

# 石墨烯研究进展

马圣乾 裴立振 康英杰

自 2004 年安德烈·K·海姆(Andre Geim)教授和科斯塔·诺沃谢洛夫(Kostya Novoselov)研究员首次制备出石墨烯以来,石墨烯受到了全世界科学家的广泛关注。截止到 2009 年 5 月 26 日,关于石墨烯的 SCI 文章达到 2874 篇,仅 2008 年就有 1123 篇,发表在 Science 和 Nature 的相关论文就超过了 80 篇;其中在 2008 年,发表在 Science 和 Nature 的文章有 30 多篇。毋庸置疑,石墨烯是继纳米碳管、富勒烯球后的又一重大发现,石墨是三维(或立体)的层状结构,石墨晶体中层与层之间相隔 340pm,距离较大,是以范德华力结合起来的,即层与层之间属于分子晶体。但是,由于同一平面层上的碳原子间结合很强,极难破坏,所以石墨的熔点也很高,化学性质也稳定,其中一层就是石墨烯。石墨烯是由单层碳原子组成的六方蜂巢状二维结构,它可以包裹起来形成零维的富勒烯(Fullerene,又译作福乐烯),又名巴基球或巴克球(Buckyball,其他名称还有球碳与芙,是继金刚石和石墨之后于 1985 年发现的碳元素的第三种晶体形态。卷起来形成一维的纳米碳管(Carbon Nanotube 是具有石墨结构、并按一定规则卷曲形成纳米级管状结构的孔材料),层层堆积形成三维的石墨(如图 1)。纯净的石墨烯是一种只有一个原子厚的结晶体,具有超薄、超坚固和超强导电性能等特性,石墨烯具有优异的电学、热学和力学性能,可望在高性能纳电子器件、复合材料、场发射材料、气体传感器及能量存储等领域获得广泛应用。科学界认为石墨烯极有可能取代硅而成为未来的半导体材料,具有非常广阔的应用前景。

## 石墨烯的特点

**力学性质** 石墨烯中各碳原子之间的连接非常柔韧,当施加外部机械力时,碳原子面就弯曲变形,从而使碳原子不必重新排列来适应外力,也就保持了结构稳定。美国哥伦比亚大学的一支物理学研究小组经过大量的试验,发现石墨烯是现在世界上已知的最为牢固的材料,并对石墨烯的机械特性进行了全面的研究。他们选取 10~20 微米的石墨烯微粒作为研究对象。试验发现,在石墨烯样品微粒

开始碎裂前,它们每 100 纳米距离上可承受的最大压力居然达到了大约 2.9 微牛。如果用石墨烯制成包装袋,那么它将能承受大约两吨重的物品。半导体工业有意利用石墨烯晶体管制造微型处理器,进而生产出比现有计算机更快的计算机。加州理工大学教授朱莉娅·格里尔说,压力恰恰是微型处理器制造过程中遇到的主要阻力之一,而生产晶体管使用的材料不仅要有出色的电子特性,“还要能够承受住生产过程中的压力和反复使用过程中产生的热量”。她强调,在证实了石墨烯的强度之后,可以相信石墨烯能够承受住这种压力。

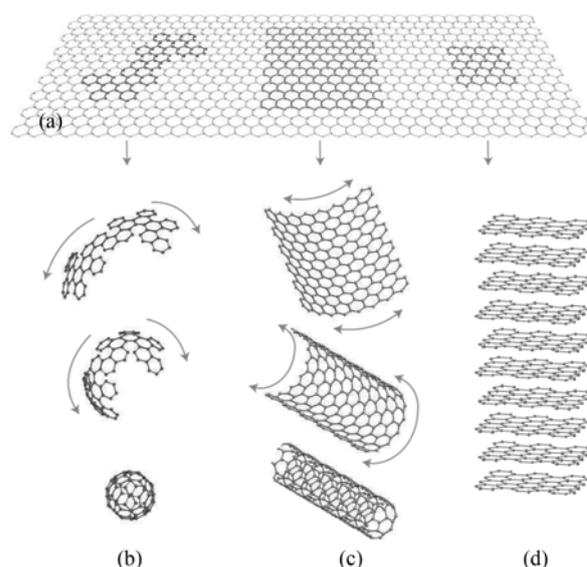


图 1 (a) 石墨烯、(b) 富勒烯、(c) 纳米碳管和 (d) 石墨

**热学性质** 石墨烯是一种稳定材料。在发现石墨烯以前,大多数物理学家认为,热力学涨落不允许任何二维晶体在有限温度下存在。所以,它的发现立即震撼了凝聚态物理界。虽然理论和实验界都认为完美的二维结构无法在非绝对零度稳定存在,但是单层石墨烯在实验中被制备出来,这归结于石墨烯在纳米级别上的微观扭曲。石墨烯是由碳原子按六边形晶格整齐排布而成的碳单质,结构非常稳定。迄今为止,研究者仍未发现石墨烯中有碳原子缺失的情况,即六边形晶格中的碳原子全都没有丢失或发生移位。各个碳原子间的连接非常柔韧,当

现代物理知识

施加外部机械力时，碳原子面就弯曲变形。因此，碳原子就不需要重新排列来适应外力，也就保持了结构的稳定。

**电学性质** 稳定的晶格结构使碳原子具有优秀的导电性，石墨烯中电子是没有质量的，而且是以恒定的速率移动，石墨烯还表现出了异常的整数量子霍尔行为。其霍尔电导等于  $2e^2/h$ ,  $6e^2/h$ ,  $10e^2/h$ , ...，为量子电导的奇数倍，且可以在室温下观测到。这个行为已被科学家解释为电子在石墨烯里有效质量为零，这和光子的行为极为相似；不管石墨烯中的电子带有多大的能量，电子的运动速率都约是光子运动速率的三百分之一，为  $10^6\text{m/s}$ 。石墨烯的室温量子霍尔效应，无质量狄拉克费米子型载流子，高达  $200\,000\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  的迁移率等新奇物性相继被发现。在室温下有微米级的平均自由程和很长的相干长度！石墨烯是纳米电路的理想材料，也是验证量子效应的理想材料！

石墨烯具有明显的二维电子特性。近来所观测到的显著的量子霍尔效应和分数量子霍尔效应，证实了石墨烯是未来纳米电子器件的极有前景的材料。在 2006 ~ 2008 年间，石墨烯已被制成弹道输运晶体管，人们不仅成功地制造了平面场效应管而且观测到了量子干涉效应，引起大批科学家的兴趣。

中国科学院物理研究所、北京凝聚态物理国家实验室闫新中研究员与美国休斯顿大学丁秦生教授合作，对于石墨烯中狄拉克费米子在有限程杂质散射情况下的输运问题进行了研究，在自洽玻恩近似下，通过求解电流-电流关联函数的顶角修正及粒子-粒子传播的矩阵积分方程，计算了电导率及其量子干涉修正。在带电粒子杂质散射情况下，发现局域化现象存在于有限浓度载流子的大块样品中，对于小样品在低温下局域化非常弱。在接近于载流子浓度为零的区域内，体系会是反局域化的。同时，计算给出的最小电导率与实验值非常接近。

### 石墨烯的制备

**微机械分离法** 美国布鲁克海文国家实验室找到了一种生产高质量石墨烯薄片的方法。最普遍的是微机械分离法，直接将石墨烯薄片从较大的晶体上剪裁下来。人们通常用胶带粘附的方法来获得石墨的单晶面，海姆和他的同事强行将石墨分离成较小的碎片，从碎片中剥离出较薄的石墨薄片，然后用一种特制的塑料胶带粘住薄片的两侧，撕开胶

带，薄片也随之一分为二。不断重复这一过程，就可以得到越来越薄的石墨薄片。研究者惊讶地发现，部分样品竟然仅仅由一层碳原子构成，也就是说，他的团队成功得到了单层的石墨烯。此方法能够制备但不能大量制备，有时看似是巧合，但也是一种制备石墨烯的重要方法，尤其是刚开始的海姆等就是用这种方法获得的石墨烯，况且也有很多科学家在采用。

**取向附生法** 取向附生法是利用生长基质（碳化硅）的原子结构“种”出石墨烯，但这种方法生产的石墨烯薄片往往厚度不均匀，且石墨烯和基质之间的黏合会影响碳层的特性。布鲁克海文的新技术使用的基质是稀有金属钌。一开始，研究者让碳原子在  $1150^\circ\text{C}$  下渗入钌。冷却到  $850^\circ\text{C}$  后，之前吸收的大量碳原子就会浮到钌表面。镜片形状的单层的碳原子“孤岛”布满了整个基质表面。最终它们可长成完整的一层石墨烯。第一层覆盖 80% 后，第二层开始生长。底层的石墨烯会与钌强烈反应，而第二层后就几乎与钌完全分离，只剩下弱电连接。这第二层保留了石墨烯固有的电子结构，表现令人满意。

中国科学院物理研究所北京凝聚态物理国家实验室博士生潘毅等人，通过优化生长条件获得了理想的毫米级外延石墨烯二维单晶材料，并用低能电子衍射结果证实了石墨烯样品的毫米级的高度有序性；扫描隧道显微镜的研究结果表明：石墨烯在衬底表面形成六角排布莫尔超结构，高分辨的图显示了这种超结构原胞内每个原子的位置，并且证实了石墨烯薄膜沿衬底台阶的连续性生长。

**化学剥离** 与微机械剥离和外延生长方法相比，化学剥离是一种有望实现石墨烯低成本宏量制备的有效方法，但所制备的石墨烯大多为单层、双层和多层石墨烯的混合物。基于对化学剥离方法制备石墨烯过程的分析，中科院金属所沈阳材料科学国家（联合）实验室先进炭材料研究部成会明、任文才带领研究生在石墨烯的控制制备时，提出了利用石墨原料的尺寸与结晶度不同来控制石墨烯层数的策略，宏量控制制备出单层、双层和三层占优的高质量石墨烯。为了进一步提高化学剥离方法制备的石墨烯的质量，他们根据氢电弧放电反应温度高、可实现快速加热及原位还原的特点，采用电弧加热膨胀解理石墨以去除含氧官能团和愈合结构缺陷，

进而提高了石墨烯的质量。与普通快速加热方法比较,采用氢电弧方法制备的石墨烯的抗氧化温度提高了近 100℃,导电率提高了近 2 个数量级,可达  $2 \times 10^3 \text{S/cm}$ 。

**化学气相沉积** 中国科学院物理研究所北京凝聚态物理国家实验室固态量子信息实验室的博士生蔡伟伟,赴美国德克萨斯大学奥斯丁分校罗德尼教授的研究小组合作研究期间,在罗德尼教授和陈东敏研究员的指导下,开发出一套化学气相沉积仪(CVD),在这套沉积仪的基础上,首次制备出可以媲美高定向热解石墨的高品质  $^{13}\text{C}$  同位素合成石墨,其中同位素  $^{13}\text{C}$  和  $^{12}\text{C}$  的比例在 1%~99.5% 可调。蔡伟伟及其指导教师还把  $^{13}\text{C}$ -石墨进一步解离成  $^{13}\text{C}$ -石墨烯及其衍生物  $^{13}\text{C}$ -氧化石墨烯。这一新材料的出现为研究石墨烯的物理、化学性能提供一个新的平台,对石墨烯的化学制备和氧化石墨烯的应用具有重大意义。美国哥伦比亚大学物理系教授菲利普金表示,化学气相沉积方法是制备大尺寸、高质量石墨烯的最省钱方法之一,可以与现有的半导体制造工艺兼容。

### 石墨烯的应用

石墨烯的应用范围很广,从电子产品到防弹衣和造纸,甚至未来的太空电梯都可以以石墨烯为原料。在纳米电子器件方面,石墨烯的应用包括:电子工程领域极具吸引力的室温弹道场效应管;进一步减小器件开关时间,超高频率的操作响应特性;探索单电子器件;在同一片石墨烯上集成整个电路。其他潜在应用包括:复合材料;作为电池电极材料以提高电池效率、储氢材料领域、场发射材料、量子计算机以及超灵敏传感器等领域。

**石墨烯是世界强度最高的物质** 这种物质不仅可以用来开发制造出纸片般薄的超轻型飞机材料、制造出超坚韧的防弹衣,甚至能让科学家梦寐以求的 2.3 万英里长太空电梯成为现实。

石墨烯是零带隙半导体,具备独特的载流子特性和优异的电学质量 石墨烯独特的电子结构为粒子物理中难以观察到的相对论量子电动力学效应的验证提供了便捷的手段。另外,弯曲石墨烯的量子电动力学现象研究可能有助于解决某些宇宙学问题。

石墨烯还是目前已知的导电性能最出色的材料,这使其在微电子领域极具应用潜力。用石墨烯

制造微型晶体管将能够大幅度提升计算机的运算速度。从光学角度来说,石墨烯是一种“透明”的导体,可以用来替代现在的液晶显示材料。目前的液晶显示器利用的是以铟为基础的金属氧化物薄膜,而铟这种金属十分稀有,预计在未来十年内就可能出现供应短缺。另外,与目前电脑、手机等电子产品的重要原材料硅相比,石墨烯也具有诸多优势,因此它将来有望取代硅,在电子产品生产中得到广泛应用。曼彻斯特大学物理与天文学院的科斯佳·诺沃舍洛维博士和海姆教授的研究表明,石墨烯可以被刻成尺寸不到 1 个分子大小的单电子晶体管。而晶体管的尺寸越小,其性能越好。诺沃舍洛维说,与所有其他已知材料不同的是,石墨烯高度稳定,即使被切成 1 纳米宽的元件,导电性也很好。此外,石墨烯单电子晶体管可在室温下工作。诺沃舍洛维和海姆认为,石墨烯晶体管已展示出优点和良好性能,石墨烯可能最终会替代硅。

而石墨烯器件制成的计算机的运行速度可达到太赫兹,即 1 千兆赫兹的 1000 倍。如果能进一步开发,其意义不言而喻。除了让计算机运行得更快,石墨烯器件还能用于需要高速工作的通信技术和成像技术。有关专家认为,石墨烯很可能首先应用于高频领域,如太赫兹波成像,其用途之一是用来探测隐藏的武器。然而,速度还不是石墨烯的唯一优点。硅不能分割成小于 10 纳米的小片,否则其将失去诱人的电子性能。与硅相比,石墨烯分割成一个纳米的小片时,其基本物理性能并不改变,而且其电子性能还有可能异常发挥。

**储氢或做气敏材料** 由于氢气是一种自然界包含资源多,没有污染,容易制备等特点,现在已经是作为重要的未来能源的重要替代品,研究石墨烯的储氢能力更加显示出其强大的应用前景。据美国能源部给出的目标是储氢能力质量百分比不低于 6.0%,并且是越高越好,吸附能介于  $-0.20 \sim -0.70 \text{eV/H}_2$ 。最近铝掺杂的石墨烯储氢的能力质量百分比达到 5.13%,吸附能为  $-0.26 \text{eV/H}_2$ ,以及可作为一氧化碳传感器和在不同温度下一氧化碳的吸附和解吸附的研究等。

### 石墨烯的发展

安德烈·海姆表示,现代半导体工业发展的时间表都证明了一种发展趋势:从绝缘体到半导体再到金属。但是如果有一种单一材料,通过改变其性能



# “合作”、“探究”式学习方法的实施

钱成新

实施以实验为基础的教学是物理学科的基本特征，所以，物理实验是“合作”、“探究”式教学的重要方式。

“合作”、“探究”内容的教学和学习目标的实现，必须让学生亲身经历丰富的“合作”、“探究”活动。在教学过程中，尽可能创造条件，多开展课堂内的、体现学生自主性的、与其他同学“合作”、“探究”的活动。在探究活动过程中，学生积极主动动脑动手，体验科学家的乐趣和成功的喜悦，并从活动中领会科学探究的思想，把握科学探究的基本方法，同时可以加强同学间的交流，培养学生团队协作精神。

## 一、实施以实验为基础的“合作”、“探究”式学习的必要性

教育部于2001年7月颁布了《全日制义务教育物理课程标准（实验稿）》中，提出物理课程的五项基本理念，其中第三项是“注重科学探究，提倡学习多样化”。文中指出：物理课程应改变过分强调知识传承的倾向，让学生经历科学探究过程，学习科学研究方法，培养学生的探索精神、实践能力以及

创新意识。改变以书本为主、实验为辅的教学模式，提倡多样化的教学方式，鼓励将信息技术渗透于物理教学之中。实施探究性学习，不仅要重视知识与技能，还应当将过程与方法、情感态度与价值观都列为同样重要的方面。

我国初中物理教学经过广大物理教育工作者的辛勤努力，质量不断提高，积累了不少经验。但我们应该承认，现在仍有一部分教师在施教过程中采用传统的“填鸭式”教育，师生之间，学生之间缺乏必要的合作，也剥夺了学生探究的机会，使学生成为知识的容器。这不仅影响了学生对科学知识的认识，而且扼杀了他们的创造能力和思维能力的发展。实施以实验为基础的“合作”、“探究”式学习能培养学生创新精神和实践能力，培养学生团队合作精神；实施以实验为基础的“合作”、“探究”式学习，可以让学生在良好的物理环境里充分地运用眼、耳、鼻、舌、手等全部感觉器官，在全面系统的感知物理现象的基础上，去发现和认识物理世界；实施以实验为基础的“合作”、“探究”式学习，可以促进由具体的形象思维向着抽象的逻辑思维转化；实施以实验为基础的“合作”、“探究”式学习，有利于学生树立科学思想，培养科学态度，形成科学作风，学会科学方法，发展科学思维和陶冶科学

而使其覆盖整个领域，这极有可能带来一场半导体工业的变革。设想一下，未来的晶体管将会由纯净的、具有高导电性的石墨烯晶圆和经过化学改进的具有半导体性能的石墨烯衍生物一起组成。研究人员和工业界将石墨烯看作硅的替代品，用以生产未来的超级计算机。随着石墨烯的各种特性被陆续发现，相信很快就可以投入大批量低成本的工业化生产。

科斯特亚·诺维塞洛维说：“石墨烯是一种极佳的导体，可被广泛的应用于诸多电子设备当中，如果可以通过化学方法按人们的需要控制其电子性能，那将具有更为诱人的应用前景。我们的工作已

经证明了这种方法的可行性，已经打开制造石墨烯化学衍生物的闸门，这将进一步拓宽石墨烯的应用空间。”

同时，类石墨烯的研究和应用，极大地拓展了石墨烯的应用和发展，从单层石墨烯的制备，它的硬度热稳定性，良好的电学性质和优良的储氢或气敏材料等方面来看，都显示了强大的生命力。研究工作者们甘愿抛洒汗水，致力于石墨烯的火热的研究行列中去。

（马圣乾、康英杰，山东泰山学院物理与电子工程学院；裴立振，山东泰山学院教务处 271021）