

Graphene 的物理性质与器件应用*

毛金海 张海刚 刘奇 时东霞 高鸿钧[†]

(中国科学院物理研究所 纳米物理与器件实验室 北京 100190)

摘要 Graphene 因其新奇的物理性质和广泛的应用前景已迅速成为国际新材料领域的研究前沿和热点. 文章详细介绍了 Graphene 奇特的物理性质(多体相互作用、量子霍尔效应、双极场效应、弱局域化效应等), 并对其在微纳器件、分子电子学、自旋电子学等领域的应用进展给出了综述.

关键词 Graphene, 量子霍尔效应, 自旋电子学, 器件

Physical properties and application of Graphene

MAO Jin-Hai ZHANG Hai-Gang LIU Qi SHI Dong-Xia GAO Hong-Jun[†]

(Nanoscale Physics & Devices Laboratory, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract Graphene, an ideal two-dimensional crystal, has attracted much attention recently due to its unique physical properties. In this paper we shall highlight its novel physical properties, quantum Hall effect, many-body interactions, and weak localization, as well as its applications in micro-/nanoelectronics, molecular electronics and spintronics.

Keywords Graphene, quantum Hall effect, spintronics, devices

1 引言

在微电子学逐渐达到理论极限之时, 纳米电子学走入人们的视野, 碳基纳米材料作为纳米科学的一个领域, 成为近年来研究的热点. Graphene 这颗碳基纳米电子学中的新星, 因其新奇的物理性质^[1-8]和广泛的应用前景^[9-13], 更是成为焦点. Graphene 是由碳原子密堆形成、具有单原子厚度的 2D (二维) 蜂窝状晶格结构, 由于以下四个方面的原因而引起人们的兴趣: (1) Graphene 中无质量的相对论性准粒子^[2] (狄拉克费密子) 由狄拉克方程描述, 在凝聚态物理与量子电动力学之间架起一座桥梁; (2) 两种新的量子霍尔效应^[14]、室温弹道输运、弱局域化、电声子相互作用^[14]等, 为基础物理的研究提供模型; (3) 其他石墨类材料(0 维巴基球、1 维碳纳米管、3 维体石墨) 的性质来源于 2 维的 Graphene, 因此 Graphene 的研究不仅可以对以上材料特性给出补充性的解释, 反过来又可以借鉴以上材

料研究结果来发展 Graphene; (4) 优异的电学、磁学等性质^[8, 13, 15, 16], 使得 Graphene 将在纳米电子学、自旋电子学等领域得到广泛应用. 继上一篇关于 Graphene 的制备与结构特性介绍之后, 本文就 Graphene 物性及器件应用方面作一综述.

2 Graphene 的能带结构

尽管长期以来物理学界普遍认为严格的 2D 晶体在自由状态下不可能存在(热扰动使原子在第三个维度上的涨落大于晶格常量, 2D 晶体熔化), 但是关于 Graphene 的理论工作一直在进行. 早在 1947 年 P. R. Wallace 通过理论计算给出了 Graphene 的能带结构^[17], 并以此为基础构建石墨(graphite), 获

* 国家自然科学基金(批准号: 60771037, 10674159, 90406022)、国家高新技术研究发展计划、国家重点基础研究发展计划(批准号: 2007CB936802, 2007CB935503)资助项目

2008-05-09 收到

[†] 通讯联系人. Email: hjgao@iphy.ac.cn

得了关于晶格中电子动力学信息,预言了 Graphene 中相对论现象的存在.虽然当时人们并不相信二维晶体的存在,但是 Wallace 的工作对于石墨的研究起了引导性的作用.

石墨(graphite)作为一种半金属性(semi-metal)材料,在布里渊区边界能带发生交叠,使电子能在层与层之间传输,当 graphite 的层数减少到仅有单层(Graphene)时,能带变为单点交叠的方式(如图 1(a)),而且由电子完全占据的价带和由空穴完全占据的导带对于这些交叠点(K 和 K')完全对称.

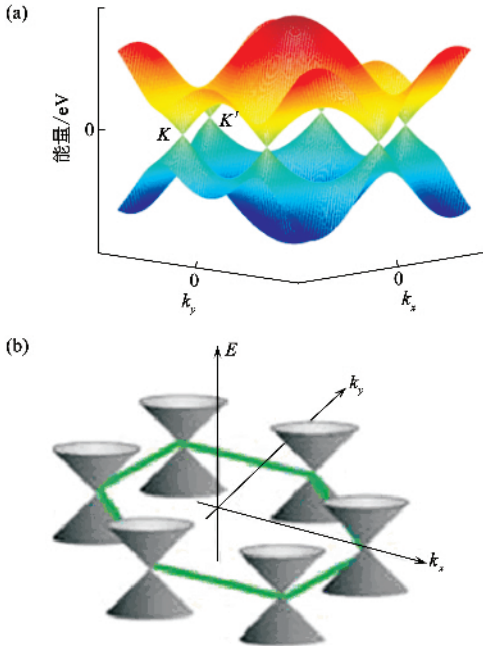


图 1 (a)理论计算给出的 Graphene 的能带结构,在狄拉克点处,能带发生交叠 (b)低能量处(狄拉克点附近)的能带结构采用圆锥形近似,具有线性近似.图(b)引自文献[1]

单层 Graphene 中电子在高对称性的晶格中运动,受到对称晶格势的影响,有效质量变为零(即无质量粒子).这种无质量粒子的运动由狄拉克方程而非传统的薛定谔方程描述.由狄拉克方程给出新的准粒子形式(狄拉克费密子),能带的交叠点 K 和 K' 点也被称为狄拉克点^[2].在低能处(K 和 K' 点附近),能带可以用锥形结构近似(见图 1(b)),具有线性色散关系.在狄拉克点附近,准粒子哈密顿量形式为

$$H = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & k_x - ik_y \\ k_x + ik_y & 0 \end{pmatrix} = \hbar v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k},$$

其中 $\boldsymbol{\sigma}$ 为二维自旋泡利矩阵, \mathbf{k} 为准粒子动量, $v_F = 10^6$ m/s 为费米速度,近似为光速的 1/300,该哈密顿量给出的色散关系为 $E = |\hbar \mathbf{k}| v_F$.值得注意的是

Graphene 中能量 E 与动量 \mathbf{k} 间为线性关系,使得单层 Graphene 表现出许多不同于其他传统二维材料的特性.

在狄拉克点处(K 和 K' 等),波函数属于两套不同的子晶格,需要用两套波函数描述,类似于描述量子力学中的自旋态(向上和向下)的波函数,因此称为赝自旋.由于准粒子采用“2+1”维低能狄拉克方程描述,模拟量子电动力学表述,在 Graphene 中引入手性.手性和赝自旋是 Graphene 中两个重要参量,正是由于手性和赝自旋的守恒,使 Graphene 出现了许多新奇的性质^[3].

对于双层 Graphene,哈密顿量为^[18]

$$H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \begin{pmatrix} 0 & (k_x - ik_y)^2 \\ (k_x + ik_y)^2 & 0 \end{pmatrix},$$

可以看出,此哈密顿量虽然不是严格的狄拉克形式,但是只有非对角项不为零,具有较特殊的形式,类似单层石墨中的哈密顿量形式,仍然给出的是一种准粒子.这种准粒子同样具有手性,但是有效质量不为 0, $m \approx 0.05m_0$ (m_0 为电子质量).双层 Graphene 的结构和低能量处的能带如图 2(a)所示^[19],双层 Graphene 不再具有线性色散关系,而是近似抛物线状能带结构,如图 2(b)所示^[20].

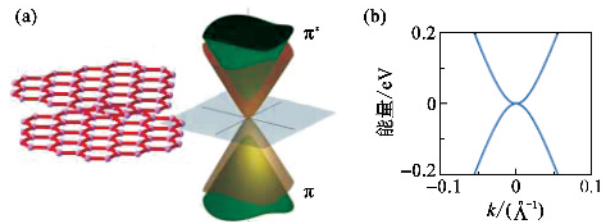


图 2 (a)双层 Graphene 结构示意图与低能量处的能带图 (b)理论计算能带图,导带(价带)中能量较高(较低)的子能带未画出.在低能量处,色散关系不再满足线性关系,而是抛物线形式.(图 2(a)引自[19],图 2(b)引自[20].)

三层以上的 Graphene 实验上没有给出其他新奇的物理特性,且由于能带结构逐渐变得复杂,没有引起过多的关注.

3 Graphene 的基础性质研究

3.1 多体相互作用

Graphite 因在 100—300K 之间具有铁磁、超导涨落^{[21][22]}成为近年来关注的热点.石墨类材料的特性来源于 Graphene,通过对 Graphene 内部多体相互作用(电子与电子、电子与声子、电子与等离子等)的研究可以为石墨类材料的研究给出基础模型.

3.1.1 电子-电子^[23]

对于 Graphene 中的电子与电子之间的相互作用的研究,目前主要集中在对输运性质的影响,如电子与电子相互作用对 Graphene 纳米带输运中磁性的影响,电子在传输过程中与散射杂质的相互作用,以及 Graphene 能带中能谷内、能谷间电子相互作用对电导的影响等。

3.1.2 电子-声子^[14]

Graphene 中的振动及声子性质同样引发人们的兴趣,通过振动及声子性质的研究可以推导出热导率及热容。特别是声子对研究准粒子动力学及电子输运方面显得极其重要。光学激发的电子通过电声子耦合的形式可以被散射到其他状态,电声子的耦合导致的散射可以严重地影响高场下载流子的纳米管弹道输运特性。而在 Graphene 和金属性碳纳米管中,电声子耦合可以改变声子的频率,导致科恩反常、软声子模式及派尔斯畸变。通过电声子相互作用,使 Graphene 能带发生重整。电子与声子的相互作用更是超导存在的机制。

3.1.3 电子-等离子^[24]

Rotenberg 等人通过角分辨光电子能谱发现电子与等离子相互作用同样可以使 Graphene 能带发生重整化,改变能带结构,从而证明了在考虑完整的准粒子动力学时,电子-电子、电子-声子、电子-等离子均具有重要性。

3.2 相对论现象观测^[25]

传统材料中载流子(电子、空穴等)在传输过程中受到外场的影响,其运动速度发生改变,而在理想的 Graphene 中,载流子(狄拉克-费米子)以恒定的速度运动($v_F = 10^6 \text{ m/s}$,光速的 $1/300$),正是由于这种特性使得我们可以在 Graphene 中观测到相对论效应。与高能物理中研究相对论效应的方法相比较,理论预言若使用 Graphene 作为研究不但可以抛弃巨大的粒子加速器,更重要的是可以在低速下观察相对论效应。与高速下的相对论效应相比,Graphene 中的相对论效应将会出现许多新奇的现象。

4 Graphene 的输运特性

2004 年, K. S. Novoselov, A. K. Geim 等人通过使用简单的胶带解理体石墨^[24],轻松地获得了单层自由状态的 Graphene。Novoselov 等利用胶带将石墨逐渐撕薄,在得到的小片石墨薄层的边缘出现单层、双

层、三层等 Graphene 薄片,采用传统光刻工艺,可以将 Graphene 分离,得到自由状态的 Graphene(见图 3)。目前,在大部分有关 Graphene 的研究中,使用的样品是采用此类方法制备。

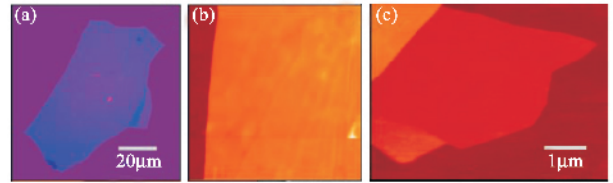


图3 Graphene 薄膜 (a)光学显微镜下观测到的大尺度的 Graphene 薄片 (b)在薄片边缘的 AFM 图像, $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ (c) 单层 Graphene 的 AFM 图像,深棕色为 SiO_2 基底,棕红色为单层 Graphene^[13]

4.1 Graphene 中的反常量子霍尔效应^[13, 18, 26]

量子霍尔效应由于具有宏观表现,一直受到科学界的关注。量子霍尔现象的研究不仅加深了我们对相互作用体系的理解,更为电阻值的量化提供了标准。但长期以来霍尔效应只能在低温下使用,研究一直朝着提高其使用温度的方向努力。Graphene 的出现使室温下观察^[27]和利用量子霍尔效应成为现实。

微力学解理获得的单层石墨都是出现在小石墨薄片的边缘,利用光刻技术将其分离后,通过金属沉积与氧离子刻蚀(制作电极),做成如图 4(a)(b)所示的霍尔条状器件,此类器件都是以 SiO_2 绝缘层作为基底,可以通过外加底电极(在 Si 与 Graphene 之间外加电场)对 Graphene 中载流子浓度等进行调节。在磁场下测量其输运性质,发现反常量子霍尔效应(QHE)和 Shubnikov-de Hass 振荡(SdHOs)^[28]。

4.1.1 单层 Graphene 的量子霍尔效应

由于 Graphene 的特殊结构,其量子霍尔效应不同于传统的 2D 电子气体,对于正常整数量子霍尔效应(见图 4(c)),在电子与空穴转变点处出现平台(零偏压处为绝缘体性质),而在 Graphene 中,霍尔平台出现在半整数处,并且在电子与空穴发生转变处霍尔电导连续变化,没有出现平台(零偏压下仍为金属性)^[4](见图 4(d))。

通过量子电动力学计算,给出磁场中单层 Graphene 朗道能级为

$$E_N = v_F \sqrt{|2e\hbar BN|},$$

其中 $v_F = 10^6 \text{ ms}^{-1}$ 为费米子速度, N 为朗道能级数。

在高磁场下,能级之间的能隙远大于热激活能,这就是室温下能在 Graphene 中观察到量子霍尔效

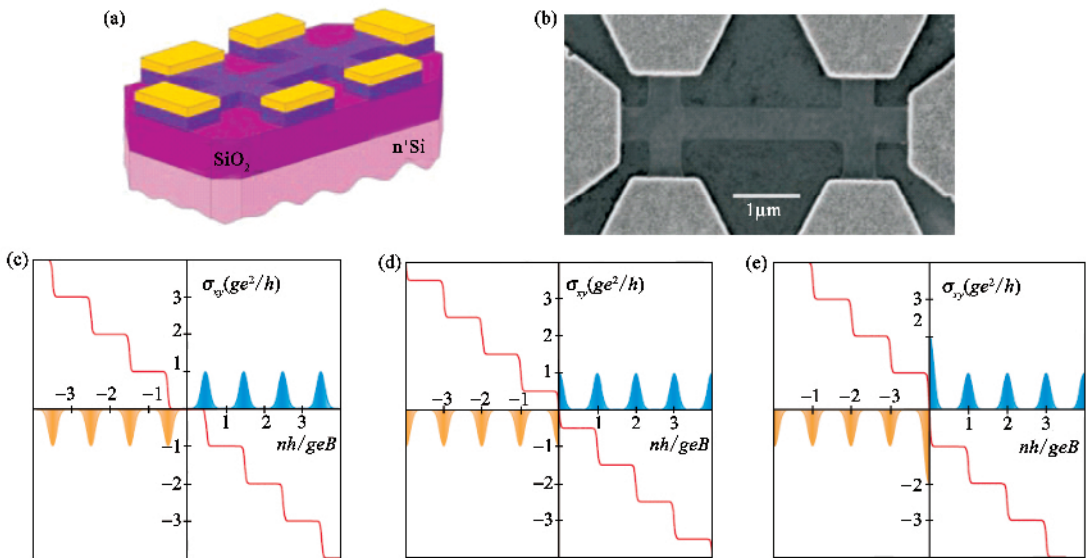


图4 (a)量子霍尔条状器件示意图 (b)实际量子霍尔条状器件照片 (c)正常整数量子霍尔效应 (d)Graphene 中的反常量子霍尔效应 (e)双层 Graphene 量子霍尔效应.

应的主要原因. 当然, 在高磁场下, 高载流子浓度只占据单个能带, 且载流子具有与掺杂浓度无关的高迁移率, 对室温下存在霍尔效应也起了一定作用. 在忽略塞曼劈裂和自旋轨道相互作用时, 在无相互作用的单粒子图景下, 计算得到的 $\sigma_{xy} = g_s (N + 1/2) e^2/h$, 解释了 Graphene 中的反常霍尔效应.

Graphene 中量子霍尔效应的另一种解释是基于 Berry 相方法^[1]: 由于 Graphene 特殊的能带结构, 使得 Graphene 中的自旋与轨道之间的相互作用, 产生 π 相位的积累(即波函数旋转 360° , 不能与原波函数重合, 而是存在 180° 相位差), 在量子霍尔效应中表现为半个台阶的平移.

4.1.2 双层 Graphene 的量子霍尔效应

双层 Graphene 量子霍尔电导除在 $N = 0$ 处连续变化无台阶外, 与正常二维体系无明显区别. 理论计算给出:

$$E_N = \pm \hbar\omega \sqrt{N(N-1)},$$

在 $N = 0$ 和 $N = 1$ 时, 能带发生简并, 正是这个额外的简并导致 $N = 0$ 位置处的台阶消失(见图 4(e)).

虽然理论上对 Graphene 中量子霍尔效应给出了令人满意的解释, 但是近来研究发现, 除在上述公式给出的位置出现霍尔量子平台外, 在其他位置也出现了量子平台(如图 5 中所标注的 $0, \pm 1, \pm 4$ 位置), 这些新态出现(量子霍尔平台)吸引了众多目光.

在二维电子系统中, 当费米能级位于朗道能级之间的能隙中(从而能级填充数 $n_s/(eB/h)$ 为一整

数 ν) 时, 出现量子霍尔平台 $\sigma_{xy} = \nu e^2/h$. 当石墨单层中电子自旋简并和自旋简并都未解除时, 对电子来说, $N = 0$ 的电子朗道能级为 2 重简并, 其他 $N \geq 1$ 的朗道能级为 4 重简并, 所以在能隙处, $\nu = 4N + 2$, 相应霍尔平台值为 $\sigma_{xy} = (4N + 2) e^2/h$. 如果在强磁场下, 电子自旋简并被解除, 新出现的能隙中心($\nu = 2N + 2$)就会出现新的量子霍尔平台 $\sigma_{xy} = (2N + 2) e^2/h$. 比如, 在图 5 中 $\nu = 4$ 的平台(被实验证明)是由于 $N = 1$ 的朗道能级发生自旋分裂而增加的. 最后, $\nu = 1$ 的量子霍尔效应被认为是由于 $N = 0$ 的朗道能级发生自旋分裂的结果^[28].

4.2 Graphene 中的弱局域化问题

虽然 Graphene 中的很多新奇的现象可以用这种源于蜂窝状晶格对称性的相对论性粒子运动狄拉克方程来描述, 但是无序(Graphene 卷曲、形貌缺陷等)仍然扮演着重要角色. 在自洽玻恩近似(self-consistent Born approximation, SCBA) 框架下, 对这种蜂窝状晶格结构上的 2D 电子气的态密度和局域化电导, 以及局域化电导修正进行了研究. 理论计算表明, 当 Graphene 两个能谷间的散射时间足够长时, 这些缺陷(Graphene 卷曲、形貌缺陷等)可以诱导单个能谷内的哈密顿量发生时间反转对称性破缺, 进而抑制局域化电导的修正, 甚至使常温下观察到的磁阻现象消失^[6, 29, 30].

Graphene 另外一个引人注意的原因是有关最小量子化电导问题. 当 Graphene 中的载流子(电子、空

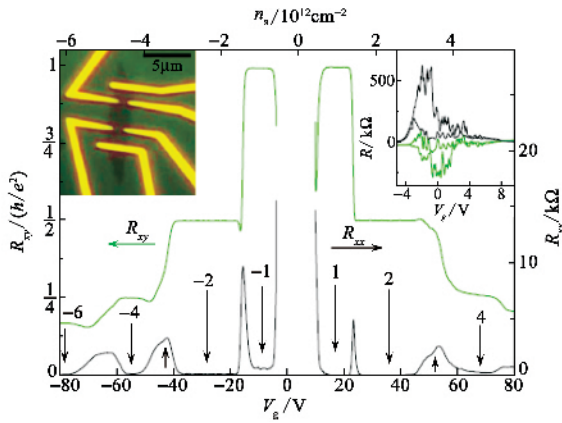


图5 利用 Graphene 做成的霍尔条状器件结构(左上角插图),测得霍尔电阻 R_{xy} 随外加门电压 V_g 的变化. Graphene 量子霍尔电阻不仅在单粒子图景下给出的位置 $4(N + 1/2)$ 处出现平台,在其他位置,如图中 $\pm 1, \pm 4$ 处也出现了量子霍尔平台(新量子霍尔态)

穴)的浓度变为零时,测量发现在 Graphene 中仍然存在一个金属性的量子化电导 e^2/h . 这说明即使是在载流子浓度为零时,Graphene 仍然保持金属性,不存在强局域化效应. 对于最小量子化电导存在,早期认为是由 Graphene 特殊的结构导致的,但是近来人们的目光更加关注由于无序等原因导致的最小量子化电导的存在^[31].

5 应用前景

Graphene 作为一种半金属性(semi-metal)材料,内部载流子浓度高达 10^{13} cm^{-2} ,而且由于 Graphene 特殊的能带结构,载流子可以在电子与空穴之间连续调节,使 Graphene 呈现出 n 型、p 型特性. 由于高度对称的晶格结构,使得 Graphene 内部载流子的迁移率达到 $15000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$,而且实验表明,这种迁移率几乎与温度无关,说明即使在室温下,Graphene 的迁移率仍然主要受杂质或缺陷的影响,通过提高晶体质量,可以提高载流子的迁移率(高达 $100000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). 这些特性为 Graphene 在未来电子学中的应用奠定基础.

5.1 Graphene 在微电子学中的应用

自从场效应管发明以来,人们一直尝试将电场效应应用到金属材料上,制造金属基场效应管. 利用金属制造晶体管不仅可以将尺度做小,而且可以降低功耗,并且使用频率高于传统半导体. 但是由于金属屏蔽效应,电场在金属中的穿透深度小于 1 nm,因

此制造金属晶体管时需要使用原子级厚度的金属薄膜. 但是由于热动力学原因,当金属薄膜达到纳米级别时不能稳定存在. 另外,对于金属而言,电场效应诱导的载流子浓度一般不会超过 10^{13} cm^{-2} ,比纳米尺度的金属薄膜中的本征载流子浓度低几个量级(近似可以忽略),通过电场效应很难实现调制载流子浓度,因此利用金属制造晶体管一直没有实现.

半金属 Graphene 不仅具有高载流子浓度和载流子迁移率,亚微米尺度的弹道输运特性和电场调制载流子特性,而且可以在室温下稳定存在,为 Graphene 的实用化奠定了基础. 利用 Graphene 制造的晶体管可以实现低功耗、高频率、小型化等特性.

由于 Graphene 是半金属性材料(semi-metal),在狄拉克点处能带交叠,没有带隙,因此很难实现开关特性. 为了使 Graphene 可以应用于晶体管的制造,通过各种方法在 Graphene 中形成带隙:

(1)通过对称性破缺场或相互作用等使 Graphene 简并度降低,朗道能级发生劈裂,在导带与价带之间引入能隙(量子霍尔顺磁). 这方面工作目前主要集中在双层 Graphene 上,通过掺杂^[19](见图 6)、外加电场^[20](见图 7)以及基底作用诱导^[32](见图 8)等方式引入对称破缺,实现人工调制能隙.

(2)对于弱无序体系,被弱屏蔽的库仑相互作用可以改变带粒子图景,使 Graphene 出现能隙(量子霍尔铁磁)^[33].

(3)通过尺寸效应或量子受限(如在 Graphene nanoribbons(纳米带))引入能隙. Barone 等人通过密度泛函计算预言,对于手性纳米带,导带与价带间的带隙随着手性角的变化发生振荡^[34]. 对于某些类型的 Graphene 纳米带,通过调节纳米带宽,也可以实现对带隙宽度的调节(能隙与纳米带宽之间存在反比关系).

基于以上带隙调制原理,Gu^[35]所在小组与 Wu^[36]小组分别在 SiC 表面制备出了场效应晶体管.

5.2 Graphene 纳米带在自旋电子学中的应用

5.2.1 自旋过滤

Graphene 纳米带作为 Graphene 向器件化方向发展的一个方向,受到越来越多的关注. 对于 Graphene 纳米带,把两个边缘都是以 zigzag 类型结束的称为 zigzag 型纳米带(ZGNR). 在 ZGNR 边缘,存在边缘态,这种边缘态沿纳米带纵向拓展,而沿纳米带横向迅速衰减. 这些态在费米能级附近形成两度简

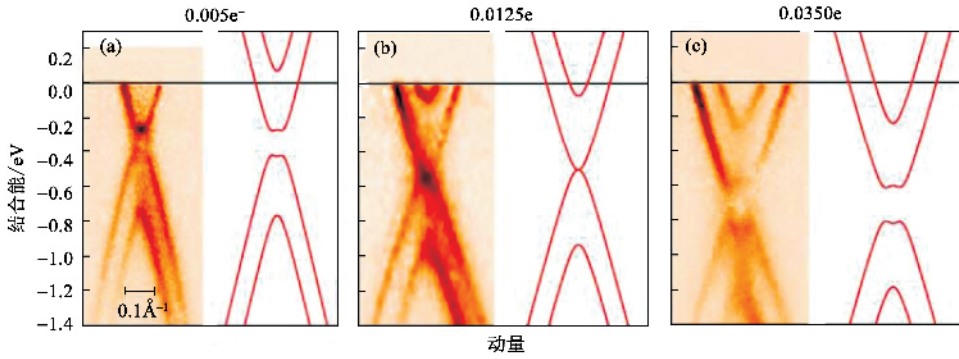


图6 利用角分辨光电子能谱(ARPES)研究掺杂对带隙的调制作用.图中左边给出实验观测到的结合能随动量的变化,右边为给出的理论模拟.(a) SiC 基底上生长的双层石墨,少量的 K 掺杂,带隙存在.(b) 增加掺杂浓度使能带闭合.(c) 继续增加掺杂浓度,带隙再次出现.图上方的数据为每个 Graphene 单胞中由于 K 掺杂而引入的电荷

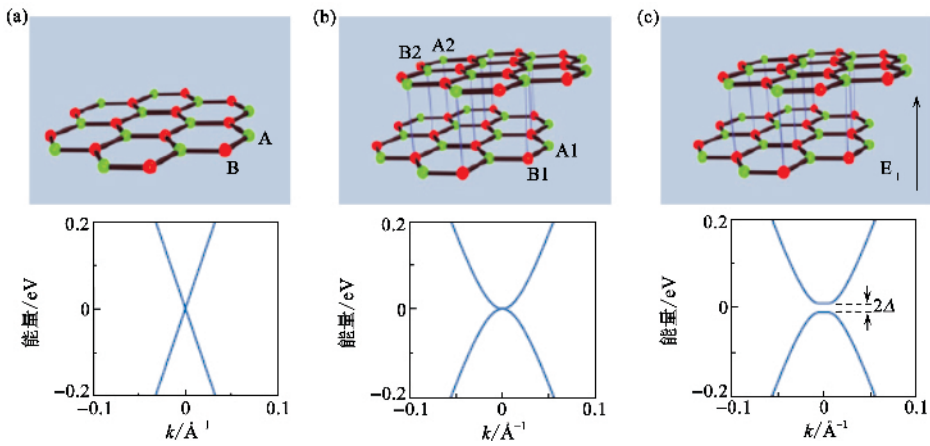


图7 电场效应对能带的影响.(a)与(b)分别为单层石墨、双层石墨的示意图和能带结构.(c)外加电场后,导致双层石墨带隙的出现

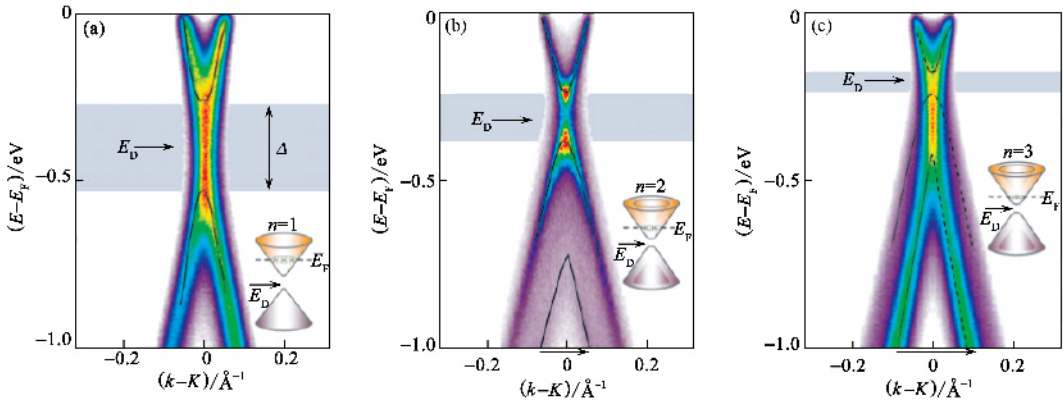


图8 通过角分辨光电子能谱(ARPES)观测到的 SiC 基底上生长的 Graphene 带隙宽度 Δ 随层数 n 的变化,图中纵坐标为能量,横坐标为动量,费米能级 E_F 为能量参考零点, k 为狄拉克点.(a) 单层 Graphene 的带隙.(b) 双层 Graphene 的带隙.(c) 三层 Graphene 的带隙.随着层数的增加,基底的影响在变小,带隙在变窄

并.出于能量的考虑,对于 ZGNR 每条边缘,自旋自旋形成铁磁耦合,而两个铁磁耦合的边缘之间通过反铁磁耦合构成系统的基态.费米面附近主要为边

缘态,在外加均匀电场时,受影响最大的是这些边缘态,通过电场可以对这些边缘态施加影响.在 ZGNR 外加横向均匀电场时,将导致两侧的电势不同而出

现电势差,使两侧的能带位置相对费米面发生移动(如图9(a)、9(b)).外加电场导致 α 自旋态能隙加大,而 β 态能隙减小甚至发生交叠.因此外加电场可以改变 Graphene 的传导状态,对于 α 态呈现为绝缘性,而对于 β 态呈现为金属性,这种特性被称为半金属特性(half-metal)^[37].利用以上特性,可以实现自旋流的过滤、巨磁阻效应等,从而为 Graphene 在自旋电子学中应用奠定基础.

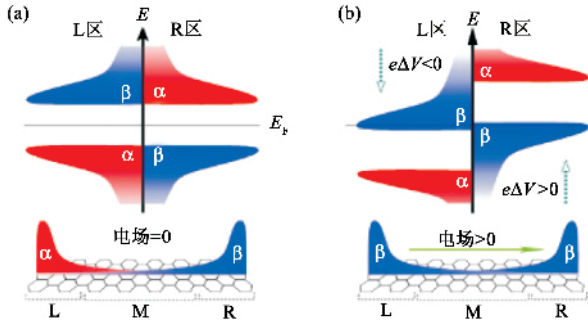


图9 (a)无偏压下 ZGNR 费米面附近边缘态能带结构 (b)外加横向偏压下,边缘态的变化, α 态分离,显示绝缘体特性, β 态发生交叠,呈现金属性

5.2.2 信息存储

Daniel Gunlycke 等通过 DFT 计算认为,虽然上述 ZGNR 边缘自旋存在自发极化,但是当外加电压超过一个阈值后,存在一个电压范围,在该电压范围内,若 ZGNR 中有弹道电流,此时边缘自发极化态和非极化态可以共存.这种现象可以用来模拟二进制数,用于信息存储,测量通过 ZGNR 的电流,能够进行信息的读取^[38].

Graphene 纳米带具有与碳纳米管类似的低维材料的特征以外,与碳纳米管的本质区别在于存在悬挂键. Graphene 纳米带边缘大量的悬挂键为修饰纳米带的特性提供了便利.理论计算表明,通过不同基团修饰,可以改变 Graphene 纳米带的磁性、稳定性和半金属(half-metal)存在的控制电压范围,甚至通过不同的官能团改变边缘碳原子的键长和键角,实现金属-绝缘体转变等.

5.3 Graphene 在分子电子学中的应用

分子电子学所面临的一个问题是如何制造大面积可控有序阵列,因此模板调制方法在纳米科学的研究中占有重要地位,目前大部分模板采用微加工技术法获得.但是,利用微加工技术获得模板,成本过高,可控性及加工效果均难以达到理想程度.因此需要一种新的方法来实现模板功能,Graphene 的出

现或许可以满足这种需求.

当 Graphene 外延生长在某些过渡金属表面时,由于晶格失配或导致摩尔条纹的出现,由于摩尔条纹不同位置处的电子态密度不同,对外来沉积物的生长具有调制作用,因此可以利用摩尔条纹作为模板.

N'Diaye 等人通过气相沉积的办法将 Ir 蒸发到带有摩尔条纹的 Graphene 模板上(见图10),实验发现在 500K 以下时,Ir 团簇性能稳定,且高度有序,通过控制实验条件,可以实现团簇尺度在 4—130 个原子之间调节^[39],从而在阵列化生长方面开辟了一条新的道路.

与碳纳米管相比,Graphene 的另外一个优越性体现在 Graphene 可以与传统的光刻技术结合起来,刻蚀出各种形状、宽度、手性的纳米带,制造各种类似硅基电子学中的器件.由于 Graphene 纳米带的导电特性主要受以上三个因素影响,因而可以在大尺寸的 Graphene 上刻蚀出类似传统硅基的集成电路.利用光刻技术,甚至可以获得单个正六角结构,从而在分子电子学、纳米电子学和微电子学之间架起了桥梁.

5.4 Graphene 在能源方面的应用——氢气存储^[40]

氢气作为新一代燃料在投入使用中存在着亟待解决的存储问题,如何存储氢一直困扰着人们.碳纳米管的出现为存储氢提供了一条道路,但是仍然存在一系列问题. Graphene 的出现让人们再次看到了希望.

利用 Graphene 存储氢气目前成为热点问题. DFT 计算表明,当在 Graphene 表面先吸附某些原子(例如过渡金属、碱金属)时,Graphene 对氢气的吸附能力大于干净的 Graphene.理论解释为,吸附的增原子与基底间发生了电荷转移,改变了局域电荷密度,从而增强了氢吸附能力.

5.5 Graphene 在热电方面的应用

高鸿钧小组在 Ru(0001)基底上成功地制备出大面积、高度有序的 Graphene 后^[41],利用低温 STM 非弹性隧穿谱(IETS)对单层、双层 Graphene 的声子谱进行了研究^[42].实验发现,与自由状态的单层 Graphene 声子谱相比,声子峰的位置发生平移.给出的解释为(1)生长在 Ru(0001)表面上的 Graphene 由于受到基底影响,与基底发生相互作用,存在电荷

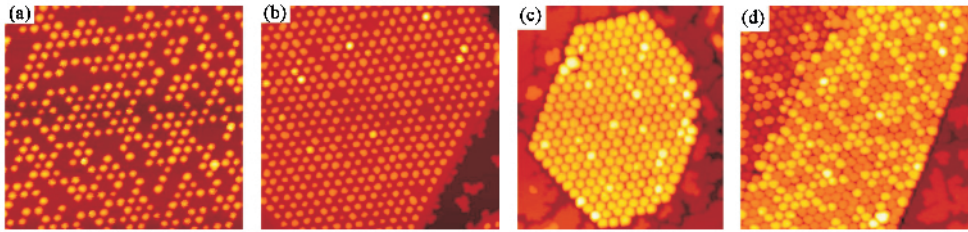


图 10 不同覆盖度 (a) 0.03 (b) 0.10 (c) 0.80 (d) 1.50 分子层] 的 Ir 团簇在 Graphene 表面的生长

转移,声子谱发生变化。(2)由于 Graphene 与 Ru 晶格之间不是完全匹配,使 C—C 键之间存在应力,从而改变声子谱特性。Graphene 声子谱的研究,对 Graphene 中的热传导、热动力学等方面具有重要意义,为 Graphene 中的多体相互作用的研究提供基础。

继声子谱之后,高鸿钧小组利用四探针 STM 对其热电性质进行研究^[43]。利用涂有 Ir 的 W 针尖放置在 Graphene/Ru(0001)表面,构成回路,测量其热电特性。与体石墨、干净的 Ru(0001)体系不同,Graphene/Ru(0001)体系不但具有大的热电势,而且热电势的极性能够进行可逆的调制,为 Graphene 在热电发电机等方面的应用开拓新道路。

6 展望

Graphene 这颗凝聚态物理与材料科学中的新星,因其特殊的能带结构及载流子的手征性,在电学、磁学等方面表现出优异的特性。虽然自由状态的 Graphene 在 2004 年才获得,但是短短几年的发展已使 Graphene 在众多领域崭露头角。Graphene 不仅为基础物理的研究提供理论模型,更为新的物理现象的观测提供实验平台,推动了凝聚态物理、量子电动力学的研究,在凝聚态物理与相对论物理之间搭起了一座桥梁。

结合传统微加工技术,各种器件(p-n 结、场效应晶体管、单分子探测器等)已经被实验所实现,使 Graphene 体现出巨大的应用潜力。虽然 Graphene 在微电子学、纳米电子学、自旋电子学、能源存储等方面具有广泛应用前景,但是大量的、高质量的 Graphene 样品的获得仍然是困扰着人们的问题。利用微力学解理方法获得的 Graphene 强烈依赖所使用的石墨,目前所能得到的最大面积仅为微米量级,而且效率低下,很难在产业中使用。利用碳化硅分解获得的 Graphene 具有大量缺陷,过渡金属表面生长的 Graphene 不易分离等都为 Graphene 的产业化提出

了问题。Graphene 的制备方法仍需要进一步的完善。

参 考 文 献

- [1] Zhang Y B, Tan Y W *et al.* Nature , 2005 , 438 : 201
- [2] Novoselov K S, Geim A K *et al.* Nature , 2005 , 438 : 197
- [3] Morozov S V, Novoselov K S *et al.* Physical Review Letters , 2006 , 97 : 016801
- [4] Novoselov K S, McCann E *et al.* Nature Physics , 2006 , 2 : 177
- [5] Tworzydło J, Trauzettel B *et al.* Physical Review Letters , 2006 , 96 : 246802
- [6] Morpurgo A F, Guinea F. Physical Review Letters , 2006 , 97 : 196804
- [7] Areshkin D A, Gunlycke D *et al.* Nano Letters , 2007 , 7 : 204
- [8] Heersche H B, Herrero P J *et al.* Nature , 2007 , 446 : 56
- [9] Arellano J S, Molina L M *et al.* Journal of Chemical Physics , 2000 , 112 : 8114
- [10] Schedin F, Geim A K *et al.* Nature Materials , 2007 , 6 : 652
- [11] Dragoman D, Dragoman M. Applied Physics Letters , 2007 , 91 : 203116
- [12] Hill E W, Geim A K *et al.* Ieee Transactions on Magnetics , 2006 , 42 : 2694
- [13] Novoselov K S *et al.* Science , 2004 , 306 : 666
- [14] Tse W K, Das S S. Physical Review Letters , 2007 , 99 : 236802
- [15] Fernandez R J, Palacios J J. Physical Review Letters , 2007 , 99 : 177204
- [16] Lai Y H, Ho J H *et al.* Physical Review B , 2008 , 77 : 085426
- [17] Wallace P R. Phys. Rev. , 1947 , 71 : 622
- [18] Geim A K, Novoselov K S. Nature materials , 2006 , 6 : 183
- [19] Ohta T, Bostwick A *et al.* Science , 2006 , 313 : 951
- [20] Oostinga J B, Heersche H B *et al.* Nature Materials , 2008 , 7 : 151
- [21] Kopelevich Y, Esquinazi P, Torres J H S *et al.* Phys. , 2000 , 119 : 691
- [22] Kempa H, Kopelevich Y *et al.* Solid State Commun. , 2000 , 115 : 539
- [23] Zarea M, Sandler N. Physical Review Letters , 2007 , 99 : 256804
- [24] Bostwick A, Ohta T *et al.* Nature Physics , 2007 , 3 : 36
- [25] Neto A C, Guinea *et al.* Physics World , 2006 , 19 : 33
- [26] Zhang Y, Jiang Z *et al.* Physical Review Letters , 2006 , 96 : 136806
- [27] Novoselov K S, Jiang Z *et al.* Science , 2007 , 315 : 1379

- [28] Berger C , Song Z M *et al.* Journal of Physical Chemistry B , 2004 , 108 : 19912
- [29] Aleiner I L , Efetov K B. Physical Review Letters , 2006 , 97 : 236801
- [30] Peres N M R , Guinea F , Castro Neto A H. Physical Review B , 2006 , 73 : 125411
- [31] Asgari R , Vazifeh M M *et al.* Phys. Rev. B , 2008 , 77 : 125432
- [32] Zhou S Y , Gweon G H *et al.* Nature Materials , 2007 , 6 : 770
- [33] Nomura K , MacDonald A H. Physics Review Letters , 2006 , 96 : 256602
- [34] Barone V , Hod O *et al.* Nano Letters , 2006 , 6 : 2748
- [35] Gu G , Nie S *et al.* Applied Physics Letters 2007 , 90 : 253507
- [36] Wu Y Q , Ye P D *et al.* Applied Physics Letters , 2008 , 92 : 092102
- [37] Son Y W , Cohen M L *et al.* Nature , 2006 , 444 : 347
- [38] Gunlycke D , Areshkin D A *et al.* Nano Letters , 2007 , 7 : 3608
- [39] N'Diaye A T , Bleikamp S *et al.* Physical Review Letters , 2006 , 97 : 215501
- [40] Arellano J S , Molina L M *et al.* Journal of Chemical Physics , 2000 , 112 : 8114
- [41] Pan Y , Du S X , Gao H J. Chinese Phys , 2007 , 3151
- [42] Zhang H G , Zhang Y Y , Pan Y *et al.* to be published
- [43] Cai J M , Hu H , Pan Y *et al.* to be published

· 封面故事 ·

石墨烯晶体的微观起伏

最近发现石墨烯晶体具有独特的电子结构,其载流子的运动规律与无质量的相对论粒子相同.虽然石墨烯被认为是由碳原子紧密排列而成的单层蜂窝状结构,但其物理结构依然有令人不解之处.一方面,石墨烯表面上看是严格的二维晶体,电子可以在其中传输近1微米而不会被散射,而另一方面,根据简谐近似理论和实验观测,完美的二维晶体不可能在自由状态下存在.这种矛盾在现实中可以在一定程度上得到缓解.因为石墨烯晶体一般情况下生长在衬底上,或者嵌在某些三维基体里,从而可以认为它是某个大的三维晶体的一部分,而非独立的二维晶体.

封面图为处于自由状态的悬空石墨烯的原子结构示意图,它是根据亮场透射式电子显微镜下观测到的图形绘制的.图中的石墨烯晶体薄膜自由地悬空置于微小的脚手架上,与外界没有直接的接触作用,也不是某个大的三维晶体的一部分.在电子显微镜下,可以看到单原子层薄膜并不是完美的二维平面.它的表面折皱与水平面有时有数度的夹角,这种折皱起伏的广度在10—25nm,高度可达1nm.更进一步,电子衍射谱可以用来研究石墨烯晶体的表面状况.由于表面的起伏,入射电子束感受到不同角度微观折皱的影响,因此改变电子束入射角度对衍射强度的影响不大,而多层石墨烯的表面起伏很小,衍射强度随电子束入射角的变化而改变很大.这种折皱起伏的分布是基本稳定的,不随时间变化.根据热动力学理论,完美的二维晶体是不稳定的.这种在第三维的微观折皱起伏是石墨烯晶体的固有性质,使得高质量的晶体结构更加稳定.折皱的物理起因可能是平面外的弹性张力引起的弯曲形变,而且不产生缺陷.这种弹性折皱与石墨烯中载流子的高迁移率吻合,而且可以用来解释其独特的传输性质,例如石墨烯对弱局部化的抑制等.

感谢德国 Ulm University 的 Jannik Meyer 博士提供并授权使用此图片.

(美国伦斯勒理工学院太赫兹研究中心 韩鹏昱)

· 物理新闻和动态 ·

能量流决定行星和恒星的磁场强度

地球、木星以及那些快速旋转的低质量恒星的磁场是由对流驱动的“发电机”产生的.不同行星与恒星的磁场强度可相差3个数量级.至今还不清楚引起如此大差别的关键因素是什么.德国的科学家将由地质发动机模型(geodynamo models)导出的标度律加以推广,并应用于具有高的层密度的快速转动的恒星.标度律的原理是:可用于产生磁场的能量流决定着磁场强度.这一标度律与所观察到的地球、木星、年轻的收缩的恒星和快速转动的低质量恒星的磁场强度相符合,尽管这些星体的物理状态是非常不同的.作者预言,快速转动的褐矮星和大质量的太阳系外的行星的磁场强度足够高,使得在地球上通过对强磁场发射的无线电波的观测就能观察到这些星体.

(树华 编译自 Nature , 2009 457 : 167)