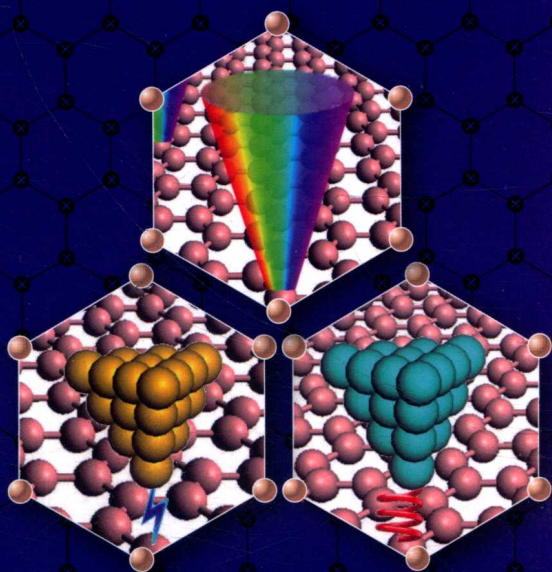


石墨烯技术
前沿丛书

石墨烯及相关二维材料 显微结构表征

孙立涛 徐涛 尹奎波 编著



化学工业出版社

石墨烯技术
前沿丛书

石墨烯及相关二维材料 显微结构表征

孙立涛 徐 涛 尹奎波 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

《石墨烯及相关二维材料显微结构表征》详细介绍了电子衍射、高分辨透射电子显微术、扫描透射电子显微术、能谱分析、原位透射电子显微术、扫描电子显微术、低能电子显微术、扫描探针显微术在石墨烯、氮化硼、过渡金属硫族化合物等二维材料显微结构表征方面的应用，既可作为掌握电子显微分析技术的自学用书，也可作为石墨烯等二维材料原子结构研究的前沿读本。

本书可作为材料、物理、化学、微电子等专业科研人员的参考书，也可供高等院校高年级本科生、研究生及科研人员参考和阅读。

图书在版编目 (CIP) 数据

石墨烯及相关二维材料显微结构表征/孙立涛, 徐涛, 尹奎波编著. —北京: 化学工业出版社, 2018. 12
(石墨烯技术前沿丛书)
ISBN 978-7-122-33267-7

I. ①石… II. ①孙… ②徐… ③尹… III. ①石墨-
纳米材料-显微结构-研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 252517 号

责任编辑: 陶艳玲

责任校对: 宋 玮

装帧设计: 刘丽华

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 三河市延风印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 16 $\frac{3}{4}$ 字数 332 千字 2019 年 4 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 88.00 元

版权所有 违者必究

石墨烯是由一层碳原子紧密排列构成的蜂窝状二维晶体结构，其具有优异且独特的力、电、光、热、磁等物理和化学性能，在信息电子、能源环保、航空航天、化学化工、生物医药等领域具有极其广阔的应用前景。石墨烯研究的广泛开展也促进了人们对其他二维材料如六方氮化硼、过渡金属氧化物、过渡金属硫族化合物、过渡金属碳化物等的进一步探索。这些材料所表现出的优异性能激发了高等院校、科研院所和企业的广泛关注，掀起了二维材料研究和应用开发的浪潮。

显微学和微分析是践行“眼见为实”、探索微观世界的重要方法，是材料科学不可或缺的组成部分。20世纪50年代以来逐渐普及的透射电子显微镜、扫描电子显微镜使材料结构成像技术取得突破性进展；球差校正技术的发展进一步提升了透射电镜的空间分辨率，使其可在低工作电压下实现单个原子的成像；近些年来，原位技术的发展使透射电镜如虎添翼，可在原子尺度下直接开展材料的结构与其各种物性的相关性研究。

透射电子显微图像是三维结构在二维平面的投影，复杂的空间结构信息在投影面内的叠加使透射电子显微镜图像复杂化，这极大地增加了解析空间结构的难度。相对而言，二维材料的成像过程受此影响较小，单层二维晶体材料的电子显微图像能较直观地反映原子的空间排列情况。

透射电镜成为研究二维晶体材料结构特性的重要工具，极大地促进了二维晶体材料的蓬勃发展。

受此形势的鼓舞和推动，东南大学孙立涛教授组织编著了《石墨烯及相关二维材料显微结构表征》，旨在介绍各种显微技术在二维材料研究中的应用和进展。本书作者长期从事石墨烯等二维材料的基础前沿与相关应用研究，依托透射电镜在二维材料的结构解析、原子操纵以及结构构筑等方面取得一系列优秀成果，受到国内外同行的关注和肯定。在此基础上，他们经过认真归纳、思考，并最终编著成二维材料显微结构表征领域的入门读物。相信广大读者会从本书中获得知识、得到启发，也希望本书的出版对二维材料研究、显微学发展有所助益。

张泽

中国科学院院士，亚太电子显微学会理事长
中国分析测试协会理事长，中国电子显微镜学会理事长
2019年2月于浙江大学，杭州

2004年，英国曼彻斯特大学的安德烈·盖姆和康斯坦丁·诺沃肖洛夫通过撕胶带法成功地从高定向热解石墨中剥离出单层、少层石墨烯，并通过实验发现少层石墨烯在室温下具有非常高的载流子浓度 (10^{13}cm^{-2}) 和电子迁移率 ($10^4 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)。石墨烯的横空出世打破了严格二维晶体材料不能独立稳定存在的论断，其表现出的优良电学性质引起了广泛关注，石墨烯研究热潮随之兴起。盖姆和诺沃肖洛夫也因在二维材料石墨烯方面的开拓性实验而被授予2010年的诺贝尔物理学奖。石墨烯研究的广泛开展也促进了人们对其他二维晶体材料的探索与研究。六方氮化硼、过渡金属硫族化合物、过渡金属碳化物和碳氮化物、黑磷烯等二维晶体相继被成功制备出来，这极大地拓宽了二维晶体的研究范围。这些二维晶体表现出的优异特性及其潜在应用吸引了越来越多的科技工作者投入到二维晶体的研究事业中，开启了二维晶体材料研究的新时代。

理论和实验研究均表明石墨烯具有优异的物理性能。石墨烯是目前已知的力学强度最高的材料之一，其断裂强度约为钢的100倍；石墨烯室温载流子迁移率比单晶硅高两个数量级且受温度和掺杂效应影响小，表现出亚微米尺度的弹道输运特性，有望构筑室温弹道场效应晶体管；单层石墨烯的热导率约为 $5000 \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，高于金刚石、碳纳米管，是室温下铜热导率的10倍；单层石墨烯对可见

光的吸收率仅为 2.3%，具有高透光度。石墨烯的优异性能不仅激发了研究热情，还掀起了应用开发和产业化的热潮。值得注意的是，石墨烯材料的特性严重依赖于层数、片层之间的堆垛方式以及片层内的原子排列状况。为了建立二维材料结构与性能的对立关系，以便更好地理解二维晶体优异的理化性质，实现批量和高质量的制备并发展其应用，二维晶体显微结构的精准表征显得尤为重要。

显微技术为石墨烯及二维晶体的蓬勃发展，尤其在建立材料晶体结构与性能关系方面做出了重要贡献。光学显微镜、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、扫描探针显微镜的成功介入快速提升了人们对二维晶体材料结构与物性关系的理解。特别值得注意的是，球差校正技术的成熟推动了电子显微镜在石墨烯原子结构表征方面的应用，使球差校正电子显微镜成为继扫描隧道显微镜之后又一种能够实现石墨烯原子级结构表征的重要工具。此外，球差校正电子显微镜结合电子能量损失谱分析可以实现单个原子的化学性质探测，为二维晶体材料结构与物性关系的建立提供了技术手段。

受显微技术发展的鼓舞和推动，我们编著了本书，旨在介绍各种显微技术的原理及其在二维晶体研究中的应用。本书共分为 7 章。第 1 章介绍了二维材料的基础知识（包括发现历史、结构和性能）第 2~第 6 章分别介绍了电子衍射、高分辨透射电子显微术、高分辨扫描透射电子显微术、能谱分析和原位透射电子显微术在二维晶体结构特性研究方面的进展。第 7 章介绍了透射电子显微术之外的表征技术，包括光学显微术、扫描电子显微术、低能电子显微术、扫描探针电子显微术。

本书编写过程中，南方科技大学林君浩教授等为本书的编写提供了宝贵的意见，在此向他们表示衷心的感谢。东南大学纳皮米中心的研究生沈昱婷、余开浩、王文、张辉、张弘韬、熊雨薇、辛磊、文一峰在资料收集、核对及图文工作中投入了大量的劳动，在此一并致以谢意。

由于编著者水平有限，加之时间仓促，书中难免有不当之处，恳请专家和读者批评指正。

编著者
2018 年 7 月

第 1 章 绪论 / 1

| | |
|----------------------------|----|
| 1.1 石墨烯及其他二维晶体的结构与性能 | 3 |
| 1.1.1 石墨烯 | 3 |
| 1.1.2 氮化硼 | 7 |
| 1.1.3 过渡金属硫族化合物 | 8 |
| 1.1.4 其他二维晶体 | 9 |
| 1.2 本书内容的安排 | 10 |
| 参考文献 | 10 |

第 2 章 电子衍射及衍衬像分析 / 14

| | |
|--|----|
| 2.1 电子衍射及衍衬象基础 | 14 |
| 2.2 电子衍射及衍衬像分析在石墨烯研究方面的 应用 | 17 |
| 2.2.1 层数测定 | 17 |
| 2.2.2 表面形貌分析 | 21 |
| 2.2.3 晶粒分析 | 23 |
| 2.2.4 堆垛顺序的判定和旋转堆垛层错分析 | 25 |
| 2.3 电子衍射及衍衬像分析在其他二维晶体研究 方面的应用 | 29 |
| 2.3.1 氮化硼 | 29 |
| 2.3.2 过渡金属硫族化合物 | 31 |
| 2.3.3 范德瓦尔斯异质结构 | 34 |

| | |
|------------|----|
| 参考文献 | 35 |
|------------|----|

第 3 章 高分辨透射电子显微术 / 39

| | |
|---------------------------------------|----|
| 3.1 高分辨电子显微像的形成..... | 40 |
| 3.1.1 试样对入射电子的散射 | 41 |
| 3.1.2 电子波的传播和衍射 | 42 |
| 3.1.3 高分辨像形成过程中的衬度传递函数..... | 44 |
| 3.1.4 球差校正电子显微镜 | 50 |
| 3.2 高分辨电子显微像的计算机模拟..... | 52 |
| 3.2.1 Cowley-Moodie 多层法 | 52 |
| 3.2.2 高分辨显微像的计算机模拟 | 53 |
| 3.3 高分辨透射电子显微术在石墨烯结构表征方面 的应用..... | 55 |
| 3.3.1 石墨烯层数表征 | 57 |
| 3.3.2 石墨烯缺陷结构表征 | 60 |
| 3.3.3 石墨烯边缘结构表征 | 74 |
| 3.4 高分辨 TEM 在其他二维材料结构表征方面 的应用..... | 76 |
| 3.4.1 氮化硼 | 76 |
| 3.4.2 过渡金属硫族化合物 | 81 |
| 3.4.3 其他二维材料 | 83 |
| 参考文献 | 85 |

第 4 章 高分辨扫描透射电子显微技术 / 92

| | |
|---|-----|
| 4.1 高分辨扫描透射显微像的形成 | 93 |
| 4.1.1 电子束斑的形成及影响因素 | 94 |
| 4.1.2 电子通道效应 | 96 |
| 4.1.3 非相干高分辨扫描透射像形成过程中的 传递函数 | 97 |
| 4.1.4 球差校正扫描透射显微镜 | 99 |
| 4.1.5 高分辨扫描透射像的计算机模拟 | 101 |
| 4.2 高分辨 STEM 在过渡金属硫族化合物结构表征中 的应用 | 101 |
| 4.2.1 过渡金属硫族化合物中的点缺陷表征 | 103 |
| 4.2.2 过渡金属硫族化合物中的一维缺陷的表征 | 109 |

| | |
|---------------------------------|-----|
| 4.2.3 过渡金属硫族化合物的层数与堆垛表征 | 114 |
| 4.3 STEM在石墨烯和h-BN结构表征中的应用 | 116 |
| 4.3.1 石墨烯的结构表征 | 116 |
| 4.3.2 h-BN的结构表征 | 121 |
| 参考文献 | 124 |

第5章 能谱分析 / 130

| | |
|-----------------------------------|-----|
| 5.1 X射线能谱分析 | 130 |
| 5.1.1 X射线能谱仪 | 131 |
| 5.1.2 X射线能谱分析 | 132 |
| 5.2 电子能量损失谱分析 | 135 |
| 5.2.1 电子能量损失谱仪 | 136 |
| 5.2.2 电子能量损失谱 | 137 |
| 5.2.3 电子过滤像 | 141 |
| 5.2.4 电子能量损失谱在石墨烯研究方面的应用 | 141 |
| 5.2.5 电子能量损失谱在其他二维材料研究方面的应用 | 148 |
| 参考文献 | 149 |

第6章 原位透射电子显微术 / 152

| | |
|--------------------------------|-----|
| 6.1 二维材料在辐照作用下的演变 | 153 |
| 6.1.1 石墨烯在辐照作用下的演变 | 153 |
| 6.1.2 氮化硼在辐照作用下的演变 | 162 |
| 6.1.3 过渡金属硫族化合物在辐照作用下的演变 | 165 |
| 6.1.4 其他二维材料在辐照作用下的演变 | 168 |
| 6.2 二维材料在热场作用下的演变 | 170 |
| 6.2.1 石墨烯在热场作用下的演变 | 171 |
| 6.2.2 过渡金属硫族化合物在热场作用下的演变 | 174 |
| 6.2.3 其他二维材料在热场作用下的演变 | 177 |
| 6.3 二维材料在电场作用下的演变 | 179 |
| 6.3.1 石墨烯在电场作用下的演变 | 179 |
| 6.3.2 过渡金属硫族化合物在电场作用下的演变 | 186 |
| 6.3.3 其他二维材料在电场作用下的演变 | 188 |
| 6.4 二维材料在力场作用下的演变 | 191 |
| 6.4.1 石墨烯在力场作用下的演变 | 192 |

| | |
|--------------------------------|-----|
| 6.4.2 过渡金属硫族化合物在力场作用下的演变 | 193 |
| 参考文献 | 196 |

第7章 其他显微分析方法 / 203

| | |
|------------------------|-----|
| 7.1 光学显微分析 | 203 |
| 7.2 扫描电子显微分析 | 212 |
| 7.2.1 扫描电子显微术 | 212 |
| 7.2.2 电子背散射衍射分析 | 219 |
| 7.2.3 原位扫描电子显微术 | 220 |
| 7.3 低能电子显微分析 | 222 |
| 7.3.1 低能电子显微术 | 223 |
| 7.3.2 低能电子衍射 | 229 |
| 7.3.3 光电子显微术 | 231 |
| 7.4 扫描探针显微分析 | 234 |
| 7.4.1 扫描隧道显微术 | 235 |
| 7.4.2 弹道电子发射显微分析 | 240 |
| 7.4.3 原子力显微术 | 242 |
| 参考文献 | 250 |

绪论

理论研究表明二维晶体因热力学不稳定而不能独立稳定存在^[1,2]，薄膜生长实验也证实了这一结论^[3,4]。当厚度减小至几个原子层厚时，薄膜会变得不稳定而发生分离或分解。2004年，英国曼彻斯特大学（Manchester University）的安德烈·盖姆（Andre Geim）和康斯坦丁·诺沃肖洛夫（Konstantin Novoselov）通过微机械剥离高定向热解石墨（Highly Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG）成功制备出单层、少层石墨烯^[5]，并通过测量发现少层石墨烯在室温下具有非常高的载流子浓度（ 10^{13} cm^{-2} ）和电子迁移率（ $10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ）。石墨烯的横空出世打破了严格二维晶体不能独立稳定存在的论断，其表现出的优良电学性质引起了广泛关注，掀起了石墨烯研究的热潮。盖姆和诺沃肖洛夫也因在二维材料石墨烯方面的开拓性实验（for ground breaking experiments regarding the two-dimensional material graphene）而被授予2010年的诺贝尔物理学奖。

事实上，“石墨烯”并不是新概念，也不是新事物。严格来说，石墨烯仅指单个原子层厚的石墨。早在1947年，加拿大理论物理学家菲利普·华莱士（Philip Russell Wallace, 1915~2006）在研究石墨的能带结构时认为石墨片层之间的作用可忽略且电子传输仅发生在片层内，基于该假设，华莱士率先获得了石墨烯的电子结构并预言了石墨烯的线性频散关系^[6]。20世纪80年代中后期，“石墨烯”这一术语才被提出并定义为碳原子单层（The term graphene should be used for such a single carbon layer）^[7]。在此之前，虽然石墨特性的相关计算及推导常以石墨烯这个基本单元作为研究对象，但并未提出“石墨烯”这一术语，而用单层石墨片指代^[8,9]。石墨烯作为一种理论计算的理想模型而被提出，同时被普遍认为不可能实

际存在于自然条件中。尽管如此，实验物理学家及材料学家并未停止对石墨烯的探索。

1962年，德国化学家汉斯-彼得·玻姆（Hanns-Peter Boehm）等人在研究还原氧化石墨时，利用电子显微镜观察到了仅几个碳原子层厚的薄膜^[10]。1976年，大岛忠平（Chunhei Oshima）等人在六硼化镧（100）面外延生长了碳薄膜，并通过分析俄歇信号估计薄膜厚度仅为1~2个碳原子层^[11]。1999年，美国科学家罗德尼·鲁夫（Rodney S. Rouff）等人通过操控探针剪切剥离HOPG得到了多层石墨烯，并深信采用这种方法能够得到单层石墨烯^[12]。2004年，盖姆和诺沃肖洛夫利用胶带反复剥离HOPG，并在石墨碎片中成功找到了石墨烯，利用这种方法，任何层状结构的晶体都可能被剥离得到单层结构^[13]。胶带机械剥离法简单、廉价，迅速被世界各地的研究组采用，极大地推动了石墨烯及其他二维晶体物性的研究。同年，美国乔治亚理工学院（Georgia Institute of Technology）的沃尔特·德希尔（Walt de Heer）等人利用碳化硅（SiC）热解在其表面外延生长了石墨烯，并完成了单层石墨烯电学性质的测定，开启了大规模制备石墨烯纳米电子器件的征程^[14]。2005年，美国哥伦比亚大学（Columbia University）的菲利普·金（Philip Kim）等人用机械剥离法获得了单层石墨烯，并观测到了石墨烯的量子霍尔效应（quantum Hall effect）和贝利相位（Berry phase），证实了单层石墨烯具有同理论相符的电子特性^[15]。不可否认，德希尔课题组和菲利普·金课题组在发现石墨烯独特的电子学特性方面均做出了卓越贡献。

尽管经历了数十年的探索和研究，石墨烯直到2004年后才声名鹊起，一个重要原因是缺乏对单层石墨烯晶体结构及性能的直接表征手段。显微技术为石墨烯及二维晶体的蓬勃发展做出了不可磨灭的贡献。光学显微镜、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、扫描探针显微镜的成功介入快速提升了人们对二维晶体材料结构与物性的理解。2007年，詹尼克·迈耶（Jannik C. Meyer）借助透射电子显微镜分析了石墨烯的表面形貌，发现石墨烯片层上存在大量波纹结构，波纹振幅约为1nm，波纹横向尺寸为5~20nm^[16]。石墨烯可以通过调整其内部碳-碳键长来适应波纹起伏，因此这种纳米量级的微观粗糙度可能是石墨烯及二维晶体材料具有较好稳定性的根本原因。特别值得注意的是，球差校正技术的成熟推动了电子显微镜在石墨烯原子结构表征方面的应用^[17]，使球差校正透射电子显微镜成为继扫描隧道显微镜之后又一种能够实现石墨烯原子结构表征的重要工具。此外，球差校正电子显微镜结合电子能量损失谱分析可以实现单个原子的化学性质探测^[18]，为二维晶体材料结构与物性关系的建立提供了技术手段。

石墨烯的研究热潮也促进了对其他二维晶体的探索。六方氮化硼（h-BN，简称为氮化硼或BN）^[13]、过渡金属硫族化合物（transition metal dichalcogenide，简称TMDC）^[13]、过渡金属碳化物和碳氮化物（transition metal carbide and carbonitride，简称MXene）^[19]、石墨烷（graphane）^[20]、氟化石墨烯（fluorogra-

phene)^[21]、硅烯 (silicene)^[22]、锗烯 (germanene)^[23]、黑磷烯 (phosphorene)^[24] 等二维晶体相继被成功制备出来, 这极大地拓宽了二维晶体的研究范围。这些二维晶体表现出的优异特性及应用前景吸引了越来越多的科技工作者投入到二维晶体的研究事业中, 开启了二维晶体研究的新时代。

本书旨在介绍石墨烯及其他二维晶体显微结构表征方面的技术方法和进展。为便于大家的理解, 在此之前, 本章将简单介绍石墨烯及其他二维晶体的结构、性质等相关背景。

1.1 石墨烯及其他二维晶体的结构与性能

1.1.1 石墨烯

如前所述, 石墨烯就是单原子层石墨片, 可视为一个无限大的芳香族分子, 是碳原子紧密排列而成的蜂窝状晶体结构, 是石墨、碳纳米管、富勒烯等碳材料的基本构成单元。单层石墨烯 (single-layer graphene, 简称 SLG) 可以通过范德瓦尔斯作用堆垛形成双层石墨烯 (bilayer graphene, 简称 BLG)、少层石墨烯 (few-layer graphene, 简称 FLG, 3~10 层)。由于石墨烯的电子结构随着层数的增加发生明显变化, 当层数超过 10 以后出现三维特征^[25], 因此, 广义上将 10 层作为区分石墨和石墨烯的临界厚度。

在石墨烯片层内, 每个碳原子与最近邻的三个碳原子分别通过 sp^2 杂化形成等效的 σ 键 ($615\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 键长约为 0.142nm , 相邻 σ 键夹角为 120° , 如图 1.1 (a) 所示。 σ 键赋予了石墨烯优良的力学性能。2008 年, 哥伦比亚大学的詹姆斯·霍恩 (James Hone) 等人通过纳米压痕实验对单层石墨烯的力学性质进行了系统全面的研究, 发现石墨烯是目前已知的力学强度最高的材料, 且拥有普通材料难以企及的韧性^[26]。他们得到的断裂应变约为 0.25; 断裂强度约为 $42\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$, 为钢的 100 倍。假设石墨烯的有效厚度为 0.335nm , 对应的杨氏模量为 $(1.0 \pm 0.1)\text{TPa}$, 本征强度为 $(130 \pm 10)\text{GPa}$ 。

在石墨烯中, 每个碳原子还拥有一个未成对电子, 在垂直于平面方向上形成离域 π 键。 π 电子能够在面内高速自由移动, 赋予了石墨烯优异的电学特性。理论计算表明石墨烯是一种典型的零带隙半金属材料^[27], 如图 1.1 (b) 所示, 导带和价带相交于第一布里渊区的六个顶点 (狄拉克点), 且在狄拉克点附近载流子的色散关系是线性的, 因此石墨烯中的载流子可视为零质量的狄拉克-费米子 (massless Dirac-Fermion)。在狄拉克点附近, 载流子的运动速度高达 $10^6\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, 为光速的 $1/300$, 远远超过了电子在一般导体中的运动速度, 呈现出相对论的特性, 需要用 $(2+1)$ 维狄拉克方程进行描述。悬空石墨烯的载流子浓度可达 10^{13}cm^{-2} , 迁移率

可达 $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [28]，比硅中电子迁移率（约 $1400 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ）高两个数量级且受温度和掺杂效应影响较小，表现出亚微米尺度的弹道输运特性，有望构筑室温弹道场效应管。此外，由于电子波在石墨烯中的传输被限制在一个原子层厚度的范围内，电子波极易在高磁场作用下形成朗道能级，进而出现量子霍尔效应 [15,29]。由于独特的能带结构，石墨烯中的电子还表现出许多新奇的物理现象，如分数量子霍尔效应 [30]、克莱因隧穿（Klein tunneling）效应 [31]、颤振（Zitterbewegung）效应 [32] 等。

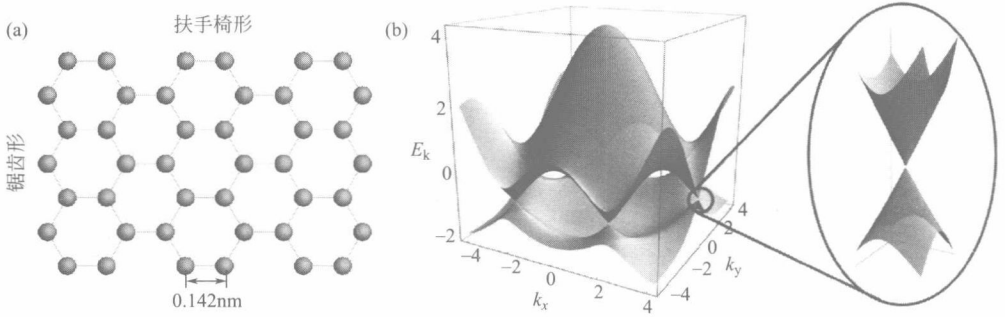


图 1.1 石墨烯的晶体结构示意图 (a) 与石墨烯的能带结构图 (b) [27]

石墨烯还具有优异的热学和光学性能。2008 年，加州大学河滨分校（University of California, Riverside）的亚历山大·巴兰丁（Alexander Balandin）等采用拉曼技术测得机械剥离的 SLG 在室温下的热导率约为 $5 \times 10^3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [33]，高于金刚石（ $1000 \sim 2200 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ）和单壁碳纳米管（ $3000 \sim 3500 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ）等材料，是室温下铜热导率（约 $400 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ）的 10 倍。鲁夫等人同样采用拉曼技术测得到化学气相沉积（chemical vapor deposition, CVD）法生长的 SLG 在室温下的热导率约为 $2.5 \times 10^3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，在 500K 下的热导率为 $1.4 \times 10^3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [34]。需要注意的是，石墨烯的热导率随层数增加而明显降低，巴兰丁等人研究发现在室温下当层数从 2 层增至 4 层时，悬空石墨烯的热导率从 $2800 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 下降为 $1300 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [35]。热导率随层数的变化主要源于低能声子的耦合以及声子散射的变化。

石墨烯薄膜仅由单层到数层碳原子组成，具有优异的透光性能。理想 SLG 对可见光的吸收率仅为 $2.3\% \pm 0.1\%$ [36]。如图 1.2 所示，从基底到 SLG、BLG 的透光率依次相差 2.3%，和理论计算的结果一致，因此在一定厚度范围内可以根据石墨烯薄膜的透光率来估算其层数。此外，特定衬底上的石墨烯在光学显微镜下因层数不同而显示出不同的颜色和对比度 [37]，这为石墨烯层数的判定提供了一种便捷

的方法。同样，石墨烯在近红外和中红外波段内也具有高透明性，这使其在透明导电材料领域拥有广阔的应用前景。

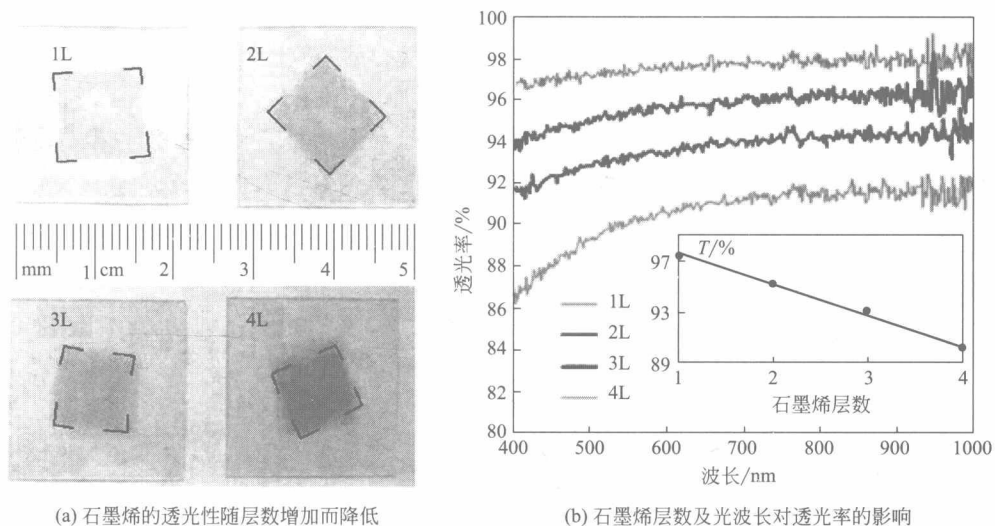


图 1.2 石墨烯的透光性^[36]

需要指出的是，石墨烯的性质不仅依赖于层数，还依赖于片层之间的堆垛方式^[38]。如图 1.3 所示，石墨烯片层有三种不同堆垛方式：AA 堆垛、AB 堆垛（Bernal 堆垛）和 ABC 堆垛^[39]。在石墨和 FLG 中最常见的是 AB 堆垛；SLG 和 BLG 的折叠边缘通常呈现 AA 堆垛^[40]；在以 Si 终止的 SiC (0001) 面外延生长的

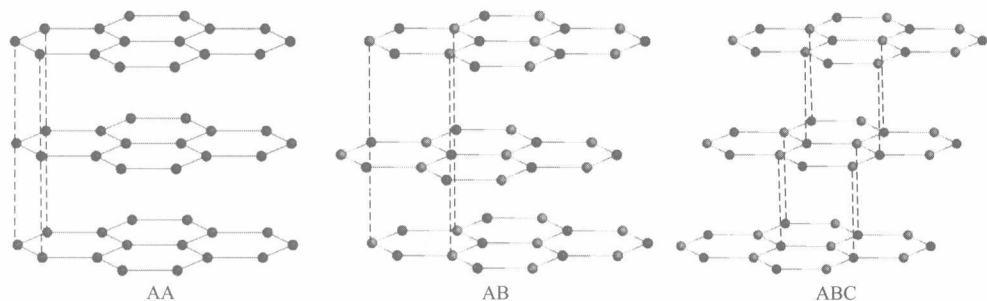


图 1.3 石墨烯片层的三种堆垛方式

在 AA 堆垛中，第二层碳原子位于第一层的正上方；在 AB 堆垛中，第二层相对与第一层平移，第三层在第一层正上方；在 ABC 堆垛中，第三层相对于第一层和第二层平移，第四层在第一层正上方

FLG 存在 ABC 堆垛^[41]，CVD 生长的 FLG 也可能呈现 ABC 堆垛^[42]。此外，在以 C 终止的 SiC (0001) 面外延生长的 FLG 中存在高密度的无序旋转堆垛，此时，虽然相邻的石墨烯片层是平行的，但它们之间存在旋转堆垛层错，并没有表现出择优的堆垛顺序。片层之间的相对旋转导致摩尔条纹 (moiré patterns) 的产生，这可以在电子显微像中较轻易地观察到^[43]。值得注意的是，旋转堆垛层错的引入导致 BLG 和 FLG 中均可能表现出和 SLG 相似的电学性质^[44]。

值得注意的是，尽管石墨烯表现出优异的本征特性，但是由于缺陷的存在以及基底的影响，实验中测量得到的性能参数同理论计算值有较大的差距。图 1.4 给出了石墨烯中的常见缺陷结构。

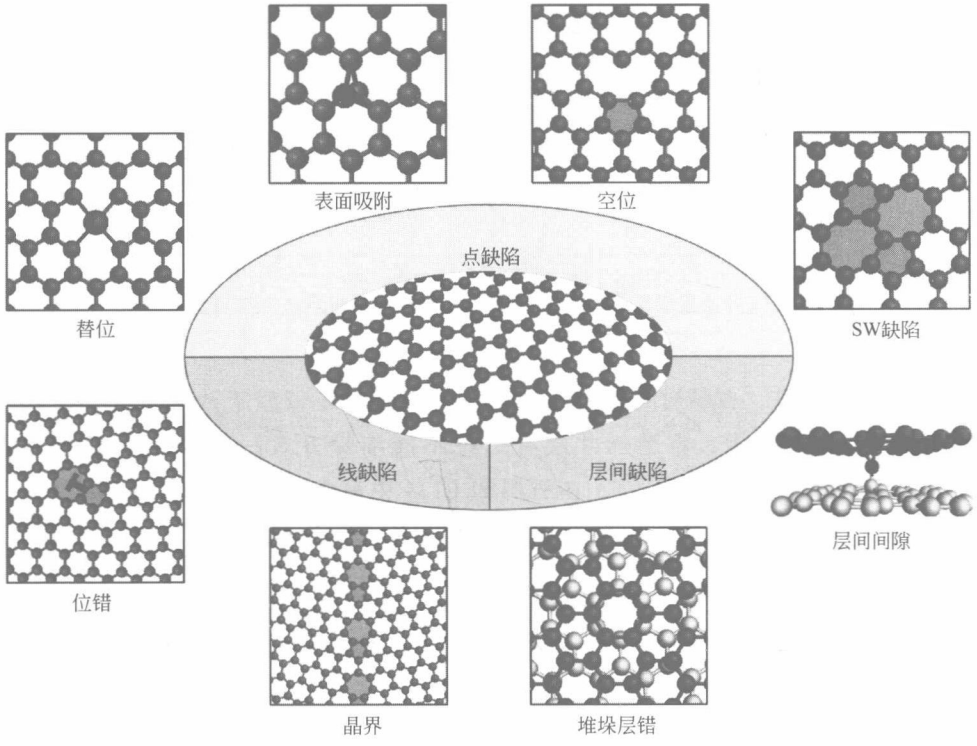


图 1.4 石墨烯中的缺陷结构

此外，通过物理或化学方法能人为地引入缺陷，继而实现对石墨烯特性的调控，并可获得各种基于石墨烯的衍生物。氧化石墨烯 (GO)、石墨烷、氟化石墨烯是常见的几种石墨烯衍生物。GO 是在石墨烯上修饰含氧官能团而形成的衍生物，根据制备方法的不同，GO 上官能化情况是随机的，组分也不尽相同，因此 GO 的原子结构仍存在一定的争议。如图 1.5 所示，GO 中最常见的官能团为羟基和环氧