

石墨烯：打开二维材料之门

——评 2010 年诺贝尔物理学奖

范桂锋 朱宏伟

维度是指能够完整描述一个对象所必需的独立参数的个数。例如，我们所处的空间是三维的，因为描述这个空间需要“上下、前后、左右”三个独立方向。维度的概念被广泛应用于数学、物理学和哲学等诸多领域中。在材料研究领域，人们希望得到维度意义完整的材料体系。长期以来，对于碳材料家族，只有金刚石和石墨这两种三维结构为人类所知。1985 年，美国和英国的三位科学家哈里·克罗托（Harry Kroto）、理查德·斯莫利（Richard Smalley）和罗伯特·科尔（Robert Curl）率先发现了 C_{60} 。 C_{60} 是由 60 个碳原子组成 20 个六边形和 12 个五边形构成的足球状碳单质，属于零维结构碳材料。 C_{60} 其实是众多球状和椭球状碳分子大家族中的一员，我们现在称这个大家族为“富勒烯”。富勒烯的发现第一次从维度概念上丰富了碳材料。1991 年，日本科学家饭岛澄男（Sumio Iijima）试图使用石墨电弧放电法来制备富勒烯，当他在高分辨透射电子显微镜观察产物时意外地发现了一种管状的碳单质——碳纳米管。碳纳米管的出现再一次将碳材料的维度扩展到一维空间。当零维、一维和三维的碳材料被成功合成后，揭示已知维度碳单质的性能和应用并探寻碳的二维晶体结构，成为材料科学领域的两个热点。

二维晶体是指以一个平面结构的形式存在的晶体，可以理解为将三维晶体减薄至一个可以忽略的极限厚度，例如一个原子层厚。早在 70 多年前，寻找二维晶体结构的工作就已开始，但对其实际存在的可能性，科学界一直存在着争论。传统理论认为，准二维晶体结构因为本身的热力学不稳定性，在通常条件下会迅速分解，因此自然界中根本不可能找到稳定存在的二维晶体材料。直到 2004 年，英国的两位科学家：安德烈·盖姆（Andre Geim）和康斯坦丁·诺沃肖洛夫（Konstantin Novoselov）首次从高定向热解石墨上成功分离出单层石墨片——石墨烯（graphene，图 1），打破了理论预言，不但用事实证明证明了二维材料可在常温常压下稳定存在，并且

完善了碳材料的维度结构体系，打开了二维材料之门，使人们得以在二维尺度空间研究材料的特殊性能。由于在石墨烯的发现、开创性实验及对后续研究中所发挥重大引领作用，盖姆和诺沃肖洛夫在 2010 年荣获诺贝尔物理学奖。

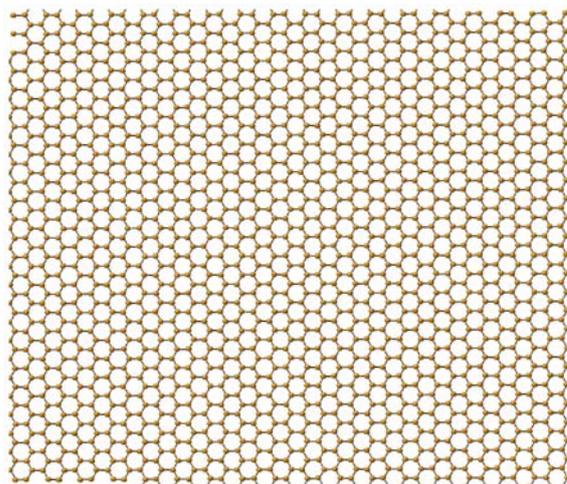


图 1 石墨烯

用胶带“撕出”诺贝尔奖

盖姆等人采用了一种微机械剥离法分离制备出石墨烯。该方法十分简单巧妙，首先将具有多层结构的高定向热解石墨剪裁成较小的碎片。然后挑选出其中较薄的碎片，用胶带粘住，把有黏性的一面折，再把胶带撕开，石墨薄片就会一分为二。不断重复这个过程，石墨片越来越薄，最终即可得到只有一层原子厚度的石墨烯。有趣的是，这个剥离过程与我们平常用铅笔写字很类似。当铅笔在纸上划过留下字迹的时候，铅笔芯内的石墨晶体受到纸面的作用力，层与层之间发生滑动，就会产生薄层石墨，甚至在字迹里会找到石墨烯。这主要是因为石墨晶体具有独特的分层结构，层间结合力弱而层内的原子结合力强，因此能够在外力作用下打破层间结合力，同时保证单层二维层面的完整性。这个过程就像用力撕一本书，由于每一页之间结合力较小，纸张又比较强韧，所以可以撕出完整的一页纸，

而不是一叠碎片。

用胶带“撕”出来石墨烯，过程虽然简单，结果却是惊人，得到的是物理学家和材料学家一直梦寐以求的二维晶体材料。石墨烯是由单层碳六元环紧密排列而成的二维蜂窝状点阵结构，形象来说，与一层铁丝网或蜘蛛网类似。那么石墨烯的出现是否真正颠覆传统理论了呢？如前所述，理论曾证明完美的二维晶体结构在自由状态下无法存在，具有严格二维晶体结构的石墨烯仅存在于三维基体（石墨）中。但实际上，石墨烯是表面有众多微小起伏的“准”平面结构。另外，在微米尺度，自由悬浮的石墨烯表面存在褶皱，或边缘发生卷曲。从这个角度来看，石墨烯的存在与理论是不矛盾的。

石墨烯的发现使我们能够从一个多维度、多尺度的高度来认识从零维到三维的碳材料。具有二维平面结构的石墨烯，可以看作是组成碳材料家族其他成员的结构基础。例如，将石墨烯以堆垛方式一层一层叠加起来，可以得到三维石墨；将石墨烯卷曲成圆筒状，可以得到一维碳纳米管；将石墨烯卷曲成球状或椭球状，可以得到零维的富勒烯。

目前，石墨烯已经一跃成为万众瞩目的研究热点。这不单是因为其结构的特殊，更因为其重大的研究价值，包括独一无二的性能和诱人的应用前景。

微型加速器和超级计算机

我们知道，研究相对论和量子力学，需要极为苛刻的研究条件和设备，例如超低温、超真空条件或巨型加速器。但是，石墨烯的诞生改变了这个状况。在石墨烯中可以对相对论力学的诸多效应和量子霍尔效应进行直接验证。这是因为电子在石墨烯中的运动不能用经典的理论来解释。在典型的半导体中，用于传输电流的电子和空穴分别占据导带和价带两个能量区域。导带和价带之间是具有一定能量宽度的能隙（禁带宽度），电子不能在能隙中存在，因此必须吸收大于能隙的能量才能从价带跃迁至导带。电子的运动遵循经典力学原理：具有质量，运动速度从零开始增加，其动能与速度平方成正比。而在石墨烯中，电子呈现出完全不一样的运动规律。石墨烯的能隙为零，电子在运动时几乎不受任何束缚，速度可以达到光速的 $1/300$ ，且表现为无质量的相对论粒子。石墨烯可以作为“微型加速器”，为相对论的研究提供了全新的研究思路和方法。

在未来的应用中，石墨烯极有可能成为下一代

半导体元器件的核心材料。在计算机的更新换代过程中，我们体会到 CPU 制造工艺从 45nm 到 32nm 所带来的震撼。当传统的制造工艺逐渐走向瓶颈，能否进一步降低工艺尺度来提升计算机的水平呢？遗憾的是，当晶体管尺度下降到 5nm 时，将因隧道效应的凸现而失效。石墨烯的横空出世为下一代超级计算机的设计提供了一个有力的解决方案。在同等设计工艺条件下，石墨烯晶体管的性能将远优于硅晶体管，因为电子在石墨烯中的迁移率在一般条件下可达 $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，是硅中电子迁移率的 100 倍以上。但是，由于石墨烯的能隙为零，必须想办法“打开”一个能隙，增大石墨烯的开关比以制成性能优良的晶体管。通过制备条带状结构的石墨烯，或在石墨烯边缘掺杂官能团等方式，可以达到这个目的。IBM 目前已经制备出石墨烯晶体管原型，其性能远远超越现有的硅晶体管。

另外，单层石墨烯仅吸收 2.3% 的可见光，也就是说其透光率可高达 97.7%。如此优异的光学性能使石墨烯被视为稀缺昂贵的氧化铟锡透明导电玻璃的替代材料。也就是说，下一代超级计算机不单是“Graphene Inside”——石墨烯晶体管核心，也将是“Graphene Outside”——石墨烯液晶显示屏。目前，已有多项研究成果实现了石墨烯在太阳能电池、液晶显示器、触摸屏等领域的应用。

除了出色的电学性能和光学性能，石墨烯的导热能力也非常出众，室温热导率达到 $5000 \text{ W/m}\cdot\text{k}$ ，是金刚石导热率的 5 倍。更具特色的是，由于其结构的特殊性，仅由单层原子组成的石墨烯却拥有超群的力学性能，硬度可与金刚石媲美，强度可以达到普通用钢的 100 倍。可以预见，由石墨烯构成的高强度、低密度、超薄、柔性结构和器件，将对人类未来生活产生深远的影响（图 2）。

变碳为宝

盖姆等人所用的微机械剥离法虽然简单巧妙，但仅能制备出微米量级的石墨烯，这并不能充分满足研究和应用的需求。因此，需要寻求更有效的方法制备大面积连续石墨烯，实现从碳材料（或含碳材料）到石墨烯的转变过程，也就是“变碳为宝”的过程。自石墨烯诞生后，多种石墨烯制备方法被先后开发出来。按原理分类，主要包括石墨剥离法、直接生长法和碳纳米管转化法。其中，石墨剥离法是以石墨为原材料，采用不同层片剥离技术获得石

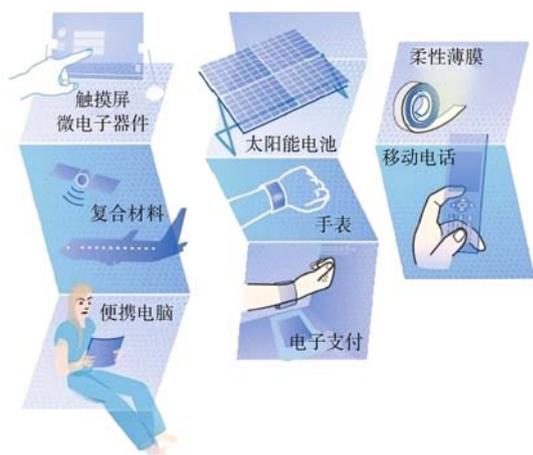


图2 石墨烯的应用(图片取自诺贝尔奖网站)

墨烯,可细分为机械剥离法、氧化还原法和化学分散法等。直接生长法是将含碳材料中的碳分解出来,在一定条件下生长出石墨烯,如在气相中将碳溶于金属形成固溶体,再冷却使过饱和碳析出形成石墨烯。碳纳米管转化法是通过氧化处理打断碳纳米管表面成键,将碳纳米管沿纵向“切开”以获得石墨烯纳米条带。

氧化还原 氧化还原法实现了“石墨变宝”的过程。首先将石墨氧化形成氧化石墨。氧化石墨是层状共价化合物,可看成是在基面和边缘附着含氧官能团的石墨烯层叠结构,层间距要比原始石墨层间距大,因此更容易分离。对氧化石墨进行剥离、分散和还原,即可制得石墨烯。自20世纪50年代起,石墨的氧化就被广泛研究,目前已有多种办法可制备出性能多样的氧化石墨。目前,采用该方法可以获得较高质量的均匀石墨烯薄膜。该制备方法主要技术难点是氧化石墨的稳定分散和还原。典型的工艺流程如下:将石墨氧化形成氧化石墨,在聚苯乙烯磺酸钠(一种双亲聚合物)的作用下将氧化石墨稳定分散,然后使用无机膜对石墨烯胶体进行过滤形成氧化石墨烯薄膜,将氧化石墨薄膜在联氨气氛中低温退火,即可有效还原氧化石墨,所得石墨烯薄膜厚度从单层到几层。氧化石墨的成功分散和分离,在很大程度上促进了石墨烯的研究。但是,含有羟基和环氧化物官能团的氧化石墨,破坏了石墨烯的电学性质。

超声分散 化学分散法同样实现了“石墨变宝”的过程,且与氧化还原法同属液相剥离法,容易被混淆。化学分散法是将石墨直接在有机溶剂中进行超声处理,再进行离心分离以获得石墨烯。由

于该过程不进行氧化还原反应,可以避免石墨烯氧化,并可减少缺陷。形象来说,化学分散法和氧化还原法都是在石墨这本厚“书”的每一页加入官能团使书页膨胀,以便后续工艺将每一页分散成独立的“纸张”。不同的是前者采用的是有机官能团,后者采用的是含氧官能团。目前,采用N-甲基吡咯烷酮作为超声溶剂最为有效,可以获得高质量石墨烯。产物中不含氧化官能团,缺陷少,且其中存在单层石墨烯,较完美地拆开了石墨这本“书”。但是,制备过程中所使用的有机溶剂难以去除,影响了石墨烯的后续应用。最为重要的是,这些有机溶剂可能对环境造成污染,影响了该方法的推广应用。

气相沉积 以上两种制备方法通过“拆解”石墨获得石墨烯,能不能通过“自下而上”的合成办法,将碳原子逐个“堆砌”得到一个平面的石墨烯呢?化学气相沉积法是实现这个“堆砌”过程的最有效手段,成为制备高质量石墨烯的首选方法。实际上,我们并不需特别关注碳原子的“堆砌”过程,只需一个不难实现的加热和冷却步骤。在常压和900~1000°C下将含碳有机物(烯/烷/炔类)裂解得到碳原子,碳原子再与金属基底发生作用(溶解或沉积在表面)。然后将金属基底快速冷却,碳原子在金属表面结晶形成碳六边形并连接成石墨烯。这一思路首先在贵金属钉基底上成功实现,其后在廉价的镍箔和铜箔上获得了大面积高质量的石墨烯薄膜。所得石墨烯与基底金属相互独立,保持了石墨烯独特的电子结构。在铜箔上制备的石墨烯薄膜以单层为主。在实际研究和应用中,需要自由存在或可在多种基底上沉积的石墨烯薄膜。由于石墨烯和基底相互独立,去除基底十分容易,仅利用了化学中常见的置换反应。铁在化学反应中比铜和镍都活泼,故可用FeCl₃溶液与镍或铜基底发生置换反应,将其刻蚀掉。反应完成后,石墨烯薄膜漂浮在水面上,可用任意基底来捞取。

为了适应工业化生产需要,多种直接合成工艺被开发出来,例如,结合外延生长技术,可在SiC晶体表面生长大面积石墨烯,可直接应用于电子器件。此外,在绝缘介质上沉积一层铜薄膜,采用化学气相沉积法生长石墨烯后,再调整温度和压力使铜膜蒸发,可得直接留在绝缘介质上的石墨烯薄膜。

综上所述,利用直接生长法(如化学气相沉积法)可制备大面积石墨烯薄膜。由于化学气相沉积

技术已实现大规模工业化应用，其生产工艺十分成熟。因此，利用该方法制备石墨烯近年来获得了实质性进展，石墨烯面积可达数十平方米，并且具有优异的光学和电学性能，在未来的工业生产和应用中前景广阔。

化神奇为可见

单层石墨烯的厚度不到 1nm，近乎透明，直接观察困难。而不可思议的是，盖姆等人最开始却是使用最普通的光学显微镜，首次将神奇的石墨烯呈现在人们的视野中，并通过图像颜色和对比度来分辨石墨烯的层数。此后，多种表征手段相继出现。

光学显微镜 石墨烯只有当沉积在具有特定厚度氧化层的单晶硅片上时，才能被光学显微镜捕获。研究发现，由于石墨烯和衬底对光线产生干涉，不同层数的石墨烯会显示出特有的颜色和对比度。

原子力显微镜 原子力显微镜（atomic force microscopy, AFM）通过检测样品表面和一个微型力敏感元件之间的作用力来研究物质的表面结构及性质，是观测石墨烯最有效工具之一，在观察石墨烯表面形貌、鉴定石墨烯层数和厚度的过程中发挥了重大作用。单层石墨烯原子层厚度约为 0.34nm，考虑表面吸附杂质，实际厚度约为 0.5~1nm。在原子力显微镜下可测量石墨烯的厚度，由此可推算出石墨烯的层数。

电子显微镜 透射电子显微镜（transmission electron microscopy, TEM）采用透过样品的电子束成像；扫描电子显微镜（scanning electron microscopy, SEM）采用电子束在样品表面扫描激发二次电子成像。通过 TEM 和 SEM 可直接观测石墨烯的表面和层片结构。例如，从 SEM 图像可知石墨烯的二维平面是否光滑平整，是否存在褶皱。通过 TEM 图像，可以直观判断出石墨烯的层数。另外，通过电子衍射图像可以准确判断石墨烯的六边形排列平面结构以及单层特性。

拉曼光谱 拉曼光谱（Raman spectroscopy）在研究和表征石墨材料的历史上曾发挥了重要的作用，在过去 40 年内被广泛用于检测热解石墨、碳纤维、玻璃碳、沥青基石墨泡沫、纳米石墨带、富勒烯、碳纳米管和石墨烯。目前，拉曼光谱主要作为一种无损检测手段，对石墨层数和缺陷进行鉴别。

通过分析拉曼光谱中位于 1580cm^{-1} 附近的 G 峰和 2700cm^{-1} 附近的 2D 峰的强度、形状和峰位，可以判断石墨烯的层数、晶化程度和掺杂情况。如果对整个石墨烯薄膜进行面扫描，就可以获得以单个拉曼信息点为像素的拉曼图像。

对石墨烯进行直接或间接的观测，极大地促进了石墨烯的研究。

石墨烯时代

自从石墨烯于 2004 年被成功制备分离后，研究热潮经久不衰。而石墨烯制备工艺上的突破又极大地推动了后续相关研究。目前，将石墨烯应用于场效应管、太阳能电池、传感器、触摸屏、液晶显示屏和微电子器件等领域已有初步结果。历史上每一次碳的同素异形体的发现都促进了人类对自然的认识，作为二维材料的代表——石墨烯，更是打开了二维纳米材料的研究新领域。而石墨烯从被发现到获诺贝尔奖仅仅用了 6 年时间，刷新了历史纪录，掀起了新一轮的石墨烯研究高潮。是否可以构想一个用石墨烯构筑的崭新时代？在这个时代里，石墨烯太阳能电池源源不断地供给人类清洁可再生能源；人们日常生活办公使用的是石墨烯显示屏和以石墨烯为核心的超级计算机；以轻、薄、强石墨烯复合材料制造的交通工具将更加安全便利……我们期待着石墨烯为人类社会带来全新面貌的一刻！

（北京清华大学机械工程系 100084）

