

通向石墨烯的随机行走

——诺贝尔奖得主海姆先生感人至深的 获奖演讲词(下)

薛加民 译

(上海科技大学 200031)

胶带传奇

为了制作石墨薄膜,我给了姜达一块厚约几毫米,直径一寸的人造石墨,并建议他用一台抛光机来打磨它。我们有一台很高级的抛光机,可以磨到零点几个微米的平整度。几个月后,姜达给了我一个玻璃盒子,底部躺着一块小小的石墨片。他说这已经是他用抛光机能做到的薄膜的极限了。我用光学显微镜观察了一下,通过聚焦在它的顶部和底部,我估计它大约有10微米厚。我觉得这太厚了,于是建议姜达用更精细的抛光液。但是为了得到这一小块石墨片,他已经用尽了整块我给他的石墨。这其实要归咎于我。我给他的是高密度的石墨而非高定向裂解石墨(HOPG),前者比较不容易解理成片状的材料。另外,当时他还是一个刚刚来英国的留学生,还有一些语言上的障碍。几年之后姜达成功地完成了他的博士学位。

我们旁边实验室有一位来自乌克兰的高级研究员奥列格(Oleg Shklyarevskii),他常常跟我闲聊,听我开玩笑。我跟他讲我们正在做的事情是要把一座山磨成一颗沙。奥列格是STM(扫描隧道显微镜)方面的专家,当时他正在参与我的一个“星期五晚的实验”(后来失败了)。他听到这话后,从他的实验室拿来了一根粘着石墨片的胶带。据说这是他从一个垃圾桶里翻出来的。事实上高定向裂解是一种常用的STM基准样品。实验前,他们都会用胶带把石墨表层撕掉,从而露出一个干净新鲜的表面来供STM扫描。人们一直在用这种方法制备STM

的石墨样品,但是从来没有人仔细看过扔掉的胶带上有些什么东西。我把奥列格的胶带放在显微镜底下(见图2A),发现有一些碎片远比姜达给我的那块要薄。直到那个时候我才意识到用抛光机是一个多么愚蠢的建议。抛光已死,胶带万岁!

我们的实验从这之后开始变得有希望了,但是这还不是真正的突破,我们需要更多的人力投入研究。奥列格当时忙于他自己的实验,不想参与进来,但是诺沃肖洛夫自愿加入了。“自愿”可能不是一个准确的词,因为我们实验室鼓励成员选择加入他们感兴趣的任何研究项目。那个时候诺沃肖洛夫手头已经有一个进展非常顺利的关于铁磁体的研究项目。他也是我们实验室的“管家”,有什么仪器坏了都是他负责修理。而我呢,那个时候每天都会花几个小时在实验室制备样品,测量和分析数据。到了2006年之后我才变成一个写文章的机器人和专门的数据分析员。我喜欢分析数据,但是极为讨厌写文章。不幸的是,没有一个写论文的“作家”,一个实验室是无法运作的。

诺沃肖洛夫和我决定测量一些胶带上的石墨片的电学性质。于是他开始用镊子把石墨片从胶带上撕下来,转移到玻璃片表面。因为这个研究的出发点之一是想测量石墨片在外加电场下性质的变化,所以几天之后我找来了一些表面氧化的硅晶圆,这样我们就可以通过给硅加电压来影响它表面的石墨。这给我们带来了意外的收获,一些石墨片在这种晶圆表面呈现出不同的颜色来,这表明它们非常薄,以至于可以让光透过,借由光的薄膜干涉

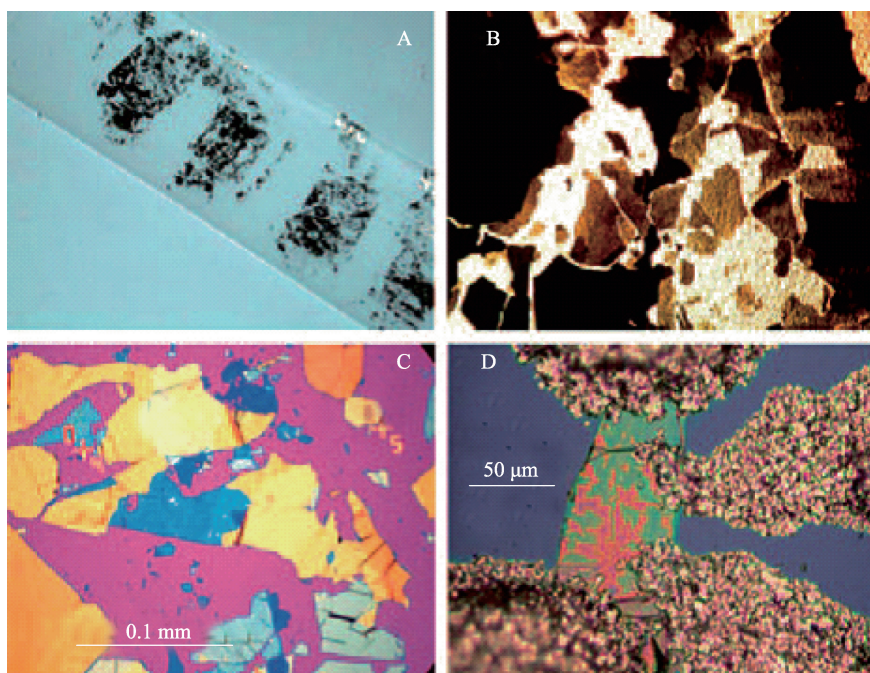


图2 回过头来看,石墨薄膜其实很容易得到。A:残留在胶带上的高定向裂解石墨晶体(HOPG)。B:在光学显微镜或者放大镜下,胶带上的石墨片有一些是透明的。C:如果转移到一个二氧化硅的表面,透明的石墨薄膜呈现出不同深浅的蓝色。D:我们的第一个简陋的样品,用镊子,牙签,银胶做成的

而形成颜色。另外,通过这些颜色我们也可以非常直观地判断石墨片的厚度(见图2C)。我们很快就发现其中有一些石墨片只有几个纳米厚。这就是我们第一个真正的突破。

Eureka时刻^①

一般的石墨烯文献,尤其是大众科学杂志往往强调我们是如何用胶带撕出石墨烯这件事,但是对我而言,这虽然是重要的一步,但是还不是我们Eureka时刻。我们的目标并不只是找到一些薄膜而已,而是要发现它们所蕴含的一些激动人心的物理规律。

在奥列格促使我们使用胶带制作石墨薄膜的几天之后,诺沃肖洛夫就已经开始用导电的银胶给石墨薄膜制作电极了。让我们惊讶的是,它们导电性非常好,即便是这些用银胶做成的电极与石墨薄膜的接触电阻都很小。我们可以进一步测量它的其他电学性质,但是我们觉得这么一个难看的样品(见图2D)还不值得用低温装置真刀真枪地测量。于是我们就在室温下给玻璃或硅衬底加电压来看

它的电场效应。图2D展示了我们做的第一批样品中的一个。中间部分是大约20纳米厚的石墨薄膜,它的宽度大约和人的头发直径差不多。要知道,用镊子把这么小的一块石墨片从胶带转移到硅晶圆表面,并用牙签把导电银胶涂到石墨周围来制作这四个电极需要多么高超的实验技能(译者注:当年译者在实验室里也专门负责做这个工作)。如今已经没有什么研究人员的手指灵巧到可以做出这样的样品了。不信的话,读者可以亲自尝试一下!

第一个手工制作的放在玻璃表面的样品表现出了明显的电场效应,它的电阻可以通过外加电场改变几个百分点。这听起来可能微不足道,但是对比一下此前要测量到一点点的电场效应都有多难,我感到非常震惊。这个比较厚的石墨薄膜,由手工制作的丑陋样品都表现出了一些电场效应,那么如果我们用最薄的石墨薄膜,采用全套的微细加工技术做出来的样品会出现什么结果呢?当时我的脑海里咯噔一下,我意识到我们发现了一些极为激动人心的东西。这才是我的Eureka时刻。

从这之后的研究就不再是随机的尝试了。我们不断提高制作更薄的薄膜的方法,加工出越来越好的器件。这个过程在外人看来是非常艰苦漫长的,但是我们觉得进展出奇的快。几个月以后,我们就学会了如何用光学显微镜和原子力显微镜来找寻单层石墨。我们开始使用电子束刻蚀的方法在石墨薄膜上制作出正规的霍尔器件,并用金属蒸镀机制作电极,不再用银胶手工涂上去了。微细加工的工作由杜波诺斯负责,由他的研究生菲索沃(A. Firsov)帮忙。最初他们用俄罗斯的仪器,后来,在我们新的博士后张远(音)完全熟悉了我们自己的纳米中心里的刻蚀系统之后,这个工作就大大加速了。

从多层石墨到单层石墨,从手工制作到仪器加工理论上是简单的,但绝非易事。我们走了许多弯路,在很多行不通的想法上浪费了很多精力。比如我们某一个研究经费资助的项目就是想在大块的石墨晶体上刻蚀出霍尔器件来,这样通过胶带撕开,转移到硅表面之后就形成了做好的霍尔器件。事实证明我们设想得太美好了。之后我们还是只能用那些没有被刻蚀过的大块石墨。另外一个例子是我们起初认为硅晶圆表面的氧化层的厚度必须十分精确(几个纳米之内),否则就无法分别出转移到其表面的石墨烯。但是如今我们基本上可以在任何厚度的氧化层上找到石墨烯,它的尺寸也由最开始的几个微米到现在的毫米量级,只要采用合适的方法和石墨来源。

2004年我们在 *Science* 上发表的文章的主要内容是电学测量,这需要大量的工作。几个月的时间里,诺沃肖洛夫和莫洛佐夫(S. Morozov)都在全天候的测量。我也在实验室讨论,分析原始数据,常常是数据刚出现在电脑屏幕上就开始分析。我们给负责微细加工的同事即时的回馈,以便制作更好的样品。因为我们面对的是一个全新的研究对象,没有人知道会有什么现象发生,所以这些早期的实验我们必须非常谨慎。某一条实验曲线如果不能在多个样品上重复实现的话,我们就会弃之不用,以免导致任何错误的结论。我们一共实验了 50 多个非常薄的石墨样品。这相当于是几年的辛勤工

作被压缩到了几个月里。但是随着新的样品越来越好,我们总是充满激情,甚至可以每天工作 14 个小时,没有周末节假日。

终于,在 2003 年底的时候,我们形成了一个清晰的物理图像,可以发表了。从那个时候到 2004 年 9 月我们的论文被接受还有一个长长的间隔。那九个月的时间花在了试图让这篇文章被顶级杂志接受的工作上。我们不断地增加数据,修改文章的表达方式。我的妻子格里戈里耶娃在这个极为费时的过程中给予了宝贵的帮助,其中的艰辛可能只有那些曾在这种最顶级的杂志上发表过文章的读者才能体会。起初,我们把文章投到 *Nature*。第一次审稿被拒。我们修改了文章再次提交后,又被拒。有一个审稿人说,我们的文章“没有产生足够的对科学的推动”。*Science* 的审稿人更加仁慈一些(或者更加知识渊博?),我们的文章也改的更好了。回过头来看,我当时应该把文章投向一个档次略低的杂志,就可以不用那么劳心费时,虽然我们认为我们的工作突破性的。读者朋友如果有人最近投 *Science* 或 *Nature* 被拒了的话,也不要灰心,你们的文章也有可能是值得获诺贝尔奖的!

神一样的存在

我们发表在 *Science* 的文章中最令人震惊的结果之一就是观测到这样一个现象:剥离出来的石墨烯,其原子平面在普通的日常环境中仍保持连续性和导电性。这一现象即使在今天看来,仍不免让人感到惊奇。

首先,几十年来,研究人员都在努力研制超薄薄膜,但是他们共同的经验表明,想要制成连续的单层薄膜是不可能的。你可以尝试沉积一块几纳米厚的金属膜,就会发现它们是不连续的,薄膜材料凝聚成一个个小岛,这个过程被称之为岛状生长。岛状生长是普遍存在的,其根本原因是系统表面能总是趋于最小化。即使采用外延衬底抵消表面能并将薄膜冷却至液氮温度(可防止沉积原子发生位移),也很难找到适当的条件生成几纳米厚的连续薄膜,更不用说单层薄膜了。

第二个让人感到惊奇的原因是,理论明确的告诉我们,剥离的单层石墨烯应该是热力学不稳定的。之前的理论计算得出结论“小于6000个碳原子组成的晶体结构中,石墨烯结构是最不稳定的”。当原子数目达到24000个时(也即横向尺寸约为25 nm的二维薄片),各种3D结构会比二维结构更为稳定。对于更大的尺寸,理论显示由于卷曲的原因石墨烯薄片将再次变得不稳定。这是基于弯曲和表面能相互抗衡得到的结论。以上这些计算都是针对“碳”特定进行的,但是其深层次的物理与形成“岛状生长”的表面能机制在观念上是相通的。

第三,二维晶体不能在没有外延衬底提供额外原子键的情况下孤立生长。根据Landau-Peierls理论可知,二维晶体在三维空间中的热力学涨落密度随温度发散。虽然只是对数形式的发散,但是为了让原子具有足够的流动性,晶体生长通常需要很高的温度 T 。这也意味着一个小剪切刚度的软晶格。结合这两点可以对二维原子晶体的可能尺度 L 做一个限定,假设 L 的大小为 $a\exp(E/T_G)$,其中 $a\sim 1A$ 是格子间距, $E\sim 1eV$ 是原子束缚能, T_G 是生长温度。这种估算方法不能用于室温下的石墨烯,否则会得到极大的结果。通常情况下 T_G 取晶体的键能,因此与低温下的无序生长机制不相关。需要注意的是,原则上石墨烯可以在室温下通过自组装生长,但是到目前为止,利用这种方法仅仅获得过纳米尺度的石墨烯薄片。

第四个可能也是最让大家感到惊奇的重要原因是:石墨烯可以在普通的日常环境下保持稳定。当材料处于普通环境中,材料表面会与空气和水气发生反应,考虑到单层石墨烯有两个表面,因此这种反应更加活跃。表面科学解决这个问题的方法包括超高真空装置、常用的利用液氮温度保持表面稳定以及远离活性物质等。举例来说,金是自然界最不活泼的物质,但是即便是它也无法完全避免在空气中表层被氧化。那么单层石墨烯在普通环境中又有多大几率能保持稳定呢?

石墨烯的存在打破了上述所有的顾虑。分析石墨烯如何实现这些特质非常具有指导意义。首

先,目前已有的制造石墨烯的方法都是通过三维途径而不是二维生长开始的。石墨烯薄片最初是通过大块石墨内部或者外延衬底表面生成,这些方法可以解决热力学涨落发散的问题。当在石墨中生长石墨烯时,尽管相互作用相对较弱却是始终存在,因此可以绕开Laudau-Peierls理论,同时也避免了岛状凝固及三维碳结构的形成。其次,如果把石墨烯从衬底上剥离开,尽管卷曲状态的热力学能量比平整状态的更低一点,但是由于这样实验通常在室温下进行。因此从平整过渡到卷曲的能量势垒相对于室温来说是很高的。所以原子平面能在没有衬底的情况下保持一个分离的、平整的状态,如果加入衬底,范德瓦耳相互作用力也足以对抗石墨烯薄片的卷曲。最后,石墨的化学性质比金还要不活泼。虽然石墨烯相比石墨要活跃一些,也能够与空气和污染物发生微弱反应,但是这些都不足以破坏它的晶格和高导电性。只有当温度是室温的两倍时,才会对暴露在空气中石墨烯产生不可逆的损伤,而我们所处的日常环境足以保证石墨烯晶格不被破坏。

科研的idea

科学文献上充斥了非常漂亮但是无法实现的想法。通过查找文献来寻求这些想法是非常不好的做法。在一个研究开始的时候,阅读几篇比较好的综述性的文章是有必要的,这样可以避免闭门造车。但是如果花太多的时间搜索文献是有百害而无一益的。我见到过许多非常有希望的年轻研究人员最终没能发掘出他们的潜力,就是因为他们把时间都浪费在了搜索文献上,而不是花在搜寻新的现象上。几个月的文献搜索之后,他们总会不可避免地得到同一个结论:那就是所有他们想要做的事情别人都做过了。于是他们觉得没有什么必要尝试自己的那些想法,结果呢,他们又开始了新一轮的论文搜索。不论如何美妙的想法,它都是基于以前的知识积累。世界上聪明的人那么多,很有可能某人在某地就曾经有过和你类似的想法。但是这不能作为不尝试自己想法的一个借口。因为每个

人所处的环境不同,所用的设备也随时间变化。新的技术的发展使得一些曾经是失败的想法在下次尝试的时候可能会意想不到地成功。

在2002~2003年,我的那些思想的云朵甚至都不能称为美妙的想法,但是它们也足以开启石墨烯这样的研究项目。它们还指引了前进的方向,帮我们从纷繁的头绪中找到出路。在我们大概了解了这个新的研究领域,尤其是当我们整理结果准备发表的时候,我们才进行有需求的文献调研。除了那些与我思想的云朵相关的文献外,我们还引用了一些文献,有关二维材料制备的困难,它们的热不稳定性,分子束外延生长中观察到的纳米卷和纳米纸,等等。这一些文献是为了显示出我们的实验的重要性。直到2007年我写综述文章^②时才对前人的文献做了一个全面的调研。从那时起每当一个有

历史意义的论文出现时,我就会更新一下我的会议报告文档。这是一个我能为现在正在书写的历史添上几笔的机会。另外我最近写的一篇关于石墨烯发展历史的综述^③,得到了许多研究人员的回应,我要感谢他们在早期的许多想法和贡献。

石墨烯的转世轮回

回顾石墨烯的历史,我们可能要从英国化学家布罗迪(B. Brodie)的观测谈起。1859年,布罗迪将石墨烯放置于强酸中,得到了他称之为“碳酸”的物质(图3A)。由此布罗迪认为他发现了“graphon”——一种分子量为33的新型碳。现在,我们知道当年布罗迪观测到的实际上是氧化石墨烯微小晶体的悬浮物,也就是密布羟基和环氧化物的石墨烯薄片。在接下来的一个世纪里,有相当多的文章描述了氧

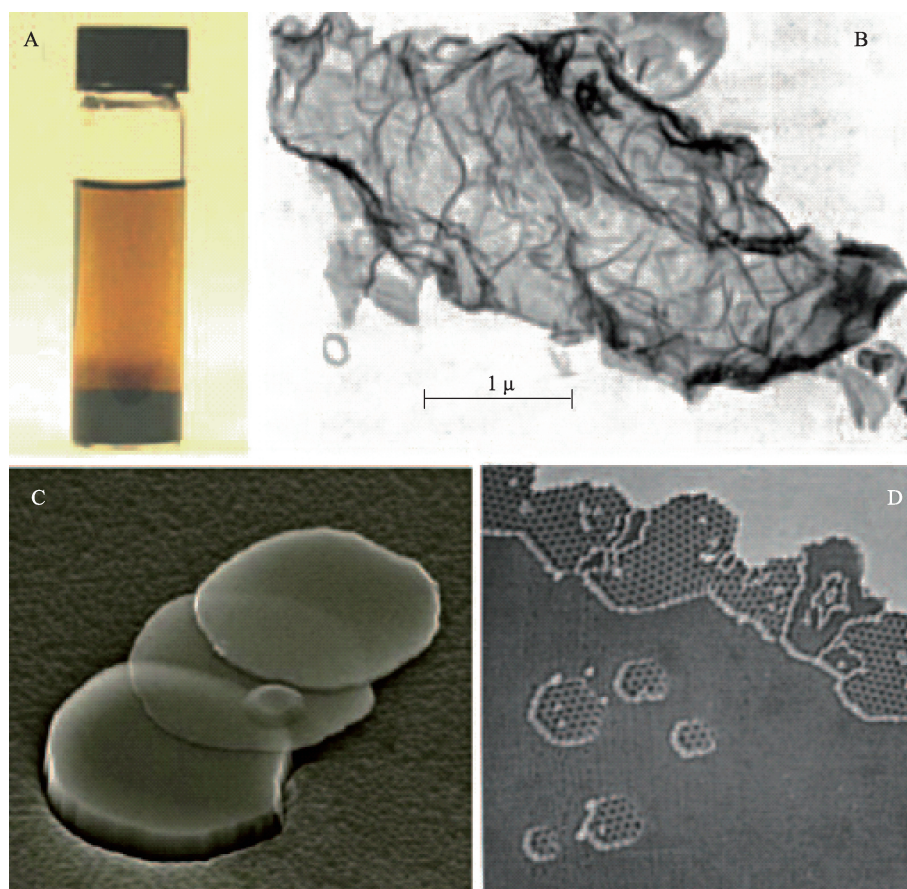


图3 石墨烯的史前时代:A-150年前,勃姆可能观测到的石墨烯。容器底部的氧化石墨溶解在水里形成漂浮的石墨烯薄片黄色悬浮物。B-20世纪90年代初期,TEM成像的超薄石墨烯薄片。C-扫描电子显微镜(SEM)成像的由剥离法制备的石墨烯薄片。D-STM拍摄的在Pt上生长的石墨烯。图像大小为 $100 \times 100 \text{ nm}^2$ 。由石墨烯和金属衬底作用产生的22A的六角结构

化石石墨烯的这种片状结构,但真正推动石墨烯历史发展的关键一步是证明了这种“碳酸”由漂浮的原子平面组成。1948年,瑞斯(G. Ruess)和沃格特(F. Vogt)在实验中采用了透射电镜技术(TEM),在将一滴悬浮于TEM网格上的氧化石墨烯干燥后,他们观测到液滴皱缩成几纳米厚的薄片。霍夫曼(U. Hofmann)研究组将这些实验继续开展了下去。1962年,他和勃姆(H. Boehm)开始寻找可能存在的最薄的还原氧化石墨碎片,并最终确认单层石墨就是其中之一。

这一令人震惊的发现直到2009~2010年都几乎无人关注。这里我不得不提到一点,1962年利用TEM成像衬度来判断材料厚度的方法,以今天的标准看来其实是不成立的,因为这里的衬度强烈的依赖于聚焦条件。例如,奈尔(R. Nair)和我曾尝试仅利用TEM衬度方法区分单层和稍微厚一些的石墨薄片,但是不出意料的失败了。直到1962年的文章发表四十年后,才通过利用TEM观察折叠的石墨烯薄片来准确地判断层数。但是,我仍然认为勃姆-霍夫曼的工作是真正首次观测到石墨烯,因为单层石墨应该存在于残留物中,他们的想法也是对的。而且,“石墨烯”这一专业术语正是由勃姆和他的同事在1986年引入,取自单词石墨和多环芳烃后缀的组合。

除了TEM观测之外,在2004年之前对石墨烯的研究还有另外一个重要方向就是石墨烯的外延生长。超薄石墨薄膜,甚至是单层石墨都曾在金属衬底、绝缘碳化物和石墨上生长出来(见图3D)。我知道的第一篇关于石墨烯外延生长的文章要追溯到1970年,文章报导格兰特(J. Grant)在Ru和Rh上、布莱克利(J. Blakely)等人在Ni上分别生长出石墨薄膜。1975年博梅尔(V. Bommel)等人首次展示了绝缘衬底上的石墨烯外延生长,而大岛(C. Oshima)则发现了其他适于外延生长的碳化物(例如:TiC)。然而,这些研究人员一般都采用表面科学的一些方法来对长出的薄膜进行分析,但是这些方法往往给出的是一个大面积内平均的结果,几乎不能给出薄膜是否连续以及薄膜质量的信息。能够观

察到原子级别局域性质的STM只是偶尔用到。

其他的一些研究包括利用剥离技术获得超薄石墨薄膜的早期尝试,类似于我们在2003年的工作。1990年,库尔茨(H. Kurz)小组报道了“利用透明胶带剥离光学薄膜”方法,这种方法随后被用于研究石墨上的载流子电学性质。1995年,埃布森(T. Ebbesen)和日普(H. Hiura)报道了在HOPG顶部由原子力显微镜(AFM)观测到几纳米厚的“origami”。劳夫(R. Ruoff)也用SEM拍摄到了石墨薄片(图3C)。2003年甘(Y. Gan)宣布利用STM在HOPG顶部剥离出单层石墨。

最后,介绍一下石墨薄膜电学方面的研究工作。1997年到2000之间,大桥(Y. Ohashi)成功剥离出厚度小于20 nm的晶体,并对它们的电学性质进行了研究,包括Shubnikov-de Haas振荡效应,以及明确观测到电阻率变化达到百分之八的电场效应。埃布森研究组也成功的生长出厚度小于60层的微米级的石墨盘,并研究了它们的性质。

在理论方面,请让我做一个简短的说明。理论上来说,石墨烯(“单层石墨”)首次出现于1947年,华莱士(P. Wallace)最先计算了石墨烯的能带结构作为了解块体石墨电学性质的出发点。谢米诺夫(G. Semenoff)和霍尔丹(D. Haldane)意识到石墨烯可以作为很好的(2+1)-维量子电动力学(QED)的凝聚态模型,此后,基于这种材料的模型被用来研究各种QED的问题。2004年以前,人们研究碳纳米管(卷曲的石墨烯带)的电学性质时,很多理论开始得到实验的检验。安多(T. Ando)和德雷塞豪斯(M. Dresselhaus)以及他们的合作者完成了大量关于石墨烯的重要理论工作。

为了让石墨烯的历史更加完整,在此也回顾一些早期的观点。1995年,埃布森和日普设想了可能存在的基于石墨烯的纳米电子(例如,他们提出了在TiC上进行石墨烯的外延生长)。在专利文件中,关于“利用热解石墨制成场效应晶体管”的想法可以追溯到1970年。劳夫和雷托(R. Little)也告诉我,在他们2004年之前发表的文章中就已经讨论了得到单层分离石墨的可能性和计划。最后,在X射

线晶体学开始之初人们就已经认识到石墨的层状结构,甚至在那之前研究者就已经知道石墨是由一组微弱束缚的石墨烯平面组成。这一性质被广泛的用于产生各种不同的石墨插层化合物,当然也用于制作铅笔。毕竟,我们现在知道如果在光学显微镜下仔细寻找,在每个铅笔印记中都可以找到分离的单层石墨,石墨烯确实许多世纪以前就开始出现在我们的眼前和鼻子底下,但是人们却并未真正的认识它。

Πλανήτη 石墨烯

读者也许会觉得前面提到的一些观点和过去的论文有些过时,但是我已经尽量避免漏掉任何2004年以前的结果,尤其是一些实验的结果。前面提到的所有研究都指向了正确的方向,但是并没有大的惊人的发现足以引发关于石墨烯研究的淘金热。这可能是因为早期的实验有一个共同点——就是它们都是观测性的。他们观测到超薄的石墨薄膜,有时甚至是单层薄膜但是并没有关于石墨烯的独特性质的任何报道。前面提到的非常少的几个关于电学和光学的测量都是针对比较薄的石墨薄膜,并不能得到2004年之后使石墨烯脱颖而出的物理性质。

我们发表在 *Science* 的文章形成了一个清晰的分水岭。当然这是因为文章报道的分离石墨烯晶体足够大从而可以进行各种测量,而不仅仅是利用电子和扫描显微镜进行观察。文章描述的石墨烯的分离和鉴别方法,清楚直白并且简单易懂,就算学校的学生都可以实现。成功制备出石墨烯很重要,但是如果我们就此停步,仅对其进行观测,那么我们的工作也就不过是对前人工作的一个补充,很快就会被遗忘。让众多研究者感到震惊的并不是石墨烯的观测和分离,而是它与众不同的电学性质。我们的电学测量的结果向广大研究者传递的信息的重要性远远大于胶带技术,因此吸引了大批的研究人员加入到石墨烯的研究热潮中。

首先在我们2004年发表的文章中观察到了一种双极型电场效应,这种效应可以使电阻率随外加

电栅压变化达到100倍。这比以前在任何金属系统中观测到的不到百分之几的变化增加了上千倍,已经有了质的差别。为了更好地领会其绝妙之处,可以想象一个纳米厚的金薄膜,无论你用任何物理方法处理这个薄膜,都不会改变它正常的金属属性,但是,石墨烯却可以简单的通过改变栅压而改变其属性。我们可以调控石墨烯从具有 $10^{21}/\text{cm}^3$ 的电子密度(接近普通金属),到几乎不含载流子的半导体,再到具有 $10^{21}/\text{cm}^3$ 的空穴密度。

更不寻常的是,我们的材料显示出惊人的电学性质。当石墨烯被置于显微镜下的粗糙衬底之上并被吸附剂与聚合物残渣覆盖时,完全暴露于周围环境没有保护。电子仍然能够无视所有的外部影响,穿过亚微米距离而不发生散射。这种电学性质完全是反直觉的。在通常的认知里,表面科学认为这种情况必须发生在超高真空中,而且当薄膜厚度降低时,会逐渐失去它原有的性质,石墨烯的情况却与之相反,即便在今天看来,这样的电学性质也是令人费解的,实际上到目前为止也没能完全理解。

在半导体物理中,电学性质是由载流子迁移率 μ 描述的。在我们 *Science* 的文章中指出室温下石墨烯的 μ 约为 $10000\text{cm}^2/\text{Vs}$ (2010年,室温和低温下的 μ 分别提高10倍和100倍)。对于普通读者来说,10000听起来可能只是一个数字而已。为了更好的理解它的意义,让我们想象一下在2004年制作器件时的情况,例如利用还原氧化石墨烯制作器件,因为不可避免的晶格缺陷,最终的 μ 大约只有 $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ 。在我们关于石墨烯的第二篇文章中,报道了二维硫化物,其 μ 值同样很低。从此以后,几乎再没有人有兴趣对它们进行研究。亚微米距离弹道运输的报道对于引发大家研究石墨烯的热情至关重要,因此导致了许多在2004年及以后关于其量子效应观测的报道。如果石墨烯的 μ 值低于几千 cm^2/Vs ,这些都是不可能的。

如果没有石墨烯的高性能和可调性,将不会有新物理的存在,因此也不会出现石墨烯的繁荣发展。在这方面,石墨烯的历史与太阳系的行星有些共通之处。古希腊人观测太阳系的行星并将它们

命名为游星 $\pi\lambda\alpha\nu\eta\tau\epsilon\text{C}$ 。当隐藏在这种游荡背后的物理规律被发现之后,人们开始意识到行星与 $\pi\lambda\alpha\nu\eta\tau\epsilon\text{C}$ 本质的不同。与此类似的,在过去的六年时间里,人们通过研究慢慢地发现了石墨烯的本来面目,而这同样也彻底改变了人们早期对石墨烯的认识。我们的 *Science* 文章中首次管中窥豹地揭示了石墨烯是一种高质量的二维电子气体以及其他更为深远的内涵。

平面碳的奇迹

石墨的这种重生到底是什么?对我而言,2004年不过是揭开石墨烯众多独特性质的开始而已。此后,我们证实了石墨烯中的载流子是由类 Dirac 方程而不是标准 Schrödinger 方程描述,是一种无质量费米子。而在双层石墨烯中,电子再次变为有质量的 Dirac 费米子。这些性质是通过对两种新型的整数量子霍尔效应进行观测而得到的,这两种效应分别对应于两种费米子。我们还发现石墨在没有载流子的极限条件下,甚至在微米级别尺寸器件中只存在少数几个电子的情况下仍然能够保持金属特性。实验显示石墨烯的普遍导光率为 $\pi e^2/2h$,因此它在可见光波段的不透明度只有 $\pi\alpha$,其中 α 是精细结构常数。我们建议可以利用石墨烯材料研究 Klein 隧穿现象,这一现象在几十年前就已经被相对论量子物理所预言并认为其无法观测。几个研究小组随后在实验上演示了该现象。我们非常幸运的是比别人快了一小步提出双层石墨烯是一种可调间隙半导体,并且石墨烯可以被微纳加工为真正纳米尺度的器件。我们演示了可以探测单个分子的传感器,比之前的传感器要灵敏很多。我们提出石墨烯的应变可以产生赝磁场从而改变其电学性质,随后还讨论了均匀赝场产生的可能性以及没有外部磁场的情况下观测量子霍尔效应。半年后,实验上报了超过 400T 的赝磁场。通过在实验上引入石墨烯的衍生物石墨烷和化学氟化石墨烯——我们还迈出了石墨烯化学的第一步。以上列举的这些研究都还不是我和同事们在石墨烯领域发现的全部的美妙现象,当然还有很多其他研究人员提出的其他奇妙发现,这些发现共同推动了石墨烯的研究进入到一个几乎可以带来奇迹的新境界。

一层的颂歌

在阅读了关于石墨烯的神奇特性之后,读者可能会有疑问,为什么当很多层石墨烯堆叠到一起之后(石墨)就不具有这些神奇性质了呢?当然,很多石墨的衍生物都具有与母体材料相同的性质,但是石墨烯的情况却不同,它与母体材料之间的差别是根本性的。为了更好的理解这一点,让我们把情况简化一下只比较石墨烯和双层石墨烯之间的区别,这两者之间就已经存在关键的差别了。

首先,石墨烯的硬度和机械强度都是有史以来最高的。但是对于双层石墨烯,强度则因为两层之间可能的相对滑动而大大降低了。这就导致了,例如,复合材料中使用石墨烯或者稍厚一些的薄片有着根本性的差别。其次,根据单层石墨烯的一个或者两个表面暴露在外,其化学性质也不相同。比如,原子氢不能与单面暴露的石墨烯结合但是可以与双面暴露的石墨烯形成化合物(石墨烷)。这使得单层石墨烯比双层石墨烯更具有活性。第三,石墨中的电场的屏蔽距离大约只有一个原子层间距,因此即使在双层石墨烯中这种电场屏蔽就已经很显著了。对于多层石墨烯,电场能够穿透表面上两层原子,剩下的大部分原子层都不受影响。因此在电子学器件中无法使用多层石墨烯。第四,在单层石墨烯中的载流子是无质量的 Dirac 费米子而双层石墨烯中是有质量的费米子。这导致了两者之间的 Shubnikov-de Haas 振荡,量子霍尔效应, Klein 隧穿等电学性质的本质差别。在这里我们可以类比历史上的 Sorites 悖论,它是指当谷物从谷堆中被一粒粒拿走,到谷堆不再称之为谷堆的那一刻。但是对于石墨烯来说,双层的石墨烯就已经如此不同,两层就可以称之为谷堆了。

① 译者注: Eureka 指发现或找到某种东西时发出的欢呼

② A.K. Geim, K. S. Novoselov. *Nature Mater*:6. 183(2007)

③ Letter to the Editor. "October 22, 2004: Discovery of Graphene" WWW. aps.org/publications/apsnews/201001/letters. cfm

(本文是 2010 年诺贝尔物理学奖得主之一海姆(Andrea Geim)的获奖报告,原文请参见诺贝尔奖官方网站 http://www.nobelprize.org/nobel-prizes/physics/laureates/2010/geim_lecture.pdf)