

专 论

石墨烯的制备、表征、性质及应用

赵伟杰 谭平恒 (中国科学院半导体研究所/半导体超晶格国家重点实验室 北京 100083)

石墨烯(graphene)是由碳原子构成的具有蜂窝状结构的单原子层二维平面晶体,是继富勒烯和碳纳米管之后的又一新型碳元素的结构形态。石墨烯是构筑零维富勒烯、一维碳纳米管、三维体相石墨等 sp^2 杂化碳的基本结构单元。碳纳米管(carbon nanotube)被认为是卷成圆桶状的石墨烯。由于具有奇特的电子能带结构、物理性质、化学性质和电磁输运性质,单层石墨烯自从 2004 年被报道以来备受科研人员的关注,目前已是世界科学研究的热点之一。因在二维空间材料石墨烯方面的开创性实验,英国曼彻斯特大学的 Andre Geim 和 Konstantin Novoselov 获得了 2010 年诺贝尔物理奖。

石墨烯是一种稳定材料。但在发现石墨烯以前,大多数理论和实验界都认为,热力学涨落不允许任何二维晶体在有限温度下存在。所以,单层石墨烯在实验中被制备出来(其原因可能归结于石墨烯在纳米级别上的微观扭曲),立即震撼了凝聚态物理界,为凝聚态物理研究的发展提供了新的素材。石墨烯的价带和导带线性相交于布里渊区 $K(K')$ 点,位于 $K(K')$ 点附近的电子不再遵循传统的薛定谔方程,而被狄拉克方程取代,因此 $K(K')$ 点被称为狄拉克点。在狄拉克点附近,电子的有效质量变为 0,能量与波矢呈线性的色散关系,其费米速度是光速的 $1/300$,呈现出相对论的特性。石墨烯中的电子输运由狄拉克方程来描述,使其二维电子特性与传统的二维电子气体不同,具有奇异的量子霍尔效应,量子序数相对于标准的量子霍尔效应的量子序数移动了 $1/2$ 。近来实验上所观测到的显著的量子霍尔效应和分数量子霍尔效应即证实了石墨烯是未来纳米电子器件中极具应用前景的材料。石墨烯是一种禁带宽度几乎为零的半金属/半导体材料,具有半金属特性。通过门压的方法可以改变石墨烯的载流子类型:电子或者空穴。由于其超高的内部载流子浓度和高度对称的晶格结构,室温下石墨烯具有 10 倍于商用硅片的高载流子迁移率,约 $15\,000\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$,并

且受温度和掺杂效应的影响很小,这使得石墨烯具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,其电阻率约为 $10^{-6}\ \Omega\cdot\text{cm}$,比金属铜或银更低,是目前所有已知材料中在室温下具有最低电阻的材料,导电密度是铜的一百万倍。石墨烯也是验证量子效应的理想材料。近年来,由石墨烯制成的弹道输运晶体管和平面场效应管吸引了大批科学家的兴趣。科研人员成功地利用石墨烯平面场效应晶体管观测到了量子干涉效应。在石墨烯电子能带结构的 K 点和 Γ 点,由于声子-电子空穴对的强烈耦合作用,石墨烯的声子色散具有科恩异常效应。此外,石墨烯还具有良好的机械性能和热导性能,从铅笔石墨中提取的石墨烯,硬度甚至高过钻石,强度比世界上最好的钢铁还要高上百倍;石墨烯在室温下导热系数高达 $5300\text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$,好于碳纳米管和金刚石,且其大小随温度升高而缩小,与普通材料的热胀冷缩的性质不同。

石墨烯的奇特性质使得越来越多的科学家不懈地探索制备石墨烯的方法。目前常用的制备石墨烯的方法包括微机械剥离法,碳化硅外延生长法,金属催化外延法和氧化石墨还原法等等。微机械剥离法是将石墨片粘在透明胶带上多次剥离,再按压到表面有合适厚度二氧化硅的硅片上得到石墨烯的方法。这种方法制得的石墨烯通常晶体质量非常好,但是尺寸小产量低,主要用在基础物理和电子器件的实验室研究上。碳化硅外延生长法是利用硅的高蒸气压,在超高真空的高温环境下将硅原子脱离体材料,从而使 $6\text{H}-\text{SiC}$ 或者 $4\text{H}-\text{SiC}$ 的富 $\text{Si}(0001)$ 面或富 $\text{C}(000-1)$ 面还原生成石墨烯,此种方法获得的石墨烯更类似于无序堆垛的乱层石墨结构。金属催化外延法是将碳氢化合物吸附于具有催化活性的金属(铜、镍、铈等)表面,通过加热使吸附气体催化脱氢从而制得石墨烯。目前已有数个科研小组采用此方法在 3 英寸晶圆尺寸的铜和镍基底上成功地生长出高质量石墨烯薄膜,并能够通过剥离转移的

方法转移到其他衬底上。上述两种方法的成功将对石墨烯的大规模应用起到巨大的推动作用。但目前在提高石墨烯薄膜晶体质量和精确控制层数等方面有待进一步提高。氧化石墨还原法是先先将石墨氧化,得到分散在溶液中的石墨烯氧化物,再通过还原的方法得到石墨烯。这种方法适于石墨烯的大量生产,但所制得的石墨烯与机械剥离法得到的相比在晶体质量和电导特性上还有一定的差距。

石墨烯制备出来之后,表征石墨烯的实验技术手段有很多,如(光学显微镜)光学衬度,拉曼散射光谱,瑞利散射光谱,原子力显微镜,扫描电子显微镜和透射电子显微镜等。当石墨烯转移到表面具有合适厚度二氧化硅(通常为 300 nm)的硅片上时,在光学显微镜下,不同层数的石墨烯和衬底对光线产生的干涉不同,导致不同层数的石墨烯显示出不同的颜色,这种表征石墨烯的方法称之为光学衬度法。不同层数石墨烯的拉曼光谱中 2D 拉曼峰的峰形会不同,因此利用 2D 峰的峰形可以鉴别石墨烯的层数。拉曼光谱还可以有效地表征石墨烯的掺杂程度,电子能带结构,堆垛方式等。以上两种表征方法简单有效无损,在石墨烯的研究中得到了极为广泛的应用。瑞利散射光谱是根据在特定激发光波长下不同层数的石墨烯具有不同的衬度来表征石墨烯层数。原子力显微镜能够高精度地测量单层石墨烯与衬底的相对高度及不同层数间的厚度差,可以与前述几种方法结合起来严格地标定石墨烯的层数。但此种方法对石墨烯的晶体质量和表面清洁度要求非常高。扫描电子显微镜可以有效地反映出石墨烯的表面结构,如不同层数间的过渡,石墨烯的褶皱、折叠和卷曲等。高分辨透射电子显微镜的分辨率可以达到单个原子量级,因此对石墨烯微结构的研究具有重要意义。石墨烯的层数、堆垛方式、边缘原子结构及变化、内部缺陷(如五七环结构)和表面吸附原子等信息都可以清晰地反应在高分辨透射电子显微

镜的图像中。

石墨烯具有高质量的二维晶体结构,室温下超高的电子迁移率,良好的机械性能和导热性能等等,这些优点使其成为“后硅时代”微纳电子器件制造的宠儿。利用石墨烯制造的晶体管可以实现高频率、小型化及低功耗。如石墨烯制造的高电子迁移率晶体管运行范围甚至可以扩展到太赫频率。由石墨烯晶体管制得的气体传感器具有超高的灵敏度,能够探测到单分子吸附。基于石墨烯的共振器惯性质量小、频率超高,并且低阻接触易于实现与外部电路的阻抗匹配。通过对上下两个原子层加垂直偏压,研究人员成功地打开了双层石墨烯的带隙,实现了石墨烯由半金属性到半导体的转变。虽然纯净石墨烯的化学性质极为稳定,但氢原子可与其发生反应,将高度导电的石墨烯材料变成了具有绝缘特性的石墨烯新材料。该实验证明了可以通过化学方法改变石墨烯的性能,这为制备其他基于石墨烯的化学衍生物铺平了道路。另外,石墨烯在电子自旋器件和热电方面的应用均在研究之中。

作为一种新型的碳材料,石墨烯具有优异的电气、热学和力学性能,可望在高性能微纳电子器件、复合材料、场发射材料、气体传感器及能量存储等领域有极大的应用潜力。石墨烯与现实生活相关的潜在应用方向包括触摸屏、太阳能电池、能量储存装置、手机和高速电脑芯片等。但目前在石墨烯的凝聚态物理研究和电子器件应用研究中仍有许多悬而未决的难题,如石墨烯基础物理性质的深入研究、石墨烯中多体相互作用的物理机制、大尺寸高质量石墨烯的制备、调控石墨烯物性,石墨烯器件稳定性研究等等。解决这些问题最终只是时间问题。随着大尺寸石墨烯材料制备技术的完善、石墨烯层数及其晶体质量的精确控制和石墨烯物性调控技术的成熟,石墨烯很有可能将成为“后硅时代”的基础电子材料,从而带来一场半导体工业的巨大变革。

(上接第 30 页)

较粗,可用小刀在中间刻一个缺口。使用时每次使用一组上下相对的插座。充磁时,将磁铁放入线圈内,两个线圈的放置不应使磁场对消,磁铁上要加衔铁,使磁路闭合。然后,闭合闸刀开关,听到保险丝熔断声,充磁即告完成。然后把开关打开,更换另一对磁铁,将插头插入另外一对插口,就可继续充磁。

(5) 这种方法的缺点:充磁以后磁铁 N 极和 S 极不一定与原来的标志相符,需要根据实际的充磁结果

重新确定 N 极和 S 极,作出新的标志,便于物理教学。

实验室平时对磁铁的保管方法也是十分重要的,保管得当不仅能延长磁铁的使用寿命,同时,能有效地增强实验效果,因此,实验员要重视研究对磁铁的科学保管方法,放置蹄型磁铁时要带衔铁,条形磁铁要异名磁极相对,取用和实验时尽量小心谨慎,不要碰撞,要远离交变磁场,如不要和各类电源装置、示波器、洛伦兹力演示仪等电工器材放在一起,以防退磁。