
5.4 单晶 Mo 膜上生长石墨烯与 Mo 片上生长石墨烯比较	93
5.5 Mo 膜衬底的团聚现象	94
5.6 本章小结	94
参考文献	95
<b>6 CVD 法在抛光 Cu 衬底上制备高质量石墨烯薄膜</b>	<b>96</b>
6.1 Cu 衬底上制备石墨烯薄膜的研究背景	96
6.2 Cu 衬底的电化学机械抛光	96
6.2.1 Cu 衬底的机械抛光	96
6.2.2 Cu 衬底的电化学抛光	98
6.3 抛光与未抛光 Cu 衬底上生长的石墨烯比较	99
6.4 Cu 衬底晶界及表面划痕对生长石墨烯的影响	100
6.5 在抛光 Cu 衬底上生长大尺寸石墨烯晶畴	101
6.6 两步合成法生长高质量石墨烯薄膜	103
6.7 本章小结	104
参考文献	105
<b>7 CVD 法制备的石墨烯晶畴的 <math>H_2</math> 刻蚀现象研究</b>	<b>107</b>
7.1 $H_2$ 刻蚀石墨烯薄膜的研究背景	107
7.2 六角石墨烯晶畴的制备	107
7.3 刻蚀时间对石墨烯晶畴的影响	108
7.4 Cu 面晶向对石墨烯表面刻蚀条纹的影响	109
7.5 石墨烯表面褶皱与刻蚀条纹的关系	113
7.6 降温速率对刻蚀条纹的影响	117
7.7 石墨烯的 $H_2$ 刻蚀过程及机理分析	117
7.8 本章小结	119
参考文献	120

---

<b>8 CVD 石墨烯晶畴的边缘刻蚀现象研究</b> .....	122
8.1 研究背景 .....	122
8.2 实验过程 .....	122
8.3 石墨烯晶畴 H <sub>2</sub> 刻蚀的两种模式 .....	123
8.4 影响边缘刻蚀因素分析 .....	125
8.5 刻蚀温度和刻蚀时间对石墨烯晶畴 H <sub>2</sub> 刻蚀的影响 .....	126
8.6 石墨烯边缘刻蚀分析 .....	128
8.6.1 温度引起的边缘刻蚀 .....	128
8.6.2 边缘刻蚀的 AFM 分析 .....	129
8.7 石墨烯晶畴在降温和刻蚀过程中的形态变化 .....	130
参考文献 .....	132

# 1 绪 论

碳 (C) 是一种非金属元素, 位于元素周期表的第二周期第 IV A 族, 它有两种稳定的同位素, 即核自旋  $I=0$ , 核磁矩  $\mu_n=0$  的  $^{12}\text{C}$  (98.9% 的天然 C), 和核自旋  $I=1/2$ , 核磁矩  $\mu_n=0.7024\mu_N$  的  $^{13}\text{C}$  (1.1% 的天然 C), 其中  $\mu_N$  为核磁子。与其他大多数的化学元素一样, C 元素也起源于恒星的核合成。实际上, C 元素在宇宙的化学演化中起着至关重要的作用。

在自然界中, C 有多种存在形式, 拥有很多性质各异同素异形体, 如柔软滑腻的石墨、高硬度的金刚石、坚韧的碳纳米管<sup>[1]</sup>和耐压的富勒烯<sup>[2]</sup>。

早在 20 世纪 30 年代, 物理学家 R. E. Peierls 和 L. D. Landau 就提出严格的二维晶体材料在热力学上是不稳定的, 在常温常压下会迅速分解<sup>[3,4]</sup>。1966 年, N. D. Mermin 和 H. Wagner 提出的 Mermin-Wagner 理论也指出长的波长起伏也会使长程有序的二维晶体受到破坏<sup>[5]</sup>, 所以作为三维材料的组成部分<sup>[6]</sup>, 石墨烯一直作为理论模型来描述其他 C 基材料的特性, 如图 1-1 所示。关于它能否独立稳定存在, 科学界一直存在争论。许多科学家<sup>[7,8]</sup> 试图通过各种办法获得石墨烯, 结果都不太理想。直至 2004 年, 来自英国曼彻斯特大学的科学家 A. K. Geim 和 K. S. Novoselov 所领导的团队利用胶带法得到稳定的石墨烯, 并且在 Science 杂志上发表了第一篇关于石墨烯的论文<sup>[9]</sup>, 这个惊人的结果在科学界引起了巨大的轰动, 他们也因此获得了诺贝尔奖。

单层石墨烯虽然只有一个原子的厚度<sup>[10]</sup>, 但是其具有相当好的机械强度<sup>[11]</sup> (弹簧力常数为  $1 \sim 5\text{N/m}$ , 弹性系数大约是  $0.5\text{TPa}$ <sup>[12,13]</sup>); 石墨烯具有良好的导电性和导热性<sup>[14]</sup>, 其电子迁移率在室温下约为  $2 \times 10^5\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ <sup>[15~17]</sup>, 而电阻率只有约  $10^{-6}\Omega \cdot \text{cm}$ , 导热系数高达  $5\text{kW}/(\text{m} \cdot \text{K})$ <sup>[18]</sup>; 石墨烯的比表面积高达  $2630\text{m}^2/\text{g}$ <sup>[19]</sup>。单层石墨烯的晶体结构中, 导带与价带恰好相交于狄拉克 (Dirac) 点, 因此, 单层石墨烯被定义为半金属, 通过掺杂, 石墨烯可以形成 N 型<sup>[20]</sup>或者 P 型<sup>[21]</sup>的半导体。另外, 石墨烯具有特殊的透水隔气的性能, 绝大部分液体和气体都无法通过石墨烯薄膜逸出来, 唯有水蒸气能够透过去<sup>[22]</sup>。

石墨烯特殊的结构和优越的性能使其在制造透明导电薄膜<sup>[23]</sup>、纳米电子器

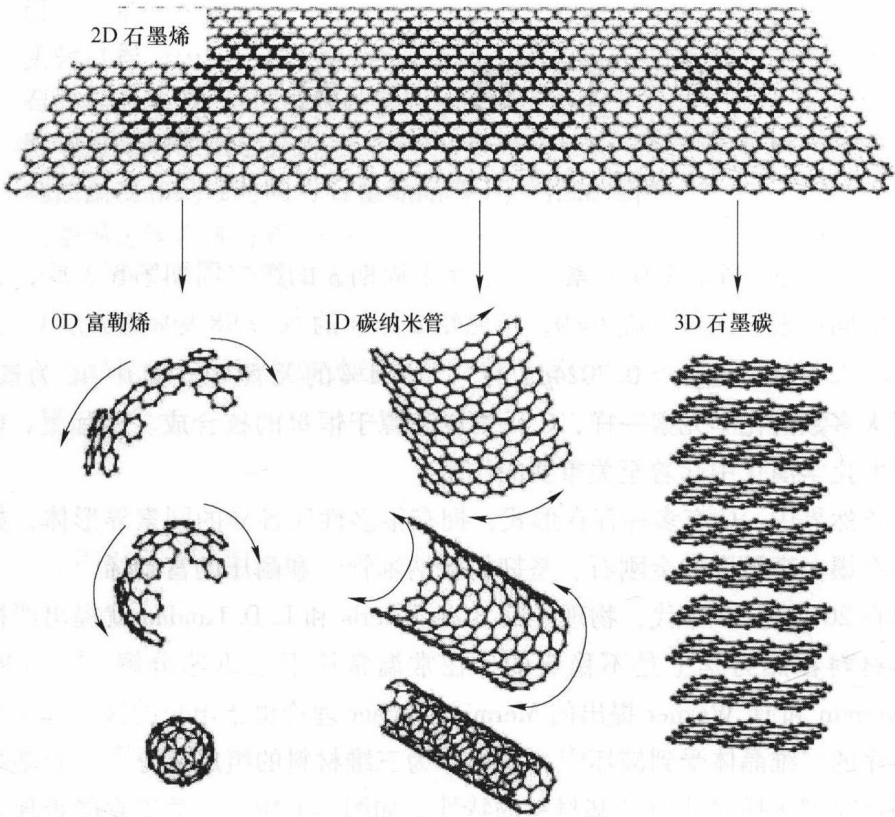


图 1-1 石墨烯和其他 C 材料的关系

件<sup>[24~26]</sup>、储能材料<sup>[27,28]</sup>以及生物传感器<sup>[29~31]</sup>等方面拥有广阔的发展前景。然而材料的制备是系统研究其性能和应用的前提和基础，为了使石墨烯能够尽早实现工业化生产并且成功应用，如何提高石墨烯的质量，减小材料本身缺陷对器件的影响成为研究人员的工作重点。

石墨是层状结构，层与层之间以微弱的范德华力结合，施加外力便可以从石墨上撕出更薄的石墨层片。2004 年，来自英国曼彻斯特大学的 A. K. Geim 和 K. S. Novoselov 团队依据这个原理利用胶带法将一小片石墨粘在胶带上，对折胶带再撕开胶带，将石墨片分为两层，如此反复进行数次，得到越来越薄的石墨碎片，最后留下一些只有一个原子层厚的石墨烯碎片，图 1-2 是他们所获得的剥离到二氧化硅（SiO<sub>2</sub>）衬底上的石墨烯薄膜的原子力显微镜（AFM）图像<sup>[32]</sup>。通过这种从三维石墨开始自上而下的剥离方法，避免了晶体稳定性的问题。

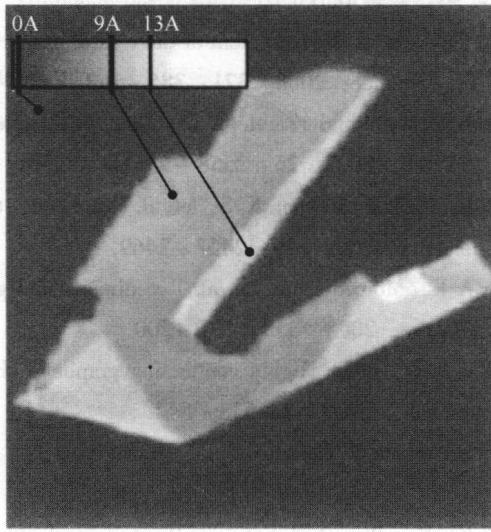


图 1-2 剥离到  $\text{SiO}_2$  衬底上的石墨烯晶体的 AFM 图像

## 参 考 文 献

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354: 56 ~ 58.
- [2] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, et al. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene [J]. Nature, 1985, 318: 162 ~ 163.
- [3] Peierls R E. Quelques proprietes typiques des corps solides [J]. Ann. I. H. Poincare, 1935, 5: 177 ~ 222.
- [4] Landau L D. Zur Theorie der Phasenumwandlungen II [J]. Phys. Z. Sowjetunion, 1937, 11: 26 ~ 35.
- [5] Mermin N D. Crystalline Order in Two Dimensions [J]. Phys. Rev., 1968, 176: 250 ~ 254.
- [6] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene [J]. Nat. Mater., 2007, 6: 183 ~ 191.
- [7] Lu X K, Yu M F, Huang H, et al. Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets [J]. Nanotechnol., 1999, 10: 269 ~ 272.
- [8] Zhang Y, Small J P, Pontius W V, et al. Fabrication and electric-field-dependent transport measurements of mesoscopic graphite devices [J]. Appl. Phys. Lett., 2005, 86: 073104 ~ 073103.
- [9] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. Science, 2004, 306: 666 ~ 669.
- [10] Silvano L, Rosanna L, Paolo L, et al. Transfer-free electrical insulation of epitaxial graphene from its metal substrate [J]. Nano Lett., 2012, 12: 4503 ~ 4507.

- [11] Wang Y, Yang R, Shi Z, et al. Super-elastic graphene ripples for flexible strain sensors [J]. ACS Nano, 2011, 5: 3645 ~ 3650.
- [12] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene [J]. Science, 2008, 321: 385 ~ 388.
- [13] Frank I W, Tanenbaum D M, VanderZande A M, et al. Mechanical properties of suspended graphene sheets [J]. JVSTB, 2007, 25: 2558 ~ 2561.
- [14] Rao C N R, Biswas K, Subrahmanyam K S, et al. Graphene, the new nanocarbon [J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19: 2457 ~ 2469.
- [15] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene [J]. Nature, 2005, 438: 197 ~ 200.
- [16] Li X, Zhang G Y, Bai X D, et al. Highly conducting graphene sheets and langmuir blodgett films [J]. Nat. Nanotechnol. , 2008, 3: 538 ~ 542.
- [17] Avouris P, Chen Z, Perebeinos V. Carbon-based electronics [J]. Nat. Nanotechnol. , 2007, 2: 605 ~ 613.
- [18] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene [J]. Nano Lett. , 2008, 8: 902 ~ 907.
- [19] Stoller M D, Park S, Zhu Y, et al. Graphene-based ultracapacitors [J]. Nano Lett. , 2008, 8: 3498 ~ 3502.
- [20] Wei D, Liu Y, Wang Y, et al. Synthesis of N-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties [J]. Nano Lett. , 2009, 9: 1752 ~ 1758.
- [21] Wu X, Pei Y, Zeng X C. B<sub>2</sub>C Graphene, nanotubes, and nanoribbons [J]. Nano Lett. , 2009, 9: 1577 ~ 1582.
- [22] Nair R R, Wu H A, Jayaram P N, et al. Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes [J]. Science, 2012, 335: 442 ~ 444.
- [23] Zhang Y B, Tan Y W, Stormer H L, et al. Experimental observation of the quantum hall effect and berry's phase in graphene [J]. Nature, 2005, 438: 201 ~ 204.
- [24] Bunch J S, Verbridge S S, Alden J S, et al. Impermeable atomic membranes from graphene sheets [J]. Nano Lett. , 2008, 8: 2458 ~ 2462.
- [25] Wu J, Agrawal M, Becerril H A, et al. Organic light-emitting diodes on solution processed graphene transparent electrodes [J]. ACS Nano, 2010, 4: 43 ~ 48.
- [26] Kang J, Kim H, Kim K S, et al. High-performance graphene-based transparent flexible heaters [J]. Nano Lett. , 2011, 11: 5154 ~ 5158.
- [27] Stoller M D, Park S, Zhu Y, et al. Graphene-based ultracapacitors [J]. Nano Lett. , 2008, 8: 3498 ~ 3502.
- [28] Jiang H, Chemical preparation of graphene-based nanomaterials and their applications in chemical and biological sensors [J]. Small, 2011, 7: 2413 ~ 2427.
- [29] Wu W, Liu Z H, Jauregui L A, et al. Wafer-scale synthesis of graphene by chemical vapor deposition and its application in hydrogen sensing [J]. Sens. Actuators B, 2010, 150: 296.
- [30] Ohno Y, Maehashi K, Yamashiro Y, et al. Electrolyte-gated graphene field-effect transistors

- for detecting pH and protein adsorption [J]. *Nano Lett.* , 2009, 9: 3318 ~ 3322.
- [31] Mohanty N, Berry V. Graphene-based single-bacterium resolution biodevice and DNA transistor: Interfacing graphene derivatives with nanoscale and microscale biocomponents [J]. *Nano Lett.* , 2008, 8: 4469 ~ 4476.
- [32] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, et al. Two-dimensional atomic crystals [J]. *PNAS*, 2005, 102: 10451 ~ 10453.

## 2 石墨烯的晶体结构和电子结构

### 2.1 石墨烯的晶体结构

石墨烯和石墨、金刚石、碳纳米管、富勒烯一样也是碳（C）的一种同素异形体。碳原子以六元环形式周期性排列形成蜂窝状的石墨烯晶格结构，如图 2-1a 所示<sup>[1]</sup>。石墨烯的碳原子之间的连接十分柔韧，在受到外力作用时，碳原子平面发生弯曲形变，使碳原子不必重新排列来适应外力，从而保证了自身结构的稳定性。

石墨烯中每个碳原子与其他三个近邻碳原子以共价键结合，C—C 键长约为 0.142nm，具有 120° 的键角，石墨烯的布拉格点阵呈三角形，具有点阵矢量：

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad (2-1)$$

蜂窝晶格中每个基本单元（原胞）包含两个原子。它们属于两个子晶格 A 和 B，子晶格 A 中的每个原子被子晶格 B 中的三个原子包围，反之亦然。晶格矢量为

$$\boldsymbol{\delta}_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}), \quad \boldsymbol{\delta}_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}), \quad \boldsymbol{\delta}_3 = a(-1, 0) \quad (2-2)$$

其倒格子也呈三角形，倒格矢量为

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}) \quad (2-3)$$

石墨烯的布里渊区如图 2-1b 所示，对称点  $K$ ， $K'$  和  $M$  的波向量为

$$\mathbf{K} = \left( \frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right), \quad \mathbf{K}' = \left( \frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right), \quad \mathbf{M} = \left( \frac{2\pi}{3a}, 0 \right) \quad (2-4)$$



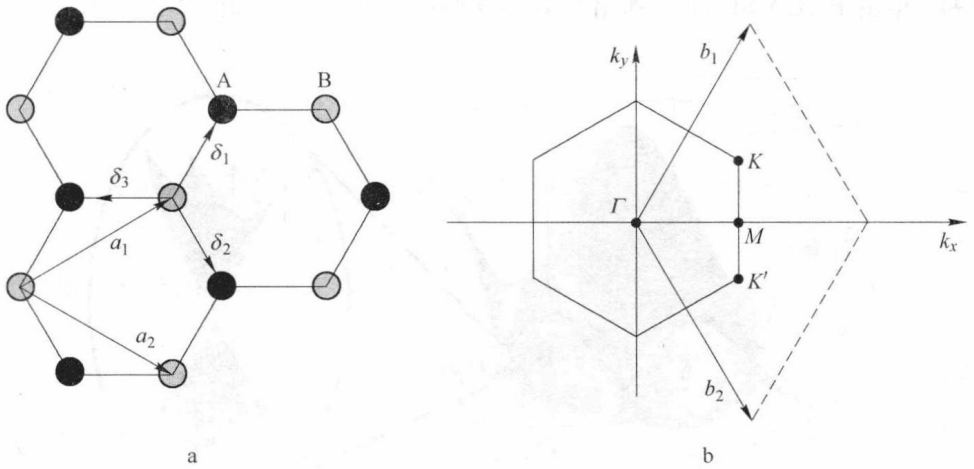


图 2-1 石墨烯的二维晶格结构示意图 (a) 和石墨烯布里渊区示意图 (b)

## 2.2 石墨烯的电子结构

### 2.2.1 单层石墨烯的电子结构

图 2-2 为石墨烯的能带结构示意图。 $sp^2$  杂化态 ( $\sigma$  态) 形成了具有巨大带隙的满带和空带, 而  $\pi$  态则形成了单个的能带, 在布里渊区的  $K$  点中具有锥形自交叉点。

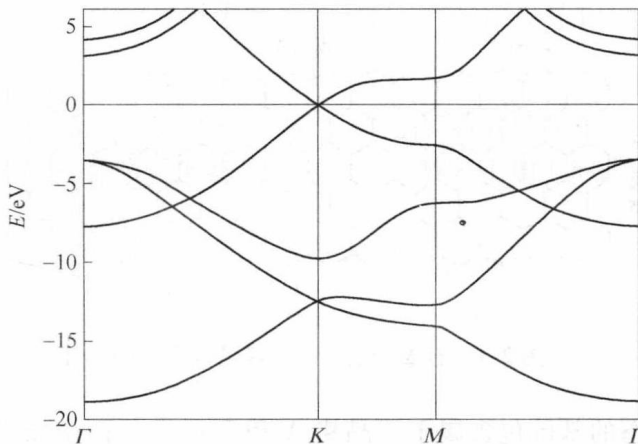


图 2-2 石墨烯的能带结构