

引言：神奇的新材料

纵观人类社会的发展，新型材料的发现和使用是非常关键和重要的一环。这也是为什么人类历史长河中的不少阶段是以当时使用的热门材料而命名的。大约在距今 250 万年以前，第一批人造的石头工具在非洲开始出现，一直到大约 4000-5000 年之前才开始有了冶金技术。因此，考古学家们将最早那一段比两百万年更漫长的史前期，称为石器时代，因为那是早期人类以石头作为材料制作工具的年代。当然，所谓石器，是广义的。实际上，木材、骨头、贝壳、鹿角和其他的天然材料当时也被广泛地使用。特别是在所谓石器时代的后期，粘土等材质被烧结而制成了陶器，所以如果细分的话，那段短时期可称为陶器时代。之后，随着时间的推移，伴随着一系列冶金技术的发展和革新，人类又经历了红铜时代、青铜时代、铁器时代。再后来，又有了被历次技术革命所推动的蒸汽时代、电气时代、原子时代……，直到现在，人类正行进在以硅材料为主导的信息时代。

技术推进社会，材料改变时代，这是毋庸置疑的。此外，材料的性能对各种应用技术的安全性至关重要，也是一个不争的事实。历史上，以及现代社会，因为材料原因造成的事故不少。人类文明发展史，就是如何改进和创造更多更好的材料、更合理更安全地使用材料的历史。

从一百多年来颁发的诺贝尔物理奖和化学奖中，材料之重要也可见一斑：诺奖得主中，因发现和研究材料而得奖之人，占据了不小的比例。

这篇长文将要介绍的材料—石墨烯，其发现者荣获了 2010 年的诺贝尔物理学奖，是近年来材料研究与诺奖挂钩的著名例子。英国曼彻斯特大学的两位教授：海姆和诺沃肖洛夫，在石墨烯材料方面进行的卓越研究，开启了新型二维纳米材料研究应用之大门。

什么是二维纳米材料呢？首先解释“二维”在这儿的意思。众所周知，我们生活在一个三维空间中，任何具体的物体，包括材料，都应该是三维的。即使是一张纸，有长度、宽度之外，还有厚度。这个“长、宽、厚”便是 3 个空间维度大小的体现。

不过，这儿所谓“材料”，指的是晶体电子材料。维数被定义为材料中电子自由运动的维度范围。也就是说，如果电子可以在 $(x、y、z)$ 3 个方向自由运动，则是 3 维材料。如果电子只能在 2 维晶格中的 $(x、y)$ 平面上自由运动，而是 2 维材料。相应地，1 维材料便意味着电子只能在一条直线上运动，而 0 维材料中的电子被束缚在空间中的一个点。

电子自由运动的范围，与材料的空间尺寸有关。例如，将材料在 z 方向切成薄片，使得电子 z 方向运动受到限制。这种材料片薄到一定的程度时便能被看成是 2 维材料。

要多薄才算 2 维呢，实际上是因具体情况而定的，这也就是“纳米”一词所表达的意思。纳米 (nanometer, 简称为 nm)，是一个很小的长度单位： $1 \text{ nm} = 0.000000001 \text{ m}$ 。所谓纳米材料，一般指结构尺寸在 0.1 至 100 纳米范围内的材料。

纳米技术为研究纳米材料之技术。其目标是利用对单个原子或分子直接操作的技术，来研究和构造新型物质结构。

石墨烯并不是在实验室里用纳米技术操纵单个原子制造出来的，但它在尺度和结构上属于2维纳米材料。如此的薄片结构，使得石墨烯具有很多优异的特性，如高导电性、高比表面积、高导热性和优异的机械性能等，在很多领域都有很好的应用前景。石墨烯的发现大大地促进了纳米材料合成技术的发展。其原理涉及量子理论、狭义相对论、以及拓扑学。这个来自“象牙塔”的新材料，不仅是材料学家的宠儿，工程应用方面大有用武之地，还有助于人们对量子理论的深入探究，为物理学发展和突破作出贡献。因此，石墨烯及其它纳米材料，成为近年来备受关注的研究课题，其研究和应用之热潮至今未衰。

有关石墨烯的性质和理论，大多数人只是知其然而不知其所以然。有关石墨烯的应用，则由于媒体报道中的诸多炒作夸大之词，给公众造成了许多混淆和疑惑。

那么，石墨烯到底是什么？有何神奇之处？与其相关的物理原理和应用前景究竟如何？本文以通俗的语言，深入浅出地为公众解释这种新材料，还其物理本质。通过石墨烯的发现过程，为读者讲述有关研究者们饶有趣味且颇具传奇色彩的科研故事。帮助研究开发人员广开思路，有所启发，将这种新材料进一步发扬光大，造福人类。石墨烯的特殊性质，来源于它的二维晶体结构。特别是其电子输运性能，与其能带结构密切相关，因此，文中也简要地介绍了一点量子论、固体物理及能带论的知识，从而解释石墨烯能带狄拉克锥的相对论特性，然后，介绍石墨烯与拓扑学的关系。最后，简要介绍石墨烯的应用。

第一章：背后的故事

如果让你想象一种世界上最薄的材料，你会认为它的厚度是多少？你的想象不会是毫无根据的凭空猜测，因为你已经具有现代科学的基础知识。高中化学课本告诉我们：化学元素可分割的最小单元是原子。那么，大多数人自然可以得出结论，最薄的稳定固体材料应该是由一层原子构成的吧！想到这儿，也许你会有点兴奋，哇，用单个原子层构成的材料！它的厚度将是多少？它会有哪些奇特的性质？又如何将这种材料制造出来，应用于技术中呢？

要回答上述问题，还得看看构成这种材料的基础原子是什么？构成的方式如何？不过，现代的科学已经给我们提供了一个绝佳的例子，这种最薄的材料已经被发现或“制备”出来了，对它的研究开发已经有了十多年的历史，它正在一步一步地寻求更广阔的应用方向，逐渐走向我们的生活，这种材料就是我们将要开始向大家介绍的“石墨烯”。

1. 何谓石墨烯

理想的石墨烯是由单层碳原子紧密堆积成的二维蜂巢网状晶格结构，看上去就像由六边形网格构成的平面（或近似于平面）。每个碳原子通过三个共价键与周围碳原子构成正六边形，如图 1-1-1 所示。单层石墨烯的厚度仅为 0.335nm（纳米），约为头发丝直径的二十万分之一，是世界上最薄的材料。

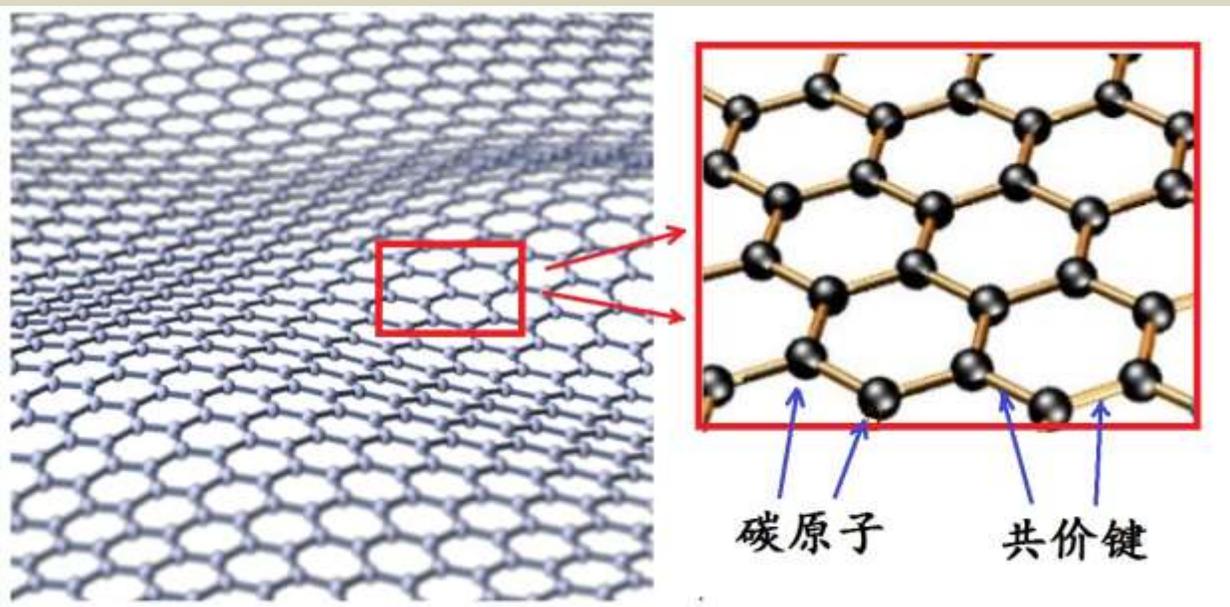


图 1-1-1: 石墨烯的六边形网状结构

为什么把它叫做石墨烯？因为它来自石墨，也就是人人都熟悉的铅笔笔芯所用的那种材料。铅笔的名字是个历史的误会，事实上，铅笔芯中并没有铅，它的主要成分是石墨，而石墨是由碳原子构成的。

早在公元 16 世纪，英国人在一个叫巴罗代尔（Borrowdale）的地方，发现了某种大量的黑色矿藏，这种矿石黑黝黝、油光光的，当地的牧羊人常用它在羊身上画记号，用以确定是谁家的羊？哪一只羊？发现矿藏的几个文化人受此启发，心想：这玩意儿能在羊皮上画，也应该能在纸上留下痕迹吧，可以用来写字啊！不过，他们当年误以为这是与古罗马人用纸包着写字的铅是同一种东西，只是比铅更软更黑，写出来的字清楚漂亮多了，于是，他们将这些黑色矿石称作“黑铅”，实际上就是我们现在所说的“石墨”。不久之后，英王乔治二世索性将巴罗代尔石墨矿收为皇室所有，把它定为皇家的专利品。1761 年，德国化学家法伯将石墨变成石墨粉，同硫磺等其它物质混合制成一条一条的成品，再将它们夹在木条中，成为最早的铅笔。从那时候开始，铅笔工业便随着巴罗代尔石墨矿的开采而兴旺发达起来。现在，400 多年过去了，你如果到巴罗代尔旅游，还可以见识到附近 Keswick 的博物馆里，陈列展示着一只号称世界最大的铅笔，记录着这段历史的痕迹，“铅笔”这个名字也就将错就错，沿用至今。

一直到了 1779 年，瑞典化学家谢勒（Carl Scheele）才发现黑铅并非铅，而是由碳原子构成的，之后，德国地质学家沃纳（Abraham Gottlob Werner）将这种物质的名字从黑铅改为石墨（Graphite），因为这个单词在希腊文中表示“书写”的意思。智慧的中国人将它翻译成汉语“石墨”一词，意即“石中之墨”，也可谓言简意赅、准确无误。

英国人在巴罗代尔发现的石墨，让商人赚满了钱包，也让铅笔走向世界，为传扬人类文化立下汗马功劳。不过，他们可能万万没有想到，当今的科学家，从那黝黑柔软的石墨中，制造出了一种超薄超强又超透明的材料。这就是石墨烯，那个“烯”字从何而来呢？是源于化学中对单原子层结构的描述。

如今，我们初步认识了石墨烯之后，再倒回头去看石墨的结构，发现原来它就是一层一层重叠起来的石墨烯，犹如重叠起来的一副扑克牌。换言之，石墨烯是石墨结构中最薄的一层。当我们用铅笔在纸上轻轻一划，没准儿就制造出了一小片石墨烯！见图 1-1-2。

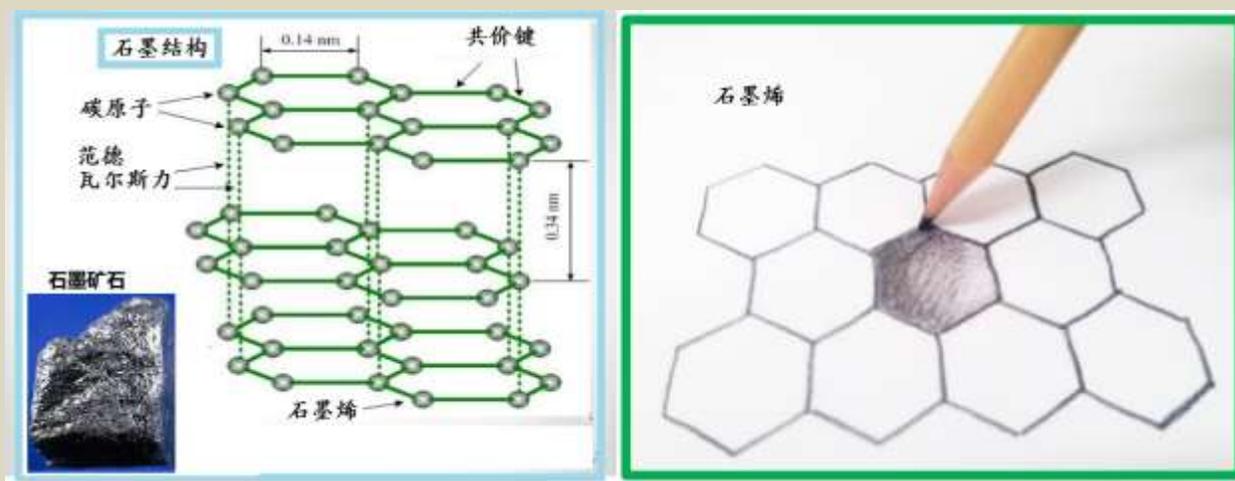


图 1-1-2：从石墨到石墨烯

石墨烯虽然是石墨中的一层，但绝不是石墨！尽管它们的名字也只差一个字，但这一字之差却决定了它们性能及其制备难度上的天壤之别。石墨是石墨矿中开采出来粗加工产品，石墨烯却是象牙塔中走出来的难得的新材料，不可以假乱真！

实际上，理论物理学家在早期并不看好这种单原子层的 2 维材料，认为它们是不稳定的。前苏联有一位著名的理论物理学家列夫·朗道（Lev Landau，1908 年—1968 年），在上世纪 30 年代就从理论上证明了 2 维晶体的不稳定性^[1]，认为二维材料在常温下无法存在于自然界中。

朗道是研究晶体的专家，固体物理及凝聚态物理的奠基人，他的观点和判断非同小可，从而使得大多数人都在二维材料的实验开发中望而却步：既然不稳定，又何必花功夫去寻寻觅觅呢。

尽管朗道预言二维晶格难以孤立存在，也总是有人尝试制造出 2 维材料来。即使它们不稳定，也可以想办法探索研究一下其中有些什么新的物理特性吧，况且，就如今制取得到的石墨烯单层原子二维晶体而言，都是附于某种“衬底”之上的，并不需要完全单独地漂浮于空中。

2. 石墨烯之父的随机漫步

既然石墨就是石墨烯重叠起来的“扑克牌”，那就意味着，石墨烯本来就存在于自然界中，存在于石墨矿石中，也就是存在于人们经常使用的铅笔芯中。但是，要想从这一堆扑克牌中抽出一张来，却是异常地困难，即使是抽出一小叠，也不是那么容易的。那么，如何从 3 维的石墨一层层剥离而得到 2 维的石墨烯呢？科学家们经历了不少的困难和波折，还有许多有趣的故事穿插其中，令人既感叹唏嘘，也扼腕捧腹。

上世纪 90 年代初，人们已经开始对 0 维的碳纳米球和 1 维的碳纳米管有所研究，但尚未涉足 2 维的碳结构。大家都知道 2 维碳结构就存在于石墨中，石墨的资源在地球上是如此地丰富和普通，而人类的高科技已经到了能够清楚地看到原子，某些条件下还可以操纵一个一个原子的水平。如

果在电子显微镜下观察铅笔芯，可以清楚地看到层状或卷曲的局部二维结构！难道我们就不能找出一个办法，从石墨中分离出一些碳原子的薄片层，甚至于单层的“石墨烯”吗？

在 1990 年，一位德国物理学家，采取用石墨在另一种物质表面刮擦的方法，制造出薄到透明的石墨片，他将这种方法取名为“微机械劈离”（micromechanical cleavage）法。不过，虽然已经“薄到透明”，但还远远不是单层原子。

接着，哥伦比亚大学物理系的一位韩国教授菲利普·金，对单层碳原子二维晶体颇感兴趣，企图运用类似微机械劈离法，分离出石墨薄层来。2002 年，菲利普·金指导他的一位中国博士学生开始研究这个课题。这位中国学生企图用类似铅笔写字的方法来得到石墨烯，他花了两年的时间，研究制造出一种极小而又便于控制的“纳米铅笔”，并用它得到了 30 层左右的碳原子薄层，还发现了这种薄层的一些不同寻常的性质。

正当菲利普·金等为他们“30 层碳原子”的研究结果而兴奋时，突然从欧洲杀出一匹黑马：英国曼彻斯特大学物理学家安德烈·海姆和康斯坦丁·诺沃肖洛夫的文章发表在“科学”杂志上^[2]，宣布他们已经成功地做出了单层石墨烯！

是怎么回事呢？原来曼彻斯特大学研究小组从 2000 年就开始想办法从石墨中分离石墨烯。小组的领导人如今人们将他誉为“石墨烯之父”的海姆教授。这位教授可不是一个等闲之辈，他是一个完全与众不同的物理学家。我们在讲述他如何用胶带粘出诺贝尔奖的故事之前，首先给你讲述他的另外几个科研成果的故事，绝对会颠覆你头脑中过去对“物理学家”形成的刻板形象。

安德烈·海姆（Andre Geim, 1958 年-）的父母为德国人，但他于 1958 年出生于俄罗斯的索契，那是黑海边的一个小城，海姆的父母都是那儿的工程师。之后，海姆到莫斯科的物理学院接受高等教育，后来在俄罗斯科学院固体物理学研究院获得博士学位，毕业在校工作三年后到英国、欧洲、丹麦、荷兰等地继续他的研究工作。海姆拥有荷兰国籍，现受聘于英国曼彻斯特大学。



图 1-2-1: 石墨烯之父海姆的“科研漫步”

之后，海姆因“在二维石墨烯材料的开创性实验”为由，与他的学生诺沃肖洛夫一起，共同获得了 2010 年诺贝尔物理学奖。针对他复杂多彩、漫游世界的科研生涯，海姆作了一个精彩的诺贝尔

演讲，取名为“随机漫步到石墨烯”^[3]，见图 1-2-1。海姆演讲中迸发的科学精神和创新思维，令人耳目一新、脑洞大开；他风趣幽默的语言和实例，赢得笑声不断，掌声一片。

海姆的“随机漫步”，指的不仅仅是如图 1-2-1 所示的地理位置上不断变化的“漫步”，更深一层的意思说的是他的各类科研实验课题，在横向思维指导下的、复杂而有趣的“漫步”。海姆的科研漫步路，证实了横向思维的重要性。

海姆是物理学家，但他的第一个著名研究工作与青蛙有关，他和因提出几何相而出名的物理学家迈克尔·贝里（Sir Michael Berry，1941 年-）一起研究“磁悬浮青蛙”，而获得 2000 年的搞笑诺贝尔物理学奖（Ig Nobel Prize for Physics）^[4]。

大多数人知道诺贝尔奖，却不见得知道“搞笑诺贝尔奖”；很多人都听过“磁悬浮列车”，但却不见得听过“磁悬浮青蛙”。我们这位海姆，就正是以他对磁悬浮青蛙的研究，获得了 2000 年的搞笑诺贝尔奖。

搞笑诺奖以怪诞却充满科学意义的研究出名，其实，它不仅仅是一种戏谑和调侃，而是更多地体现了学术界的一种幽默，据说其宗旨是：“首先让你们笑，然后再让你们思考”。搞笑诺奖的得奖者中不乏创意之人，比如海姆就肯定可以算作一个。

海姆教授是至今所有的诺奖得主中，第一位、也是唯一一位同时获得过搞笑诺奖和真正诺奖的双料诺奖获得者。那么，这磁悬浮青蛙又是怎么回事呢？

上世纪 90 年代，海姆从俄罗斯获得博士学位之后，曾经一度在荷兰奈梅亨大学作副教授。当时，他所在的实验室最主要的设备优势是强大的电磁铁。这些设备能产生 20 特斯拉左右的磁场，但是遗憾的是，海姆当时的研究课题仅仅需要小于 0.01 特斯拉的微弱磁场。不过，这正好激励了海姆的“横向思维”，总想找出一个课题，能够利用到如此强大的电磁场。

望着实验室里那台强磁场的设备，海姆灵感突发：想试验一下水的“逆磁性”。尽管水的磁化率很小，但在这个强大的磁场下，水有可能被磁化！那么，它磁化后的行为会如何呢？好奇心驱使海姆作了一个异乎寻常、离经叛道的操作。在某星期五的晚上，他傻傻地、慢慢地将一点点水倒进了正在产生巨大磁场的仪器里……如图 1-2-2（左）。

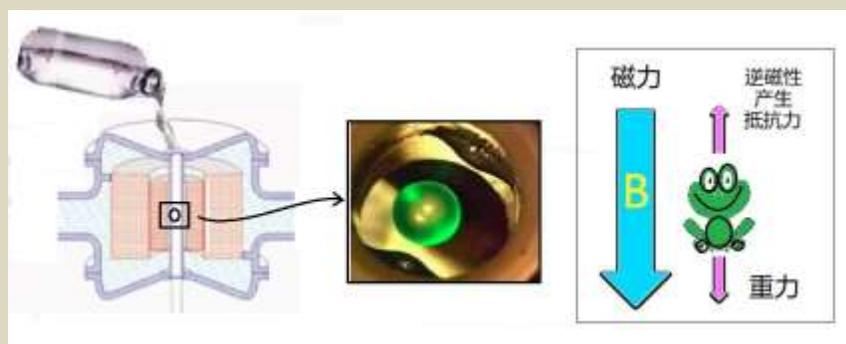


图 1-2-2：强磁场中漂浮着的水滴及其逆磁性原理

结果让人吃惊，水并没有从强磁铁中流出来，而是聚集成了一个直径大约 5 厘米的水球，自由地悬浮在磁铁中心，如图 1-2-2（中）所示：重力消失了，就像物体漂浮在太空中一样！水这么微弱

的逆磁效应，负磁化率 H 一般约为 10^{-5} ，却居然可以抵抗重力！海姆兴奋了，像一个顽皮的孩子一样，乐此不疲地继续往磁场里“扔”东西：草莓、西红柿、昆虫……甚至还有青蛙！

正是这只能抵抗重力而悬浮于磁场中“飞翔的青蛙”，让海姆和贝里赢得了 2000 年的搞笑诺贝尔物理奖。当初，搞笑诺贝尔奖的颁奖方，询问海姆和贝里的意见：是否有胆量接受这个奖？他们爽快地答应了，充分体现了两位物理学家的幽默感和自嘲的勇气。

从这个让青蛙飞起来的有趣实验，海姆认识到横向思考对科研的重要性，特别是在帮助年轻学生选择课题时，激发他们对趣味性的追求，让他们寓科研于娱乐，是十分重要的。有时候，尝试做一些看起来和自己专业八竿子打不着的研究，有可能会产生非常重要而有趣的结果，从那以后，海姆开始做一些不合常规的实验尝试，并且称它们为“星期五晚上的实验”。这就是海姆在科研中的“随机漫步”！

3. 胶带粘出诺贝尔奖

海姆是一个从科研中寻找乐趣的人，现在，我们回到他发现石墨烯的过程中。

当海姆教授在脑海中想象碳原子的二维晶体材料时，他招收了一位中国博士生。新人乍到，正好需要熟悉实验室的环境，改善英语水平，磨练实验技巧。于是，海姆分配这位学生用高级的抛光机来打磨石墨样品，这种抛光机可以将样品磨到零点几个微米的平整度。

当然，海姆教授并不是莫名其妙异想天开地给学生这个“磨石墨棒”的工作，这个想法来自于海姆脑子里琢磨了好几个月的众多想法中的几个问题。海姆在 2010 年他的诺贝尔物理学奖获奖报告中将这几个问题总结成当年思想中的“三朵小云”^[5]。

第一朵小云是有关金属导电，第二朵小云是关于上世纪 90 年代热门研究的碳纳米管。这两朵停留在海姆脑袋中的小云，因第三朵小云的出现而诱发出灿烂的思想火花。那是海姆读了一篇有关在石墨的层与层之间插入其他物质的文章后受到的启发。文中提到，尽管石墨是我们人类的老朋友，并且科学家对石墨研究了多年，但却依然知之甚少。将这朵小云与前面两朵联系起来：石墨、薄膜、碳纳米管的优良特性……，海姆感觉到石墨非常值得深入研究。

于是，海姆从三朵小云构思了一个课题，首先让那位新来的中国研究生尝试试试吧。

话说那位中国学生磨了整整三星期，磨出了一片 10 微米厚，大约相当于 1000 个碳原子厚度的薄片，显然，这个结果距离单原子层还“路漫漫其求远兮”。

这个课题受到了挫折，是否应该放弃呢？研究项目很多，科研的道路不止一条，正当海姆等人作如此之想时，没料到一件不相干的事改变了他们的想法。

在海姆实验室的隔壁，有一位来自乌克兰的隧道扫描显微镜（STM）专家。一次，海姆与他谈及石墨抛光工作，开玩笑似地比喻说，这就是要将“铁棒磨成绣花针”啊！没想到这位专家听了之后，眼珠转了转，跑到自己实验室的垃圾桶里翻了半天，找出几条粘着石墨片的胶带给海姆。解释说，石墨是他们检查隧道扫描显微镜时常用的基准样品。实验前，技术人员采取一种简单而快捷的标准方法清洗样品：用透明胶带把石墨的最表层粘掉！“不过从来没有人仔细看过扔掉的胶带上有些什么东西，你拿去看看吧，也许对你们有用哦！”

于是，海姆把这些胶带放在显微镜底下仔细观察，发现有一些碎片远比他们用抛光机磨出来的要薄得多，这时候海姆方才恍然大悟，意识到自己建议学生用抛光机来磨石墨是多么愚蠢的事。对了，用胶带！为什么不使用胶带呢？

遗憾的是，这位给了海姆灵感的专家，因忙于自己的实验，没有参与到海姆的“胶带剥离法”工作中，倒是另一位不到 30 岁的年轻小伙，康斯坦丁·诺沃肖洛夫 Kostya Novosolov，参与了进来。

于是，两人开始用透明胶带来对付石墨：粘贴、撕开，又粘贴、又撕开，反复实验，“粘上、分离”多次之后，终于得到很薄的薄片。然后，诺沃肖洛夫又想法用镊子把剥离下来的石墨薄片从胶带移放到氧化硅晶圆的基板上进行测量。测量结果显示其中有一些石墨片只有几个纳米厚，使两人兴奋不已。就这样，第一种二维晶体材料-石墨烯正式出场了，果然应了那句中国俗语：“踏破铁鞋无觅处，得来全不费功夫”。

2004 年 10 月，美国《科学》杂志发表了海姆和诺沃肖洛夫的研究成果，2010 年，两位学者由此成果而荣获诺贝尔物理奖。

4. 兴旺的碳原子家族

所以，石墨烯不过就是单层的碳原子。碳是我们十分熟悉的名字：二氧化碳、一氧化碳、煤炭……。碳原子无处不在，它在宇宙中的丰度仅次于氢、氦和氧，在地球表面存在极为广泛，是构成有机体的主要元素，地球上的碳循环与生命演化发展过程息息相关。

除了碳的各种化合物之外，碳有多种同素异形体，即各种不同的分子晶体结构，形成一个碳单质的大家族，见图 1-4-1。其中，到 2017 年底，石墨烯仍可算是大家族中最年轻的成员。

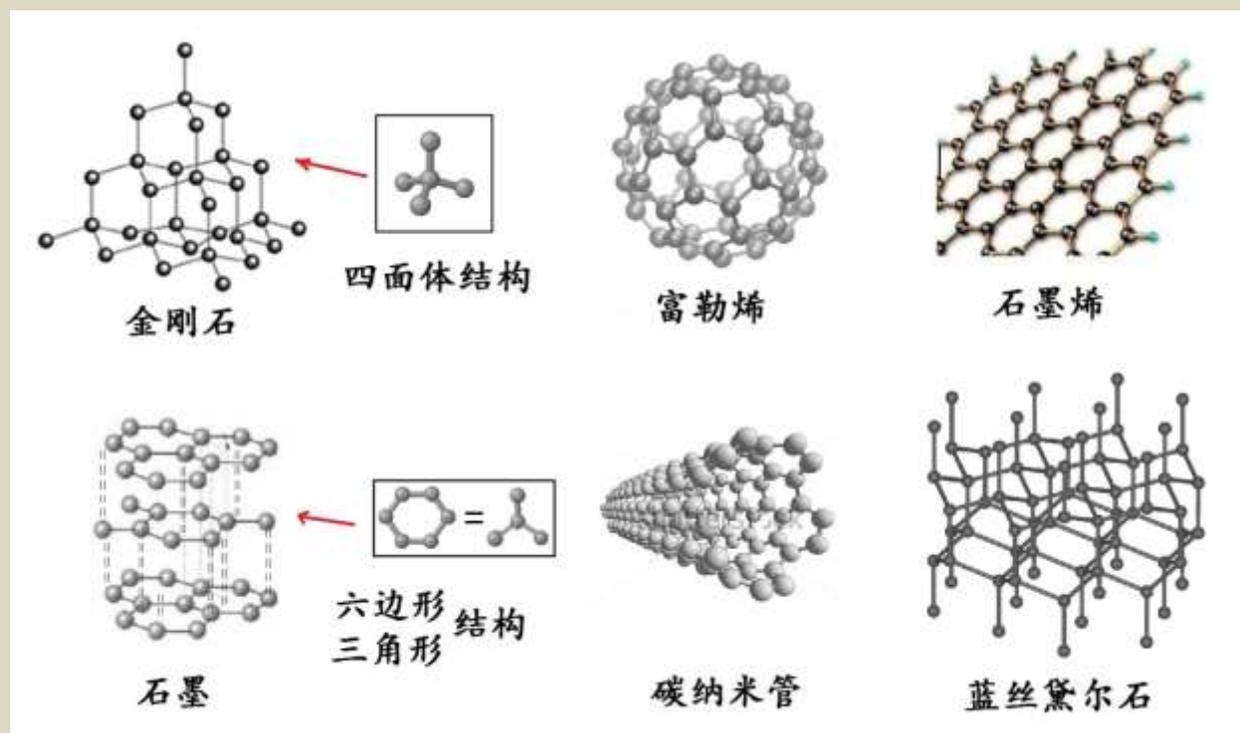


图 1-4-1: 碳的同素异形体

碳的各种同素异形体虽然都由碳原子构成，但他们的物理性质却截然不同，差别极大。

比如，以最老的成员金刚石（也就是人们所说的“钻石”，见图 1-4-1 左上）及石墨（图 1-4-1 左下）为例，它们的许多物理性质分别位于两个极端：石墨性软，钻石却是最硬的矿石。石墨是良导体，钻石是绝缘体。石墨乌黑乌黑不透明，钻石晶莹剔透闪亮光。石墨极为普通随处可见，钻石却是价值昂贵的珠宝。

碳的同素异形体结构，还有碳纳米管、石墨烯、和富勒烯等，基本上都以类似的平面正六边形结构为主，有时也混杂了一些五边形和七边形。这些不同结构各有特点，如果忽略很小的、电子不能自由行动的纳米尺度，从几何维数来分类，可以将碳纳米管看成是 1 维结构，石墨烯是 2 维结构，富勒烯则可以算是点状的 0 维结构，如图 1-4-2 所示。最典型的富勒烯是拥有 60 个碳原子的巴克球 C60，其结构与一个现代足球类似。当然，图中未画出来的，最简单的一维碳链、及一个碳原子（0 维）等，也都应该算是碳原子家族的一份子，不过难以制备出来，且尚未有实际应用而已。

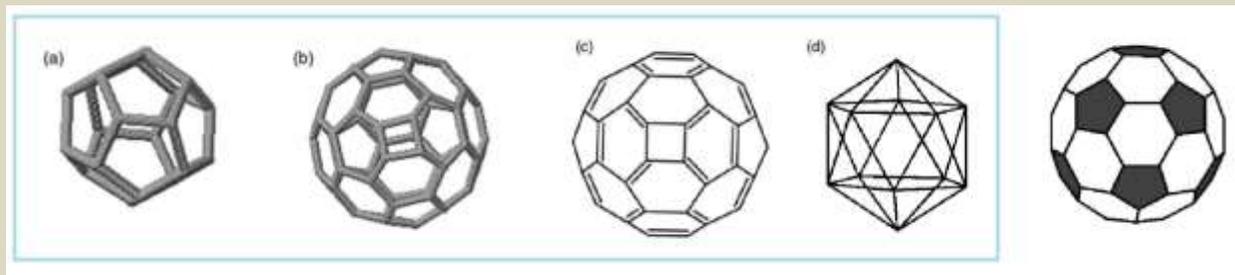


图 1-4-2: 富勒烯

第二章：结构决定性质

1. 石墨、钻石、和石墨烯

碳家族每个成员的不同特性，来自于其中碳原子的排列方式。结构决定性质，性质决定应用。物质材料的宏观性能，大多数可以从它的微观结构来解释。

碳原子核外有 6 个电子，最外层有 4 个价电子，晶体中两个或多个原子共同使用它们的外层电子，在理想情况下形成共价键，达到电子饱和的状态而组成稳定的结构，碳原子外层 4 个电子包括 1 个 2s 轨道和 3 个 2p 轨道。但是，一般而言，碳原子构成的晶体中，原子的共价键显然不是用这一个 2s 和三个 2p 轨道形成的，这 4 个轨道重新部署产生了四个新轨道，这个过程称为杂化，即轨道混杂起来重新分配，新轨道叫做杂化轨道。不同的杂化方式产生不同的杂化轨道。

碳原子之间有 3 种不同的杂化方式（ sp 、 sp^2 、 sp^3 ），可以构成具有不同物理和化学性质的晶体结构。在金刚石的晶体结构中，每个碳原子的 4 个价电子都参与了共价键的形成，形成四面体结构，对应于 4 个 sp^3 杂化轨道。其中的所有电子都形成很强的 σ 共价键，没有自由电子，所以金刚石不导电（但通过声子的传递作用可以导热）。每个原子都与其它 4 个碳原子互相牵手紧密结合在一

起，在三维空间构成一个强力的四面体骨架状，联系力很均匀，不易分开，使金刚石具有高硬度的特性，成为最“硬”的材料之一。

石墨的情况不一样，它是由二维晶格薄片，像扑克牌一样重叠起来构成的。在层状结构中，每一个碳原子和其它 3 个碳原子构成 3 个 sp^2 强 σ 共价键，形成平面六边形的平铺2维晶格结构（即石墨烯）。因此，石墨层中的每一个碳原子还剩下一个电子，它们游离在层与层之间，被上下两层的原子共享，它们互相肩搭肩地组成弱弱的 π 键。当晶格薄片层层相叠构成石墨材料时，层与层之间的弱 π 键容易滑动，而平面上3个 σ 键的强力被这种滑动掩盖了，仅有石墨的柔软性表现于外。

当石墨分离成为单层的石墨烯之后，2维晶格中 3 个 σ 键的强势表现出来，人们才知道软软的铅笔芯（石墨）中原来隐藏着张力极大的2维薄片，使得石墨烯成为具有最高弹性模量和强度的材料。

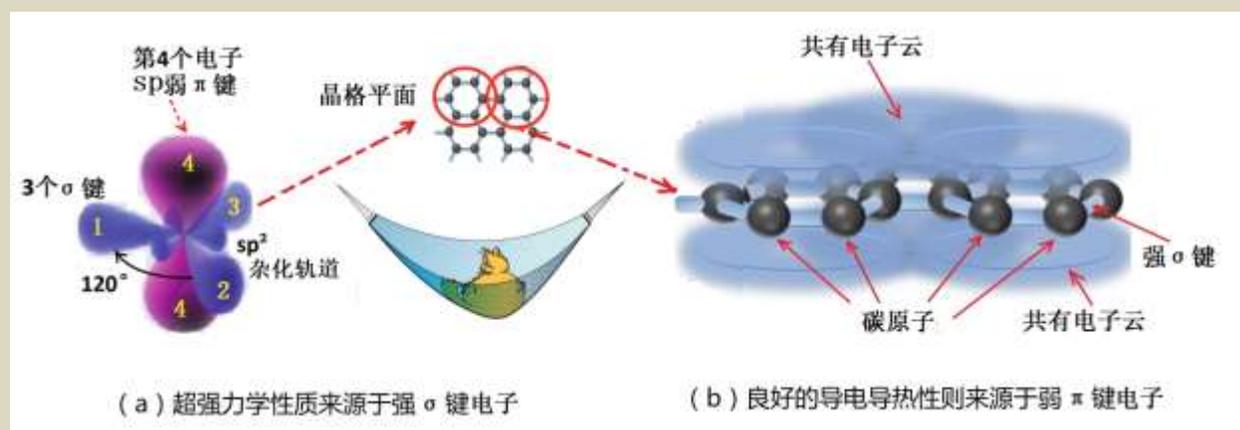


图 2-1-1：石墨烯的力学电学性质与杂化轨道的关系

有实验表明，石墨烯每 100 纳米距离上承受的最大压力可达 2.9 牛顿，强度比世界上最好的钢铁还要高上 100 倍，同时又拥有极好的柔韧性，很好的弹性，可以随意弯曲，是迄今为止发现的力学性质最好的材料之一，拉伸幅度能达到自身尺寸的 20%。换言之，它是目前自然界最薄、强度最高的材料。对于石墨烯的强度，让你直观地体验一下：如果用一块面积 1 平方米的石墨烯做成一个极薄极轻的吊床，床本身的重量只有 1 毫克，但却可以承受一只一公斤的猫，见图 2-1-1a 右。

由于石墨烯的特殊结构，除了力学性质外，在其它各方面也表现出一般材料不具有的特异性能。比如说，单层石墨烯具有超高的透光率，这个原因是显而易见的，因为它本来就只由 1 层原子组成。实验结果表明，单层石墨烯在很宽的波长范围内的吸光度仅为 2.3%，即透光率达到 97.7%。同样的原因，石墨烯材料具有超大的比表面积，即材料面积与其质量之比，可达 $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

每个碳原子 4 个外层电子中的 3 个贡献给了晶格，基本上决定了石墨烯的力学、光学性质。还剩下一个电子，则成为了石墨烯中影响导电导热性的公有电子，有时也被称为自由电子。这个电子的运动规律，由石墨烯的晶体及能带结构所决定。

晶体理论和能带论是建立于量子理论的基础上，为了理解石墨烯这种二维晶体，首先简要地介绍一下量子力学及固体中的能带理论。

2. 奇妙的量子现象

读者可能会说，石墨烯不是用胶带粘贴而从常见的石墨中分离出来的吗？它的开发与量子力学有关系吗？答案是：关系太大了。因为量子论是对微观尺度（诸如原子、电子）适用的一套物理法则，石墨烯是单层原子构成的薄膜，厚度大约三分之一纳米，只有头发直径的二十万分之一，如此小的尺度下，物理量遵循量子规律。因此，其中原子及电子的相互作用和运动状态，只有用量子理论才能准确地描述。

量子一词，表征着某种不连续性，即“量子化”。某些宏观时看起来连续的物理量，微观看却不连续，只能采取分离的数值。比如说，宏观尺度看一段泥沙构成的斜坡，是挺平滑的，但对尺寸微小的蚂蚁而言，却像是一阶一阶的楼梯。在经典物理学中，物理量可以任意连续地变化，理论上要多小就能有多小，没有最小值的限制。但在量子力学中不一样，物理对象所在的空间位置，以及其它物理量，一般只能以确定的大小一份一份地进行变化。普朗克在 1900 年第一次提出能量量子化的概念^[6]，他假设黑体在辐射时，能量是一份一份地发射出来。辐射能量的最小值，由普朗克常数 h 决定。100 多年来，这个常数的出现成为量子理论适用范围的标志。1905 年，爱因斯坦（Einstein, 1879 年—1955 年）进一步提出光量子的概念，成功地解释了光电效应^[7]。

1912 年，尼尔斯·玻尔（Bohr, 1885 年—1962 年）用量子的概念建立了新的原子模型^[8]，认为原子只能够稳定地存在于一系列离散的能量状态之中，称为分离定态，原子中任何能量的改变，只能在两个定态之间以跃迁的方式进行。

1924 年，法国贵族后裔德布罗意（de Broglie, 1892 年—1987 年）写出了一篇令人惊叹的博士论文^[9]，让量子力学迈出了戏剧性的一步。德布罗意将爱因斯坦对于光波“二象性”的研究扩展到电子等实物粒子，提出了物质波的概念，将任何非零质量的粒子都赋予一个与粒子动量成反比的“德布罗意波长”。德布罗意的想法启发了薛定谔（Schrödinger, 1887 年—1961 年）。薛定谔想，既然电子具有波动性，那么，就给它建立一个波动方程吧，两年后，薛定谔方程^[10]问世，开启了量子力学的新纪元。

量子化带来了一系列与经典物理现象不一样的奇妙量子现象。除了首当其冲的波粒二象性之外，还有隧道效应、电子自旋、不相容原理、不确定性原理等等。

微观粒子与经典粒子有不同的统计分布规律。此外，量子统计还有“玻色-爱因斯坦”和“费米-狄拉克”两种统计方法，由此而对应地将微观粒子分成了玻色子和费米子两大类。在我们熟悉的粒子中，光子是玻色子的代表，电子、质子等则是费米子。

所谓统计规律，描述的就是粒子之间的“关系”问题。玻色子和费米子统计规律不同，决定了它们“相处在一起”时不同的秉性。用一个通俗的比喻来描述，就是：玻色子可以“同居一室”，而费米子却要求“单独分居”。

这儿的“同居”或“分居”，不限于位置，一般指的是粒子所处的“状态”。也就是说，多个玻色子可以处于相同的状态，而费米子则不能，只能一个粒子占据一个单独的状态。例如，在激光器中，许多同步光子（玻色子）的频率、相位、振幅、前进方向都相同，从而才造成了激光强度大、聚焦好等优良特性。

费米子不“与人同居”，表现于原子模型中，便是电子遵循的“泡利不相容原理”，由此而解释了化学中的元素周期律。

海森伯的不确定性原理，说的则是粒子的位置与动量不可能同时被确定。例如，位置 x 的不确定性越小，则动量 p_x 的不确定性就越大，反之亦然：

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar$$

这个不等式是自然界的一个基本数学原则，它确定了数学方程中成对出现的所谓正则共轭变量必然要受到的限制，反映了自然界的事物彼此制约，互相限制的本质。如此而互相限制的共轭量（对）不是仅限于位置和动量，其它诸如能量和时间、信号传输中的时间和频率等等，都是共轭变量对的例子。

隧道效应又称势垒贯穿，是由微观粒子波动性所确定的。经典力学的粒子不可能越过势垒，而量子力学的粒子，则具有一定的概率贯穿势垒^[11]。

人们往往将“自旋”错误地对应于“自转”，实际上它们是完全不同的概念。自旋是微观粒子所具有的内禀性质，是量子化的，没有经典对应。玻色子自旋为整数，费米子自旋为半整数。例如，电子自旋为 $1/2$ ，意味着无论怎样测量自旋，只有两种结果： $-1/2$ 和 $1/2$ 。

3. 晶体和能带

波尔根据量子力学建立的原子模型，给出了单原子中的电子可能具有的分立能量值，即一系列的能级。但是，多数物质并不以孤立原子的形态存在，而是多个原子聚集在一起。很多情况下，原子按照一定的周期性，在空间排列成一定规则的几何形状。如此方式形成的结构称之为晶体。石墨烯便是一种由两套菱形格子组成的二维晶体。

晶体中的原子排列起来成为晶格，一部分电子被所有原子共有化，这些共有（自由）电子在晶格中运动时的能量也是被量子化的，这种量子效应表现为：原来单原子的电子能级扩展成了共有电子的“能带”，如图 2-3-1 所示。

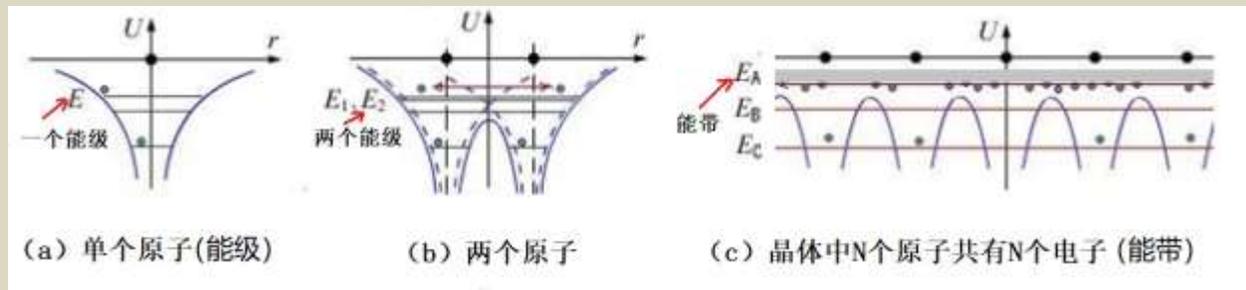


图 2-3-1：晶体中共有电子的势能曲线以及“能级到能带”示意图

能带理论是建立在所谓“倒格子”的波矢空间（是晶格的傅立叶变换，也称动量空间、k 空间）中的。不同材料有不同的能带图，其特征说明了材料的电子输运性能，表征了导体、绝缘体、半导体的区别所在。

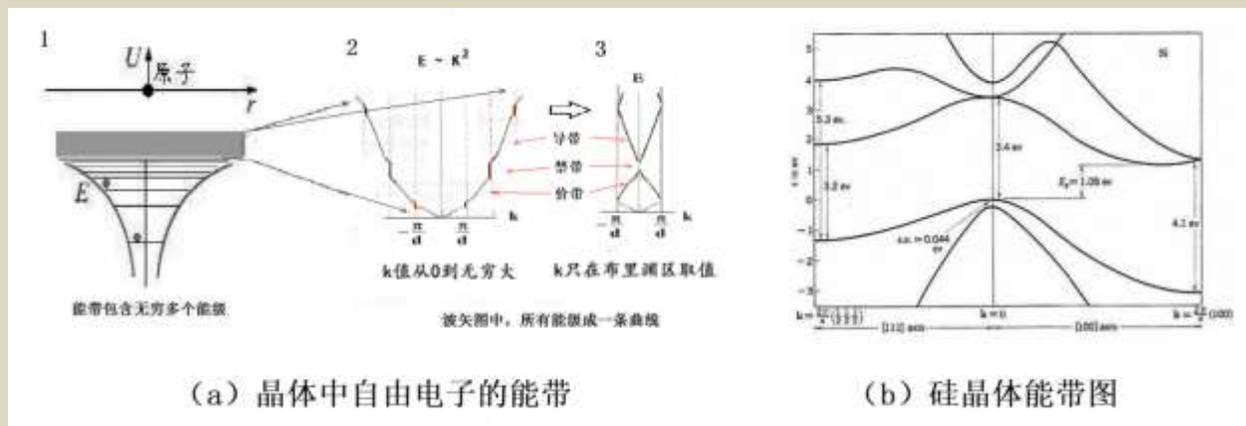


图 2-3-2：真实空间到 k 空间的能带图

图 2-3-2b 所示的是硅材料的能带图，每种材料有不一样的能带图，它们就像是在高高低低的山坡上，规划和建造的一间一间的房子，每个电子独行侠入住其中一间。能带图的结构和形状，决定了材料的导电性质。

4. 导体、绝缘体、半导体和石墨烯

如图 2-3-2b 所示的能带图包括了数条曲线，龙飞凤舞，看起来很复杂。然而，人们感兴趣的实际上只是某一个区域附近的能带，这个区域涉及到一个能量值：费米能级。

费米能级与绝对零度下电子占有的最高能级有关。像电子这样的费米子，一个量子态只能容纳一个电子（独立住房）。在绝对零度的条件下，玻色子可以全部挤在能量最低的基态，

费米子不是这样。电子一个一个地排着队，从能量最低的态（房间）开始入住，电子入住的量子态能量越来越高，直到最后一个。下一个尚未入住的量子态的能量，就叫费米能级。

一般只感兴趣费米能级附近的能带，因为只有那个能级附近的电子才能跳来跳去。仅仅考虑一个局部区域，能带图就简单了，可以简化为图 2-4-1 所示的几种情况，以图中价带、禁带、导带的宽度，以及它们相对于费米能级的位置，来区别绝缘体、导体、半导体。

禁带是电子不可能具有的能量值，禁带之下为价带，禁带之上是导带。价带已经被价电子填满，人满为患。导带则一般是空带。一般来说，价带上的电子无法自由移动，除非有一股额外的力量（光照或升温等），使某些电子突然越过禁带蹦到了导带上。那时候，那些电子就可以在空空然的导带上尽情奔跑，成为了晶体中的自由电子。

如图 2-4-1 所示，如果位于导带和价带之间有很宽的能隙（禁带），价带中的电子很难突破这个禁带到达导带，无法导电，这就是绝缘体。

导体没有禁带，即 $E_g=0$ ，导带和价带连在一起，甚至互相重叠，价带中的电子可以到达导带而成为整个固体共有的自由电子，所以，导体有强导电性。

半导体的情况。类似于绝缘体，半导体也有导带、价带、和禁带。接近绝对零度时，价带也是满带，但是，半导体的价带和空带之间，能隙 E_g 很小，也可能有很小的交叠。这样它就很容易在外界作用（如光照、升温、掺杂等）下发生跃迁而发生导电现象。但它的导电性能一般比导体要差得多，因而称之为半导体。

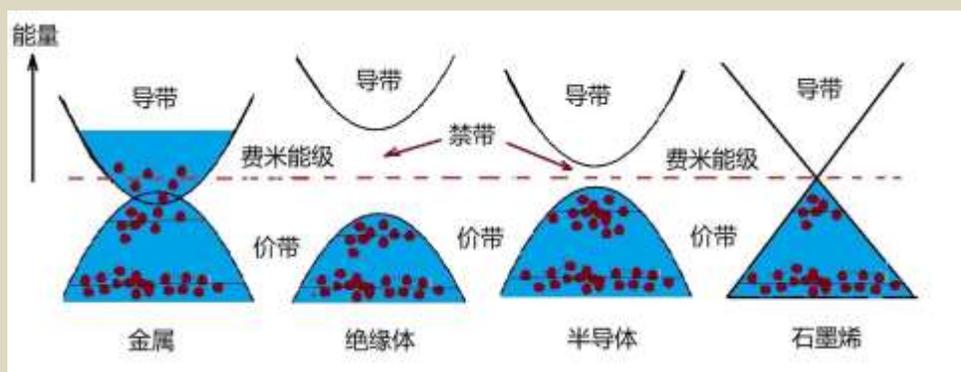


图 2-4-1：不同的能带结构

费米能级在图中用一条水平虚线标记出来，蓝色区域表示住满了电子的能级。从图中可见，当温度接近绝对零度时，费米能级之下，房间全被电子住满了；而在费米能级之上的房间则基本是空着。因此，我们感兴趣的只是费米能级附近的能带结构，因为它们决定了电子（或空穴）的运输性质，有关费米能级的更详细叙述，见参考文献^[12]。

由图 2-4-1 也可见，石墨烯的能带结构很特别，呈锥形，不同于前面所述的三种。它看起来有点像半导体能带图，但价带导带之间却完全没有间隙。如果将石墨烯与金属的能带相

比较，不同之处也是在“费米能级”附近：石墨烯在费米能级的电子密度为0，而金属的不为0。

5. 晶体中的自由电子

固体的能带结构，给予其中共有电子之状态一个清晰而直观的“定态”图像，说明了电子在晶体周期势场中，可以具有哪些本征能量值？哪些量子态？接下来的问题是：如果在固体中加进外电磁场的话，这些电子将如何运动？它们的运动规律与真空中自由电子的运动规律有何不同？

完全用量子力学来研究晶体电子在外场中的运动规律，是一个非常复杂的问题。通常情况下，外场要比晶体周期势弱得多。所以，一般使用“半经典”的方法：首先考虑电子在周期场中的本征态，也就是说求出量子力学方程周期势下的解。然后，在此基础上再用经典方法讨论电子的行为。我们一般称晶体中此类电子为布洛赫电子，见图 2-5-1 的示意图。

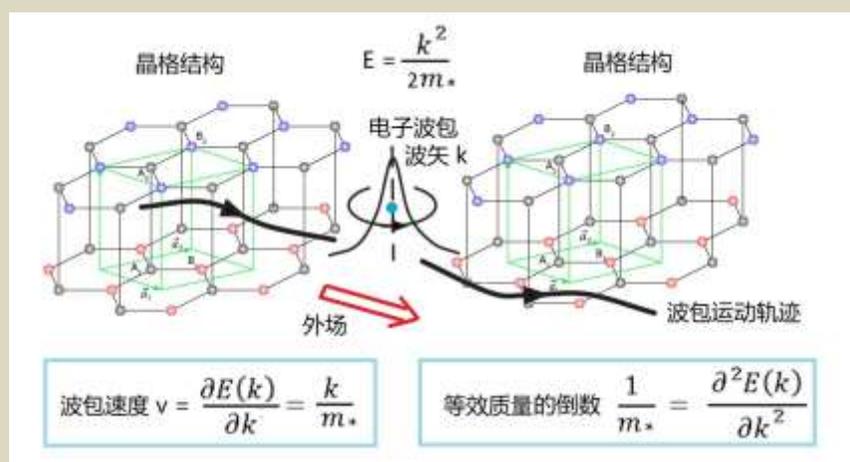


图 2-5-1：晶体中的布洛赫电子（半经典方法）

这个定态波函数可以被视为电子周围的、反映电子出现概率的电子云，也就是说，在晶格中运动的电子，与真空中自由电子在电磁场中的经典运动类似，都可看作是“一个电子概率波包”在外场中的经典运动。

那么，自由电子的运动在晶体中和在真空中有何不同呢？区别是在于电子的质量，真空中电子的质量就等于电子固有的静止质量 m_0 ，而晶体中自由电子之质量为有效质量 m^* 。布洛赫电子波包的有效质量 m^* 一般不等于静止质量 m_0 ，可能更大，也可能更小，由电子在周期势场中的定态波函数解所决定，晶体中周期势场的量子力学方程解，当然不同于真空中方程的解，因而便造成了有效质量与静止质量之不同。换言之，在准经典方法中，晶体周期势场的存在，被反映在有效质量 m^* 中。

6. 有效质量和能带图

既然有效质量包括了晶体中原子产生的周期势场，它的数值便应该与晶体的能带图有关，因为能带图就描述了周期势场对电子状态的影响。为了说明有效质量与能带图的关系，我们首先看看真空中电子质量 m_0 与真空中能带图的关系。

也许上面的说法使人颇感糊涂：具有周期势场的晶体才用能带图来描述，真空中没有原子，不是晶体，哪里来的能带图呢？

真空中确实没有构成晶格的原子，势能最小，可以令其为 0。不过，零势场同样也可看作是周期势场的特例，所以也可以讨论真空的能带图。

实际上，真空的能带图不过就是真空中自由电子的能量 E 和动量 k 之间的关系，如果不仅仅考虑真空中的电子，而考虑一般的静止质量为 m 的“粒子”的话，能量动量的关系要分两种情况描述：静止质量 m 不等于 0，和 m 等于 0。

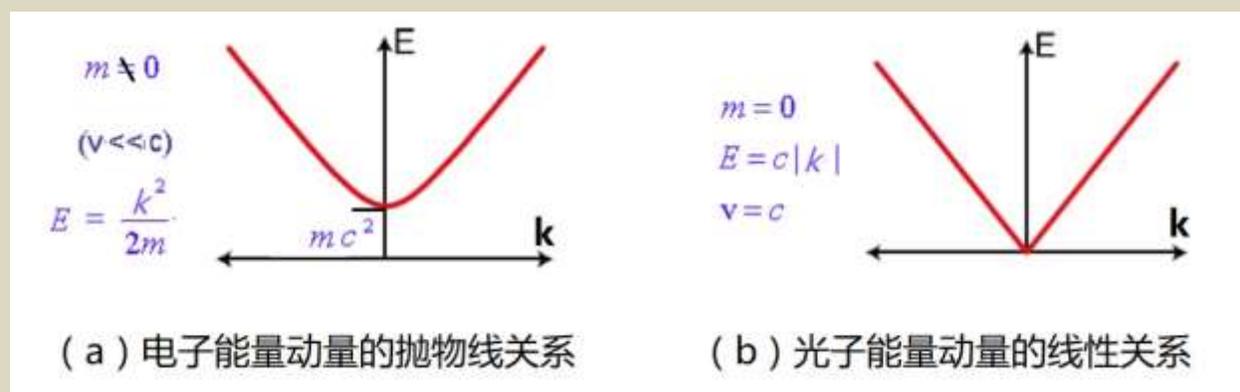


图 2-6-1：真空中能带图（粒子质量 m ）

如图 2-6-1a 所示，当粒子的质量不等于 0，并且运动速度远小于光速时，能量 E 正比于动量 k 之平方 ($E=k^2/(2m)$)。比如不考虑相对论效应的经典电子（质量为 m_0 ）便属于这种情况。这时候，能带图呈图 2-6-1a 所示的抛物线形状。公式 $E=k^2/(2m)$ 中的能量 E 仅仅是粒子的动能，没有包括粒子内部的束缚能 mc^2 ，也就是没有包括爱因斯坦质能关系表示的那一项，即图 2-5-2a 中抛物线的最小值，其中 c 表示真空中的光速。（注：图形中纵坐标的 E 加上了 mc^2 ）

然而，对质量等于 0 的粒子，比如光子，能量动量之间不是抛物线关系，而是线性关系。对光子而言： $E=ck$ ，如图 2-6-1b 所示，光子运动的速度 $v=c$ 。

如上所述，质量 m 不等于 0（或等于 0）有两种不同类型的能带图。这个问题也可以换个提法：如果给你某种形状的能带图，你如何估计粒子的质量？如果再重温一下图 2-6-1a 和 b，得到问题的答案并不困难：如果能带图是像图 b 那种锥形线，粒子质量等于 0；如果能带图是抛物线，粒子质量不等于 0。对图 a 所示的抛物线情形，还可以进一步得到质量与曲线形状的微分关系：

$$m = 1/(d^2E/dk^2)。$$

可以这样来理解上面公式中表述的质量和能带图的关系：粒子的质量 m 是能带图中的一个参数，线性能带图对应于参数 $m=0$ ；抛物线能带图中的参数 m ，是能量 E 对动量 k 的二阶导数（曲率）的倒数。

上面的一段话，是根据真空能量动量关系得到的，但可以推广应用于晶体的能带图上。也就是说，从电子的晶体能带图的某一个能带顶点，可以计算其曲率（二阶导数）。这个曲率的倒数对应于某个质量参数 m^* ，是在该晶体中运动的电子的有效质量。如果在某个顶点曲率不存在呢，那就是对应于有效质量 m^* 等于 0 的情况，类似于图 2-6-1b 所描述的真空中光子。但又不是完全等同于光子，这时候： $m^*=0$ ， $E=vk$ ，所以，布洛赫电子运动的速度 $v=E/k$ ，由能带图中线性关系部分直线之斜率表征。石墨烯的能带图呈锥形，其中电子的运动规律便属于此类有效质量为 0 的情况。

石墨烯中电子的能量动量关系，是个锥形，由线性曲线描述。所以，石墨烯中电子的有效质量为 0。但一般来说，在一条能带上，有效质量 m^* 不是一个常数，而是 k 的函数。

有效质量概念的引入，使得在形式上看起来，布洛赫电子如同真空中电子一样，按照牛顿第二定律运动。

有效质量与原来“质量”概念的不同，还表现在另外一个方面。经典物理中的质量，是物质的固有属性，不但不会随着波矢 k 的值而改变，还是一个标量。但是，有效质量被定义为波矢空间中能带的“曲率”，由于能带图的复杂性，一般来说，各个方向的曲率不一样，这使得有效质量不是一个标量值就能表述的，而是一个张量。只在特殊条件下，当能带图有简单的对称性，有效质量才退化成标量。为简单起见，我们只考虑标量的情况。即使是标量，有效质量也既可为正，也可为负。在能带底附近，有效质量总是正的 $m^*>0$ ；而在能带顶附近，有效质量总是负的 $m^*<0$ 。这是因为在能带底和能带顶， $E(k)$ 分别取极大值和极小值，分别具有正的和负的二阶微商的原因。

总而言之，有了有效质量及波包的概念，可以唯象地将布洛赫电子在外场中的运动情况用我们十分熟悉的牛顿第二定律来研究。波包表达了量子论的思想，有效质量计入了未知晶格周期场的作用。比如说，如果有外场 F 作用在有效质量为 m^* 的电子上，电子运动将遵循牛顿第二定律：

$$F = m^*a，$$

其中 a 是电子在外场 F 作用下产生的加速度。

石墨烯能带图中的费米能级穿过狄拉克锥的顶点，被称为狄拉克点。这个点附近的电子行为是我们的兴趣所在，所以，一般当我们说到石墨烯中电子的有效质量，指的便是狄拉克锥顶点附近的有效质量，其值为 0。

石墨烯的能带结构是奇特的锥形，锥顶附近载流子的有效静质量为 0，费米速度比一般半导体中载流子的速度更大，等于光速的 $1/300$ ，呈现相对论的特性。所以，在狄拉克点附近的电子性质应该用考虑了相对论效应的狄拉克方程(Dirac) 进行描述，而不是用薛定谔方程(Schrodinger) 进行描绘。

第三章：石墨烯和拓扑

石墨烯能带结构的奇妙之处，不仅仅是因为锥形，还由于它的拓扑性质。在本章中，我们将用几个实例，比喻和介绍拓扑的基本概念。然后对石墨烯能带结构，以及更广义意义下的“拓扑绝缘体”，作一个简单描述。

1. 橡皮膜上的几何学

拓扑学和几何学都是研究空间的数学，但它们研究的方式不同。拓扑学不感兴趣“点之间的距离”这样的东西，它只感兴趣点与点之间的连接方式，即“连没连”、“怎样连”这种类型的问题。比如说，有两个几何图形，我们可以将它们如同橡皮一样地被拉伸、被变形，但不能被撕裂和粘贴，如果我们能经过上述方法将它们互相转换的话，就说这“两个几何图形具有相同的拓扑”。因此拓扑也被俗称为“橡皮膜上的几何学”。最典型的几何形状不同而“拓扑相同”的例子就是人们经常说的“面包圈和咖啡杯”。

拓扑是“流形”的性质。流形是我们熟知的直线、平面等平坦欧几里德空间的推广，强调的是空间的整体几何形态。如果局部地看流形，与欧式空间一样。

二维流形（即几何形态）的拓扑性质最直观、最有趣、容易以图像说明。例如，球面、环面、面包圈面、莫比乌斯带、克莱因瓶都是二维流形的例子。它们每个点附近的小局部看起来，都类似于平面，但整体拓扑却大不一样。

像球面及面包圈面这样的流形，属于“有限、无边界、有方向”的，被研究得最深入，可以用“亏格”来描述和分类。

对实闭曲面而言，通俗地说，亏格就是曲面上洞眼的个数，见图 3-1-1。亏格数等于 0，是球面；当亏格数等于 1 时，便对应于面包圈或咖啡杯所代表的拓扑流形。图中也分别画出了亏格=2、3、5 时所对应的图形。



图 3-1-1: 不同的亏格表示的不同种类拓扑流形

因为拓扑在乎的是点与点之间的连接方式，所以在图 3-1-1 的第一列中，诸如饭碗、立方体，等几何形体的表面，都与球面有相同的拓扑性质。这种内秉性质用亏格=0 来描述。

这儿的亏格被称为拓扑不变量。第二列显示的物体是亏格=1 的例子。也就是说，我们可以将一坨面团捏成一个甜甜面包圈形状，然后又可以将它捏来捏去逐渐变形为一个咖啡杯。只要在捏面团的过程中总能保持面团的那一个“洞”存在，并且也不产生出新的洞来，就意味着拓扑流形的“亏格”数总是等于 1，也就是保持拓扑不变。

拓扑在理论物理学中的应用主要是凝聚态物理、量子场论和宏观宇宙学。石墨烯涉及的是凝聚态物理，其中拓扑概念的引入伴随着量子霍尔效应及拓扑绝缘体的发现。

理论物理中涉及拓扑时，还有一个纤维丛的例子，纤维丛的“陈数”，也是拓扑不变量。纤维丛可以看作是乘积空间的推广。简单乘积空间的例子很多，例如，二维平面 XY 可以当作是 X 和 Y 两个一维空间的乘积；圆柱面可以看作是圆圈和一维直线空间的乘积。

纤维丛是基空间和切空间（纤维）两个拓扑空间的乘积。平面可看作 X 为基底 Y 为切空间的丛；圆柱面可看成圆圈为基底、一维直线为切空间的纤维丛。只不过平面和圆柱面都是平庸的纤维丛，平庸的意思是说两个空间相乘的方法在基空间的每一点都是一样的。如果不一样的话，就可能是非平庸的纤维丛了，比如莫比乌斯带，见图 3-1-2。

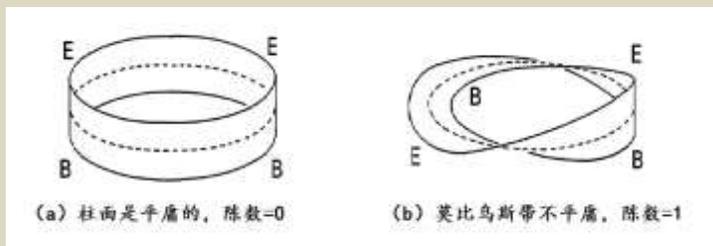


图 3-1-2: 纤维丛

有搞笑之人给了纤维丛一个通俗而直观的图像：将人的头作为基底，头发是纤维，长满了头发的脑袋则是纤维丛。

如上所述，纤维丛有平庸和平庸之分，纤维丛的这个拓扑性质用以数学家陈省身命名的“陈类”来分类。比如说，可用一个不变量——“第一陈数”为0或非0，来表征图3-1-2中的圆柱面和莫比乌斯带纤维丛拓扑性质的不同。陈数可直观地理解为基空间的点改变时，纤维绕着基空间转了多少圈。从图3-1-2可见，相对于平直的圆柱面而言，当基空间参数变化一圈时，莫比乌斯带上的“纤维”，绕着基空间“扭”了一圈。

2. 石墨烯的量子霍尔效应

拓扑如何能与石墨烯沾上边？还得从霍尔效应讲起。霍尔效应种类繁多，已经繁衍成了一个大家族，首先当然是介绍它们的经典老祖宗。

经典的霍尔效应是埃德温·霍尔（Edwin Herbert Hall, 1855-1938）于1880年发现的。说的是磁场中的通电导体，会受到力的作用，这是一个用高中物理就能理解的事实。见图3-2-1a。

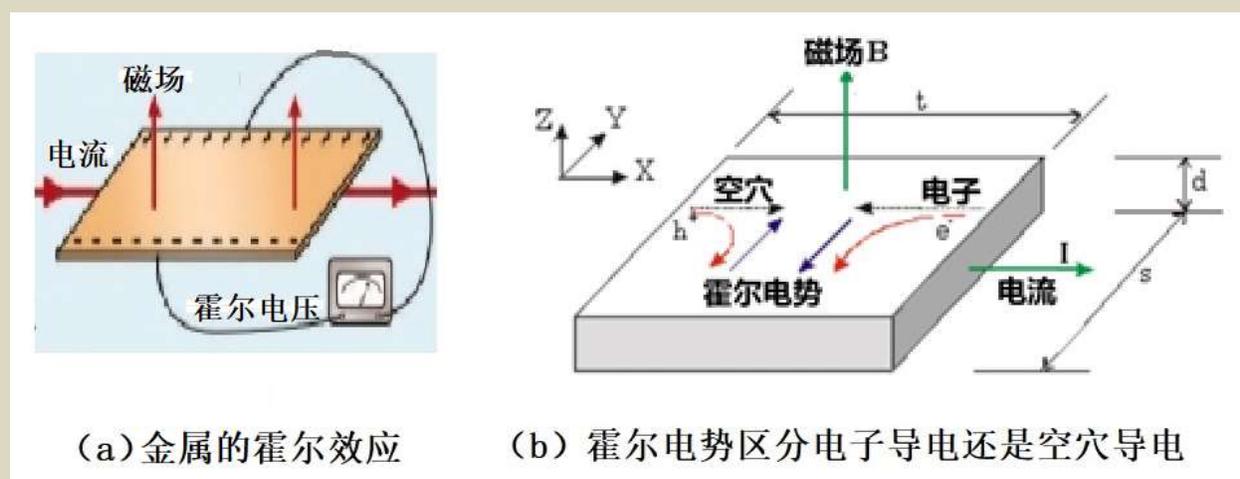


图 3-2-1：霍尔效应

图3-2-1a所示的是金属中自由电子移动而产生的霍尔效应，磁场、电流、及霍尔电压三者方向之间的关系如图3-2-1a所示。但是，如果在半导体材料中，运动的电荷，即载流子，不一定是电子了，也有可能是带正电的“空穴”，那时候产生的霍尔电势的方向便有所不同。因此，我们可以借助霍尔效应研究半导体中的载流子，确定掺杂后的半导体材料中的载流子类型，到底是空穴还是电子？也可以进一步测量载流子的浓度。

至今为止，距离经典霍尔效应的发现，已经有140多年。期间对各种霍尔效应的研究一直连续不断。特别是在上世纪80年代发现量子霍尔效应之后，更多霍尔效应的家族成员相继被发现，成为凝聚态物理中的一大热门课题。

霍尔电压也经常被人称为横向电压，以区别于沿电流方向的驱动电压。横向电压和纵向电流 I 之比，可以定义一个横向的霍尔电阻 ρ_{xy} 。在经典霍尔效应中，霍尔电阻 ρ_{xy} 与磁场 B

的关系是一条倾斜上升的直线。而一般的纵向电阻 ρ_{xx} 则是一条与磁场无关的水平线，见图 3-2-2a。

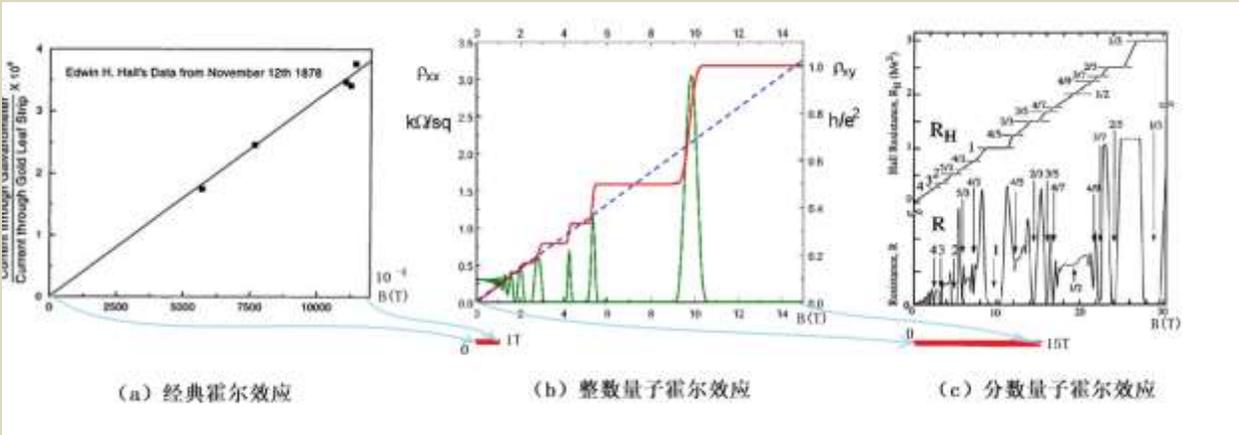


图 3-2-2：霍尔效应大家族

1980 年，德国物理学家冯·克利青（von Klitzing，1943 年—）发现了图 3-2-2b 所示的量子霍尔效应，并因此获得了 1985 年的诺贝尔物理学奖。

比较图 3-2-2b 与图 3-2-2a，很容易看出量子霍尔效应与经典霍尔效应的区别。经典效应中霍尔电阻 ρ_{xy} 与磁场 B 的直线关系被图 3-2-2b 中更为复杂的曲线所代替。后者测量的横向霍尔电阻曲线中出现了一个一个的量子化“平台”。纵向电阻的表现和原来经典情况大相庭径，经典霍尔效应中的纵向电阻（实际上就是在通常意义上定义为电压电流之比值的普通电阻）是一个常数，而在量子霍尔效应中则表现出上下剧烈地震荡。

之后，物理学家们又发现了分数量子霍尔效应，如图 3-2-2c 所示。

当海姆第一次从石墨中分离出石墨烯后，便迫不及待地用实验证实了石墨烯的整数量子霍尔效应，并发现石墨烯中的量子霍尔效应与当年标准的量子霍尔效应结果有所不同^[13]，如图 3-4-1 所示。同样在 2005 年，另一个实验团队观察到了石墨烯的分数量子霍尔效应^[14]。

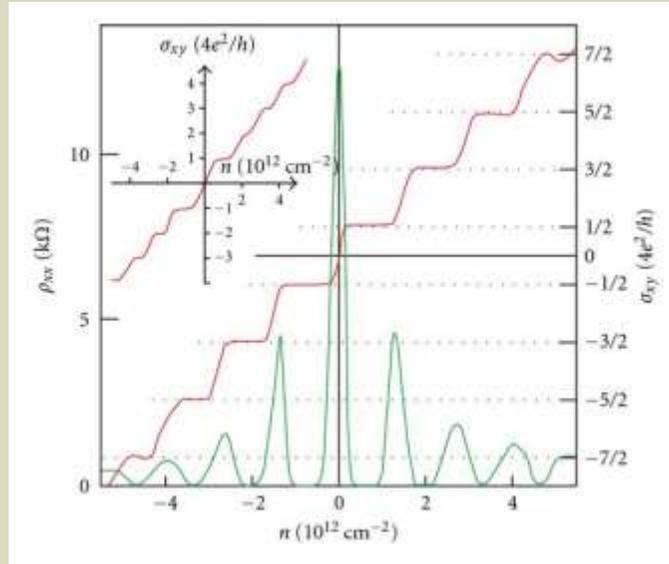


图 3-2-3：石墨烯的整数霍尔效应

从图 3-2-3 可见，石墨烯的整数量子霍尔效应中，霍尔电阻 ρ_{xy} 没有 $n=0$ 的平台。

石墨烯量子霍尔效应有一个非常特别的优越性：它在常温下就能发生！大部分的霍尔效应只在低温下（低於4.2K）才能被观察到。而石墨烯由于在狄拉克点附近的电子是无质量的相对论费米子，使得石墨烯载流子具有极高的迁移率，这个性质从低温到室温没有表现太大的变化，以至于在室温下也照样观测到石墨烯的量子霍尔效应^[15]。

解释量子霍尔效应时，用到一个“冰糖葫芦模型”，将量子霍尔效应与拓扑现象联系起来。首先考虑二维经典霍尔效应：一个在均匀磁场中运动的电子，所受到的磁力（洛仑兹力）遵从右手规则，应该处处与其运动方向垂直（图 3-2-4a）。由于磁力不对电子做功，因此，电子的速率将保持不变但运动方向则不断改变，这意味着电子将保持回旋的圆周运动，如图 3-2-4b 所示。

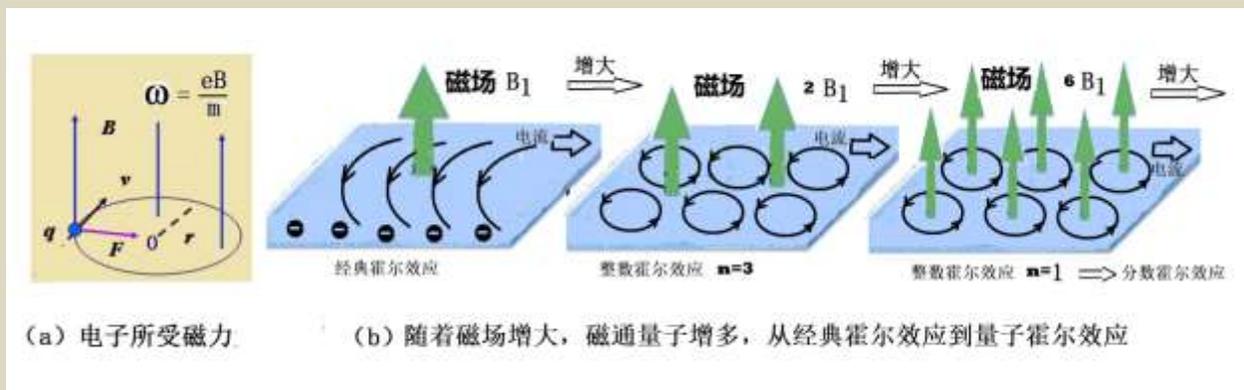


图 3-2-4：电子在磁场作用下的回旋舞

如果在电子运动的二维平面上同时还存在着电场的话，电子便会在跳回旋舞的同时，又在电场库仑力的作用下，在二维平面上移动。如果磁场 B 的数值比较小，电子还来不及“回旋”一周就已经来到了金属片的边界上的话，便在边界处积累起来，形成霍尔电势，产生经典霍尔效应，如图 3-2-4b 左图所示

然后，如果磁场增大，电子回旋的角频率增大，电子转半径更小的圈，如图 3-5-1b 中图所示，电子跳起转圈的回旋舞，开始产生整数量子霍尔效应。并且，两个邻近回旋圈的电流互相抵消了。只有边界上的电子不能形成完整的回旋，最终只朝一个方向前进。所以，在量子霍尔效应中只有边缘电流。

在图 3-2-4b 的中间一图中，有 6 个电子和 2 个磁通量子 ($N=6, N_\phi=2$)，相当于每 3 个电子分享 1 个磁通量子，对应于整数量子霍尔效应的平台 $n=6/2=3$ 。

如果磁场继续增加，磁通量子多起来，达到 1 个磁通量子被更少的电子数分享， n 便会减小。在图 3-2-4b 的右图中，6 个电子分享 6 个磁通量子 ($N=6, N_\phi=6$)，因而得到 $n=(6/6)=1$ ，即 $n=1$ 的平台。

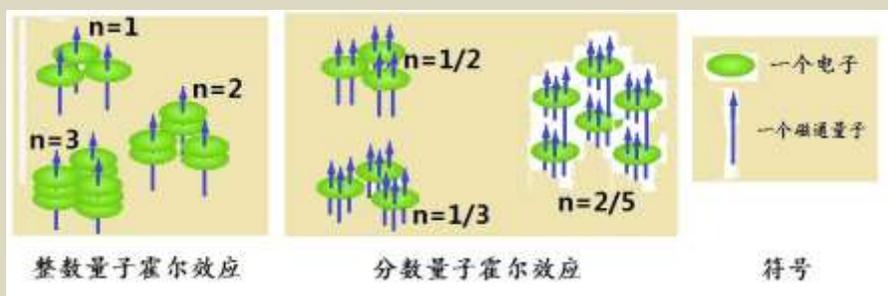


图 3-2-5：量子霍尔效应的“冰糖葫芦”模型

然后，如果磁场继续增大的话，每个电子将分配到比 $n=1$ 更多的磁通量子。这时候的 N_ϕ 大于 N 而使得 $n = N/N_\phi$ 成为一个分数，应该可以得到比 1 更小的 n 的数值， $1/2$ 、 $1/3$ ，等等，也就是说，得到分数霍尔效应了！以上量子霍尔效应中电子与磁通量子数目的分配关系，可以形象地用“冰糖葫芦”来描述。如图 3-2-5：将一个电子表示成一个山楂（图中的绿色圆饼），穿过电子的磁通量子用一根竹签表示（图中的蓝色箭头）。

再仔细看看图 3-2-5 的冰糖葫芦，不由得恍然大悟，这个模型不就和拓扑联系起来了吗。例如，几种简单模式可以用本章开始介绍过的拓扑中的“亏格”数来表征，见图 3-2-6。

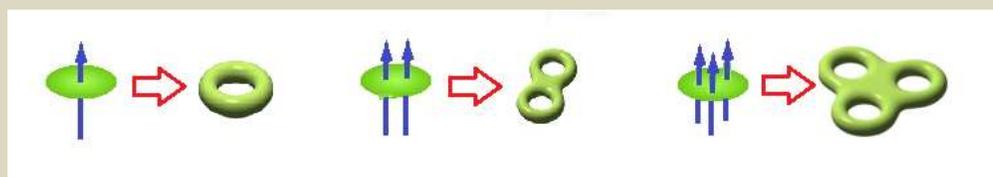


图 3-2-6：分数量子霍尔态对应的拓扑

3. 拓扑绝缘体

除了以上所列举的几种霍尔效应之外，还有一种“量子自旋霍尔效应”，这种效应的优越性是不需要外加磁场，斯坦福的华人学者张守晟首先预言 HgTe/CdTe 量子阱体系中的量子自旋霍尔效应，并且很快便被一个德国研究团队的实验所证实。此外，中国科学院院士薛其坤带领的团队，2013 年在世界上首次发现了“量子反常霍尔效应”，完成了霍尔效应大家族的三重奏，见图 3-3-1。

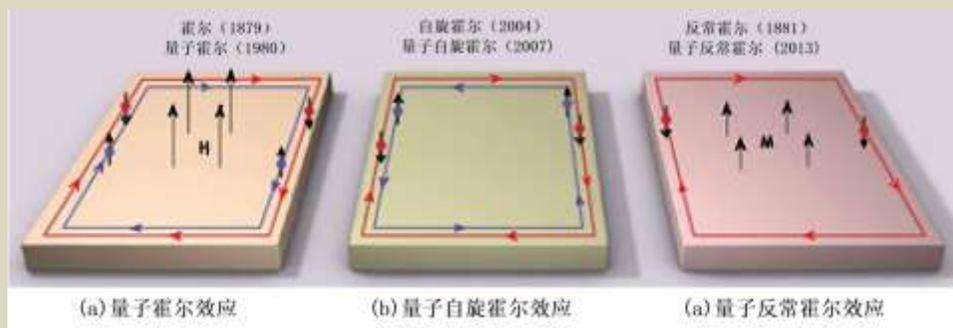


图 3-3-1：霍尔效应大家族的三重奏

量子自旋霍尔效应中的边缘电流是自旋电流。在量子自旋霍尔效应中，电子两种自旋：上和下，产生两股方向相反的运动，因而形成总电荷电流为 0，但边缘的净自旋流却不为 0。电子以新的姿势非常有序地“舞蹈”，上自旋的电子和下自旋的电子，面对面地移动，但各有其道，互不干扰，产生两股自旋流。图 3-3-1 中，分别用红、蓝两种颜色，表示上自旋电流和下自旋电流。

在量子自旋霍尔效应边缘电流的基础上，如果将石墨烯一类的二维材料扩大到 3 维，便发展起来“拓扑绝缘体”的概念。

拓扑绝缘体最直观的性质就是其内部为绝缘体，而表面却能导电。就像是一个绝缘的瓷碗，镀了金之后，便具有了表面的导电性。不过，这是两种本质上完全不同的表面导电性。镀金碗表面的导电性，对瓷器来说是外加的，将随着镀层的损坏而消失。而拓扑绝缘体的表面导电不是材料表面的性质，而是源自绝缘体本体的内禀性质，所以，拓扑绝缘体的表面永远导电，杂质和缺陷都不会影响它。

换言之，拓扑绝缘体体内绝缘表面导电特性的根源是来自于体材料的能带拓扑结构，并不是因为表面涂了一层某种导电材料。将原来的表面切去，新的表面仍然会导电，因为体材料能带的结构是不会改变的，它的拓扑性质保护着表面的导电性永远存在。

那么，拓扑绝缘体的能带结构到底是怎么样的呢？既然是绝缘体，能带结构不就应该那种上面导带下面价带中间隔着宽宽的禁带的形式吗？

拓扑绝缘体和普通绝缘体类似，导带价带间能隙很宽。但它们的区别是能带的拓扑不一样。比方说，普通绝缘体能带的拓扑是如图 3-3-2 中右下图所示的环形，而拓扑绝缘体的导带和价带互相纠缠起来，如图 3-3-2 中左下图所示的打不开的绳结。绳结的具体形态及其形成的原因可能会因材料的不同而不同，但绳结与绳圈具有完全不同的拓扑，不将绳结剪开后重新连接，不可能过渡到普通绳圈的形状。

所谓拓扑不同的一个例子是能带反转。对于普通晶体材料而言，孤立原子中电子能级的 s 轨道分裂形成导带，p 轨道形成价带，导带在上价带在下。但在某些特定情况下（例如张守晟所预言的 HgTe），强烈的自旋-轨道耦合效应把 p 轨道分裂的某些轨道推到了 s 轨道之上，于是形成了能带反转。

图 3-3-2 直观显示了能带反转的拓扑绝缘体表面电流的形成。图左边阴影部分表示拓扑绝缘体，右边白色是外部真空或者普通绝缘体（真空属于普通绝缘体）。中间的阴影与白色之界限代表拓扑绝缘体表面。能带图中的价带用实线表示，导带用虚线表示，在右上图的普通绝缘体中，实线虚线截然分开，而在左上图的拓扑绝缘体中，价带顶和导带低附近，有一段（红色）实线虚线互换了，标志着拓扑绝缘体内部的能带反转。界面的左边是拓扑绝缘体反转的能带，右边是普通的正常能带，能带图要如何变化才能从反转能带过渡到正常能带呢？就像绳结变成绳圈一样，一定要在界面处剪断后重新连接才行。对能带图而言，就是导带和价带之间增加了两条斜线，这意味着界面上的电子有了从价带跃迁到导带的通道，界面变成了导体，这就是拓扑绝缘体表面导电的原因。

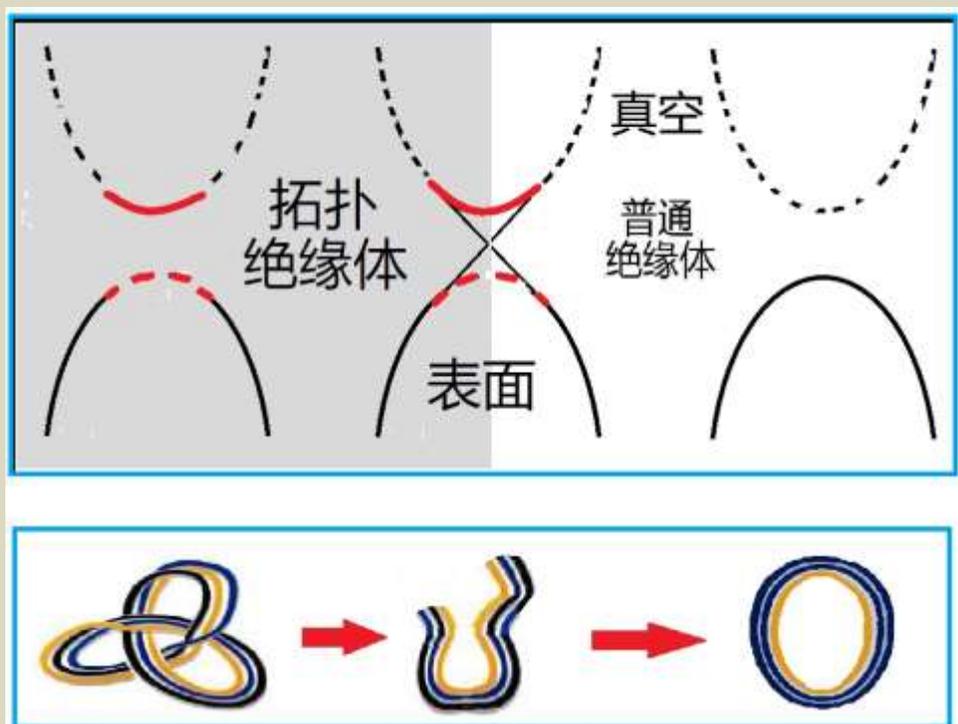


图 3-3-2：拓扑绝缘体

拓扑绝缘体所提及的拓扑，与材料本身在真实空间的拓扑形状是完全无关的，和材料晶体的空间构形也无关，是波矢空间中能带图的拓扑。看看图 3-3-2 中界面的能带图，我们会感觉似曾相识，那不就是石墨烯能带图中的狄拉克锥吗？实际上，也正是因为石墨烯狄拉克锥的特殊能带结构启发了物理学家的思维，使他们首先想到在石墨烯中寻找量子自旋霍尔态。

图 3-3-3 列出了石墨烯及量子霍尔态等几种物态在费米能级附近的能带图。

图 3-3-3b 是量子霍尔态（或拓扑绝缘体）的能带示意图。它的导带及价带在费米能级附近的形状，接近抛物线，类似于普通绝缘体，但由于边缘态的存在而导电。在图 3-3-3b 中，量子霍尔态的边缘态是一条连接导带和价带的直线。因此，量子霍尔态在低能态附近的行为，和石墨烯相仿，能量和动量的关系也是线性的，也存在无质量的相对论性准粒子。

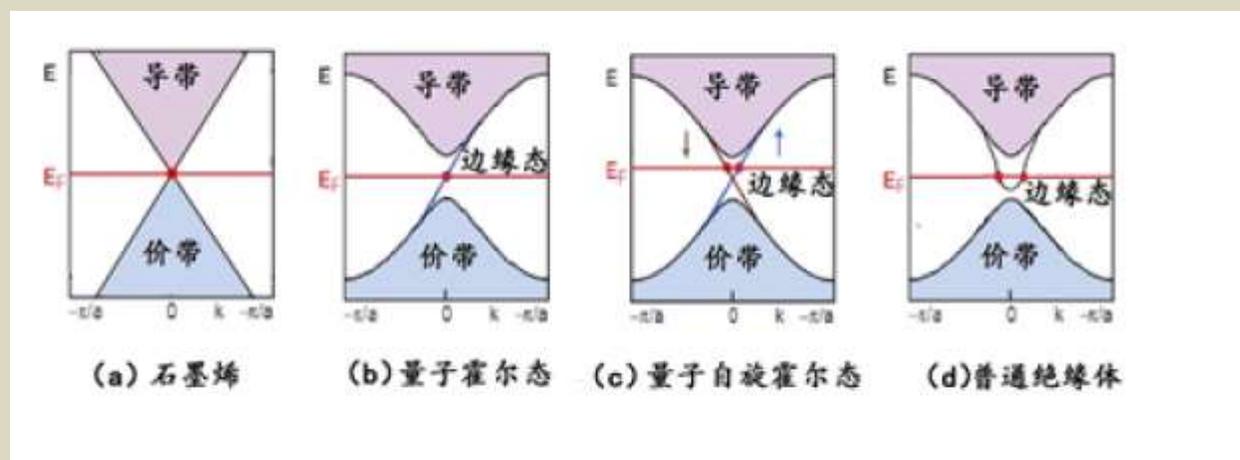


图 3-3-3：石墨烯及量子霍尔态能带图之比较

普通的绝缘体，也可能产生边缘态而形成边缘导电，但却和拓扑绝缘体边缘态有本质的区别。图 3-3-3d 画出了普通绝缘体的能带。图中的边缘态曲线与费米能级相交，意味着在此绝缘体中可以存在边缘电流，但这种边缘导电性是不稳定的，边缘态曲线可以缩回去消失不见，因为没有拓扑保护。不像图 b 和图 c 所示两种量子效应下的边缘态，是一条直线，直通的从上到下，将导带和价带绑到一起。也可以用一句话概括：普通绝缘体与拓扑绝缘体边缘态的拓扑结构不同。前者的拓扑结构是平庸的，而后者则非平庸，后者的导电性能受其拓扑性质所保护。

第四章：石墨烯的应用

因为石墨烯具有许多独特的性质，引起各领域人士的热切关注，特别在开发出一些有可能大规模制造石墨烯以及相关产品的技术后，多种应用设想如雨后春笋，涉及石墨烯的专利项目每年都在呈指数增长。石墨烯的应用研究，有望带来一场技术革命^[16]，继而改变这个世界，改变我们的生活！

下面按照石墨烯的主要特性，简单介绍一下它可能的应用领域。

1. 能源材料

储能是石墨烯应用的重要领域之一，随着人们对能量的需求越来越大，需要发展既符合环保标准，储存能力大，又能快速充放电的能源。石墨烯材料具有超高的电子输运能力，使其具有高功率密度和快充特性。因为电能的储存必然伴随着充电放电，在石墨烯材料的参与下，充放电过程将更为快速。目前，石墨烯在储能领域的典型应用包括电池和超大电容。

电池在现代文明中的作用不言自明。特别是，它们可以用作移动电源，包括目前人人离不开的手机等便携式电子产品中的锂离子电池，以及将成为主要环保运输工具的电动汽车需要的铅酸电池等。电池原理各种各样但万变不离其宗，其本质都是将化学能转化为电能，大多数移动电源需要多次放电和重复充电，人们希望石墨烯能加速这个过程。不过，媒体及一些公司目前所宣扬的所谓“石墨烯电池”，其名字给人以误导，因为电池一般是以其产生化学反应的主体来起名字的。实际上，电池还是原来的锂离子电池或铅酸电池，只不过在电极材料中掺用了一定的石墨烯材料在里面，用以帮助提高电池的导电能力而已。的确也有少数科研团队在研究真正的石墨烯电池或电容器，但至 2017 年为止，添加石墨烯材料而成功的电池范例中，基本不存在什么石墨烯电池，并且，目前宣称的“石墨烯电池”里所加的材料也不是单层石墨烯，而是石墨烯粉末，或者是多层石墨烯。

例如，媒体 2017 年底报道的“三星开发出石墨烯电池”，实际上指的是他们开发出了一种被称为“石墨烯球”的材料，也就是说，他们在二氧化硅基底上沉积长出多层的石墨烯而制成了石墨烯球。然后将很少量的这种材料用于锂电池中，作为电极，从而提高了电池的体积能量密度和快速导电性能。

许多将石墨烯用于电池中的实验仍然处于研发阶段。比如说，有不少研究团队正在研究与石墨烯有关的锂离子电池阳极（anode）材料。

如今广泛使用的锂离子电池与最早的、使用金属锂的锂电池不同。因为金属锂具有固有的不稳定性，曾经一度造成锂电池的安全问题。锂离子电池不使用金属锂，由正负电极、隔膜和电解液构成。锂离子电池的安全性基本可以保障，从索尼公司 1991 年生产第一批锂离子电池至今，已成为最有前途和发展最快的市场。从手机、照相机、电动工具，到特斯拉汽车都大量使用这种电池。

锂离子电池用含锂的氧化物（均含有 Li^+ ）作为正极（阴极），一般用焦炭或石墨构成负极（阳极），电解质作为导体。充电时，锂离子通过电解质从正极移动到负极；放电时锂离子移动方向相反。

锂离子电池的阳极（anode，或称负极）材料负责接纳锂离子，对电池的性能至关重要，是提升锂离子电池性能的关键。因此，研究者们常常试图用其他材料来代替石墨。

美国加州大学洛杉矶分校制成了一种三维石墨烯多孔架构，用这种材料作为锂离子电池的阳极，不仅可使锂离子的渗透更为快速，同时还继承了石墨烯片层的大表面积和出色的导电性。提升了锂离子的交换和导电性。

韩国科研团队也发明了一种可提升锂离子电池性能的三维石墨烯材料。与常规锂离子电池相比，充电速度更快，而且电容量不会降低。

另一种想法是用“硅基”材料代替石墨。2018年初，英国华威大学制造工程系（WMG）的一个研究团队合成了一种锂离子电池阳极材料，被称为硅-高质量薄层石墨烯（Si-FLG）复合电极，将其用作为锂离子电池阳极石墨的替代品。其原理是将片状的少层石墨烯掺加到硅基阳极中，成功有效地在硅和电解质之间形成隔板，使得电池在每个充电周期之间保持硅粒间的分离，见图 4-1-1。采用该阳极结构将大幅提升电极的循环特性、电极电阻及扩散特性，延长电池的使用寿命。

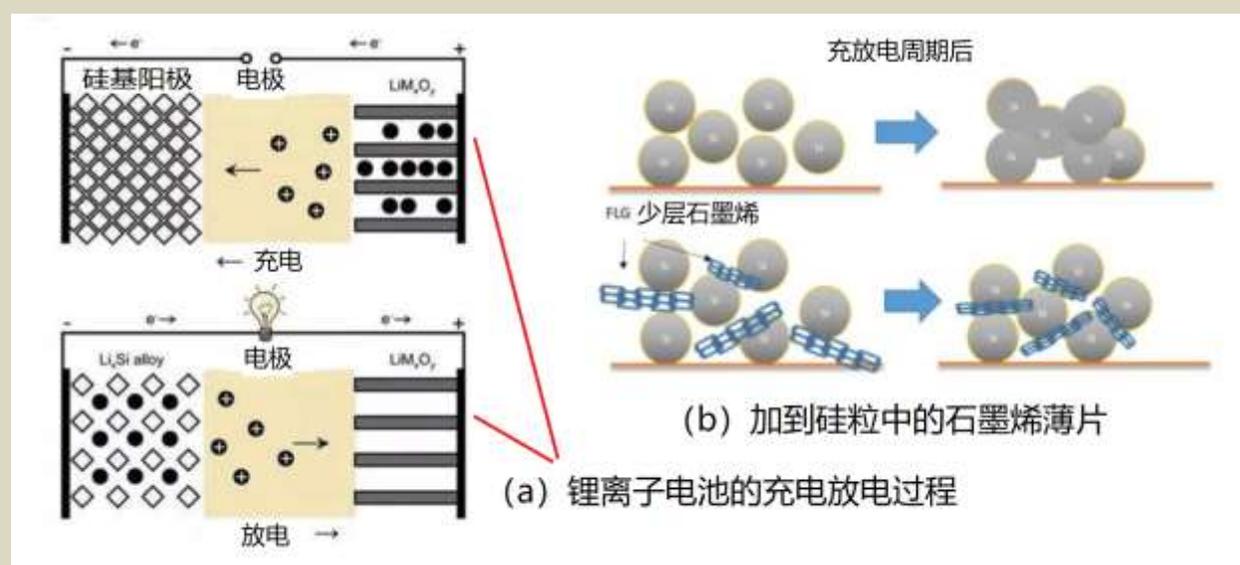


图 4-1-1：锂离子电池和石墨烯

石墨烯可以制造轻质，耐用且适合大容量储能的电池，并缩短充电时间，保持其充电容量，延长电池的使用寿命，这些优越性对于电动车至关重要。

此外，由于石墨烯几乎完全透明的良好光学性能，使其在太阳能电池行业也显示出广阔的应用前景，这种透明导电薄膜具有非常宽的光谱吸收范围和很高的光电转化效率，适用于制造太阳能电池。2017年，麻省理工学院的研究人员开发出一种柔性透明的石墨烯太阳能电池。它可以被安装于各类物质表面上，玻璃、塑料、纸张等。人们期望，最终有可能实现一种覆盖广泛地区的廉价太阳能电池，就像报纸印刷机的印刷报纸一样，被卷成卷运往各地。

石墨烯既能导电又能透光，两者俱佳，使它在透明电导电极方面有非常好的应用前景。有机光伏电池、液晶显示、有机发光二极管等等，都需要良好的透明电导电极材料。常用的

电导电极材料是氧化铟锡（ITO），脆度高，容易损坏，机械性能无法与石墨烯媲美。但用石墨烯替代 ITO 需要解决价格上的问题，因此，大面积、连续的、透明、高电导率的少层石墨烯薄膜的制备研究非常重要。

虽然有某些类型的电池能够储存大量的能量，但它们非常大，很重并且缓慢释放能量。而超级电容器更能够快速充电和放电，但比电池的能量少得多。石墨烯在这一领域的应用为储能提供了令人兴奋的新的可能性，其充电和放电率高，甚至经济实惠。因此石墨烯的改进模糊了超级电容器和电池之间的传统差异。石墨烯电池和超级电容器的结合使用可以产生惊人的结果，如提高电动汽车行驶里程和效率等。

2. 电子器件

电子工业是石墨烯最大的应用领域。包括石墨烯射频标签（RFID）、石墨烯电磁干扰屏蔽（EMI）、石墨烯生物传感器、气体和湿度传感器等在电子元器件中的应用产品。石墨烯常温下的电子迁移率超过 $15000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ，比纳米碳管或硅晶体都高，电阻率只约 $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ，比铜或银更低。因此被期待可用来发展出更薄、导电速度更快的新一代电子元件或晶体管。

石墨烯因其超薄结构以及优异的物理特性，人们指望它们能在 FET（场效应管）上展现诱人的应用前景。研究发现，石墨烯 FET 拥有更低的工作电压，其电子和空穴迁移率分别达到 5400 和 $4400 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ，比传统半导体材料如 SiC 和 Si 高很多，但石墨烯制造逻辑开关电路 FET 的致命问题是其本征能隙为零，并且在费米能级处其电导率不会像一般半导体一样降为零，而是达到一个最小值，这使得石墨烯 FET 始终处于“开”的状态。

构成集成电路芯片的器件中约 90% 是源于硅基 CMOS，而硅基 CMOS 技术的发展将在 2020 年达到其性能极限。原因在于随着晶体管尺度的缩小，器件加工的均匀性问题变得越来越严重。采用传统的微电子加工技术，目前最好的加工精度约为 5nm。随着器件尺度的不断缩小，对应的晶体管通道的物理长度仅为十几纳米，

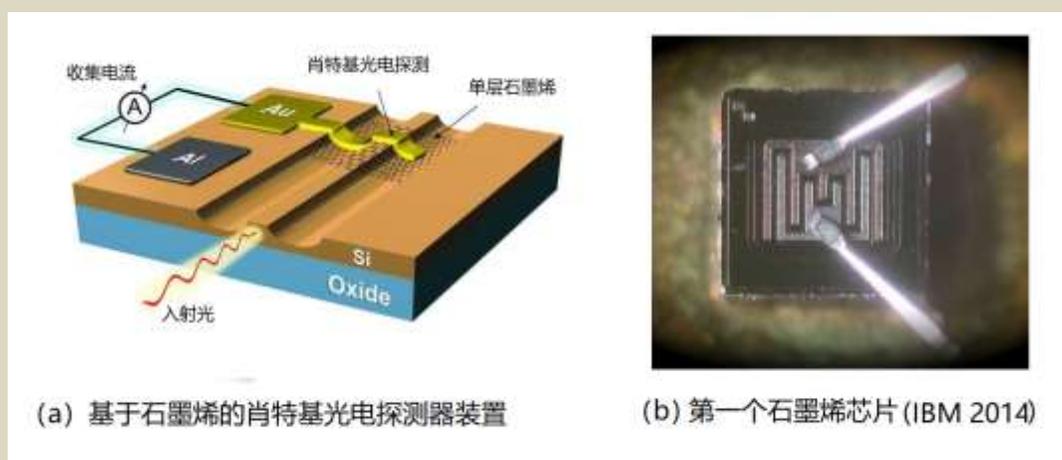


图 4-2-1：石墨烯应用于电子器件

2016年，作为石墨烯光子学中石墨烯一体化的重要一步，欧洲石墨烯旗舰公司的研究人员展示了石墨烯如何为电信波长的硅光电探测提供简单的解决方案，如图 4-2-1a 所示。

图 4-2-1b 所示的是 2014 年 IBM 研究人员宣称制作成功的世界上首个多级石墨烯射频接收器。他们利用主流硅 CMOS 工艺制造出这款全功能石墨烯集成电路，并成功地进行了文本信息收发测试。据说 IBM 研究的这个石墨烯接收器，由 3 个晶体管、4 个电感器、2 个电容器和 2 个电阻组成，性能比以往的石墨烯集成电路好 1000 倍，达到了与硅技术的现代无线通信能力相媲美的程度。

国际上几乎所有大企业都开展了石墨烯半导体器件的研发。韩国成均馆大学开发出了高稳定性 n 型石墨烯半导体。美国哥伦比亚大学研发出石墨烯-硅光电混合芯片。IBM 的研究人员开发出了频率性能极佳的石墨烯场效应晶体管，其截止频率可达 100GHz，在相同的栅极长度条件下，远远超过最先进硅晶体管的截止频率：40GHz。

目前，石墨烯在电子器件方面的应用研究还包括导电油墨、散热器件、射频识别、智能包装、触控屏、传感器等。

但是，石墨烯是否真能全面地与硅媲美？还需时间来验证。

3. 既柔又刚、超薄超强

除了特异的电学性能之外，作为一种应用材料，石墨烯有其独特之处。它既具有超强的力学热学性能，又是一种完全透明的柔性材料。柔性材料可弯曲，人类多少年前就在幻想将来的计算机屏幕应该不是像目前的这种冷冰冰硬邦邦的形态，而应该是可以卷曲起来随身带着到处走的东西。此外，还有电子书、电子纸、柔性触摸屏、智能布料、透明手机、弯曲手机、未来可以直接使用在衣服布料中的可穿戴产品的柔性屏幕及电源等等，可以琳琅满目地罗列一大堆。

石墨烯具备用作触摸屏材料的优越条件，它既能导电又是透明的，再加上它可卷曲，这是它最大的优势，的确令人振奋。现在的 ITO 导电玻璃在这些方面绝对比不上，除了导电性和透明度不及石墨烯之外，最要命的缺点是没有柔韧性，一掰就碎了。但是，石墨烯的劣势是目前的价格太贵，缺乏市场竞争力。因此，能否广泛应用到通信市场，还取决于能否找到大规模生产高质量石墨烯的方法。

可穿戴产品是一个新兴产业，未来市场的潜力巨大。石墨烯材料的柔韧可卷性在其中大有可为。比如说，用于医疗和保健目的的可穿戴产品需要多种传感器一类的电子设备，将人体的温度、脉搏、血压等等信息感知并快速传递出来，以达到监测的目的。“传感”可以说是石墨烯的“拿手好戏”，想象一下便不难明白这点。因为石墨烯是又轻又薄又强、表面积又大的一个二维网格，网格上布满了“裸露”的碳原子，应该很容易感知周围环境的任何微小变化，即使是一个气体分子吸附或释放都可以被灵敏的石墨烯传感器检测到。得到信息后，旁边的相对论性 π 键电子又能够很快地将变化信息传递到接收器。基于石墨烯

材料的传感器可检测来自人体各部分肌肉的电信号，用来驱动机械手等，也可以用到假肢上。此外，任何可穿戴产品仍然需要电源，有可能用石墨烯做成柔性可弯曲的电池，方便安装在被监控老年人穿的衣服上，还不用担心不安全，因为这种柔性电池可能允许水洗。而基于石墨烯的柔性 Wi-Fi 接收器则是柔性电子器件和生物医学设备的理想选择。

利用石墨烯的柔性，进行模块化集成，还有可能制成具有更为复杂功能，但又是超薄而柔性的电子移动器件，有助于家庭及办公室的自动化。

石墨烯可作为一种轻质的超强材料，用于生物医药、运输和国防航天中。例如，美国曼彻斯特大学的石墨烯研究人员与 BAC 汽车企业合作试验的石墨烯超级汽车引人注目，因为以石墨烯为基础开发的汽车结构部件比碳纤维复合材料更轻、更坚固，提高了能量利用效率。这种轻质高强的石墨烯复合材料将来也可以推广应用到材料的重量及刚性至关重要的航空航天领域。此外，目前基于石墨烯开发的汽车碰撞检测系统，在可见光和红外光下都能工作，因而可以避免任何天气条件下的碰撞，对自动驾驶很有用处。军事上的用途还有石墨烯防弹头盔、防弹衣和防弹装甲等。

作为一种全碳材料，石墨烯具有很好的生物相容性，可以用作药物载体，或智能治疗的可植入技术中的植入物等。

4. 石墨烯和超导

众所周知，材料在导电过程中会消耗能量，表现为材料的电阻，电阻越大，消耗能量越多。一般而言，电阻随着环境温度的降低而减小。1911 年，荷兰物理学家海克·昂内斯发现某些金属，在低温（4K 左右）时电阻消失等于 0，这被称为超导现象。因为这类超导现象只出现于接近绝对 0 度，被称为低温超导。

美国物理学家巴丁、库珀、施里弗三人提出了以他们名字第一位字母命名的 BCS 理论，解释了低温超导现象的微观机理。BCS 理论认为：晶格的振动，即声子，使自旋和动量都相反的两个电子组成动量为零、总自旋为零的库珀对，库珀对如同超流体一样，可以绕过晶格缺陷杂质流动从而无阻碍地形成超导电流。

简言之，超导材料有一个临界温度，在这个温度以下，材料的电阻为零。但是 BCS 理论所解释的常规超导现象，根据实验结果和理论分析，认为超导的转变温度存在一个上限（40 K 左右），即所谓的麦克米兰极限，因此，低温超导材料的临界温度可能都在这个上限之下。

超导是 20 世纪最伟大的科学发现之一，应用领域很广，包括医疗用的核磁共振成像、加速器、磁悬浮、以及核聚变研究等。

但是，低温超导的应用需要依赖于昂贵的低温液体，如液氦等来维持低温环境。这导致超导应用的成本急剧增加，更难以广泛应用到电源传输等大型工程领域，以及超导磁悬浮列

车等。如今超导现象已经被发现 100 多年，长期以来，所谓的麦克米兰极限，成为制约超导体广泛应用的一个主要瓶颈。

在大约 30 年前，瓶颈终于有所松动，实验上不断发现麦克米兰极限被超越的超导，即目前所谓的“高温超导”。这儿的“高温”超导，只是相对于常规超导体的、零下 270 摄氏度的低温超导而言的，所谓高温，事实上仍然是我们通常意义上的超低温。

高温超导的研究是凝聚态物理的重要研究课题。目前发现有三类高温超导体：铜氧化物、铁基和二硼化镁。不过，常规的 BCS 理论无法成功地解释这些物质的高温超导现象。

2015 年，物理学者发现，硫化氢在极度高压的环境下（150GPa，也就是约 150 万标准大气压），温度 203K（-70 ° C）时，会发生超导相变，这是目前已知最高温度的超导体。

高温超导的优越性是显而易见的，因之而成为研究热点。2017 年，麻省理工学院凝聚态物理学家 Pablo Jarillo-Herrero 研究团队在石墨烯研究中所碰到的奇妙发现^[17, 18, 19]，也许有助于高温超导的研究。可喜的是，这项研究工作相关文章的第一作者是当年正在麻省理工读博的中国学生曹原。

最初，MIT 的团队并不是为了探究超导，他们的目的是探究双层石墨烯的偏转角度会如何影响石墨烯的性能，并为此而设计了一个实验：将两层石墨烯片叠加起来，但两层的晶格取向互相旋转一个角度 θ ，如图 4-4-1 所示。

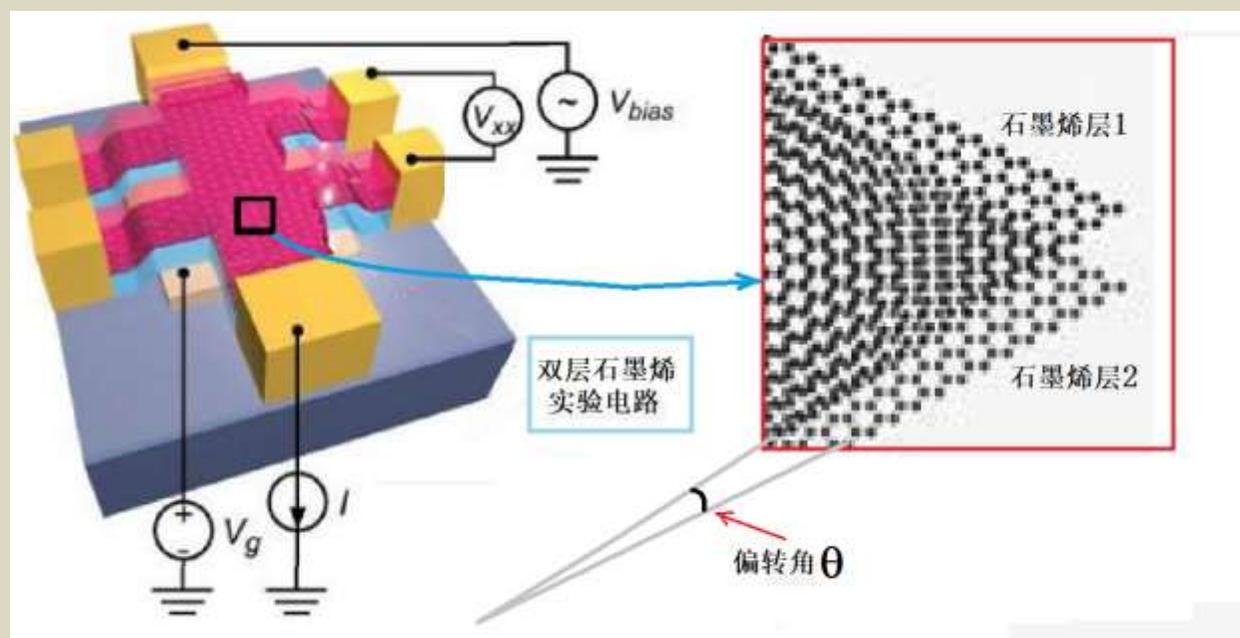


图 4-4-1：双层石墨烯电性能与相对偏离角关系的实验

当改变角度 θ ，测到的材料电学性能将发生变化，研究者们惊奇地发现了双层石墨烯一个意想不到的行为。当 θ 正好等于一个特别的角度 $\theta = \theta_0$ (1.1°) 时，双层石墨烯材料具有了超导特性，这个结果让物理学家们兴奋不已。

并且，进一步的研究表明，石墨烯的超导行为与铜氧化物超导体的活动类似。尽管 MIT 团队的超导实验结果仍然是在极低温下得到的，但他们认为石墨烯的这个超导性在常温下就有可能发生，因为它的微观机理与以上介绍的主流理论（BCS）不能解释的非常规“高温超导”现象一致。因此，是否高温超导，还需要进一步实验的验证。

为什么说 MIT 团队发现的石墨烯超导行为与铜氧化物的类似呢？尽管铜氧化物超导的微观机制仍然是个谜，完整理论框架尚未建立，但科学家们从研究它们的实验结果中也得到不少启发。高温超导中仍然有库珀对存在，并且，超导体的“临界”温度其实是由电子对密度，即电子对之间相互作用的程度来决定的。

铜氧化物类材料中电子之间的相互作用很强，其正常态电子运动行为似乎不能用基于费米液体图像的准粒子图像和能带论的知识来理解。高温超导态尽管仍然是由于库珀对的凝聚而出现，但库珀对的主要诱因可能不是电子-声子耦合所致，却可能是依赖于电子间的相互作用，与莫特（Mott）绝缘体有关。

固体的能带理论成功地描述了材料的电子特性，使我们得以区分导体和绝缘体。但凡事总有例外，内维尔·莫特和鲁道夫·佩尔斯在 1937 年提出的莫特绝缘体便是对能带论的一个例外。莫特绝缘体是一种奇特的材料。从能带结构看，它能带被半充满，应该能导电，是分类在常规能带理论之下的导体，但它在特别低温测量时却是绝缘体，其原因归结于电子和电子的相互作用，这点在常规能带理论上没有被考虑。

低温下的莫特绝缘体之所以表现绝缘，是因为电子之间存在强烈的静电作用。使得所有电子都被封锁而无法流动。然而，在某种条件下，系统可能变成导电而出现超导。

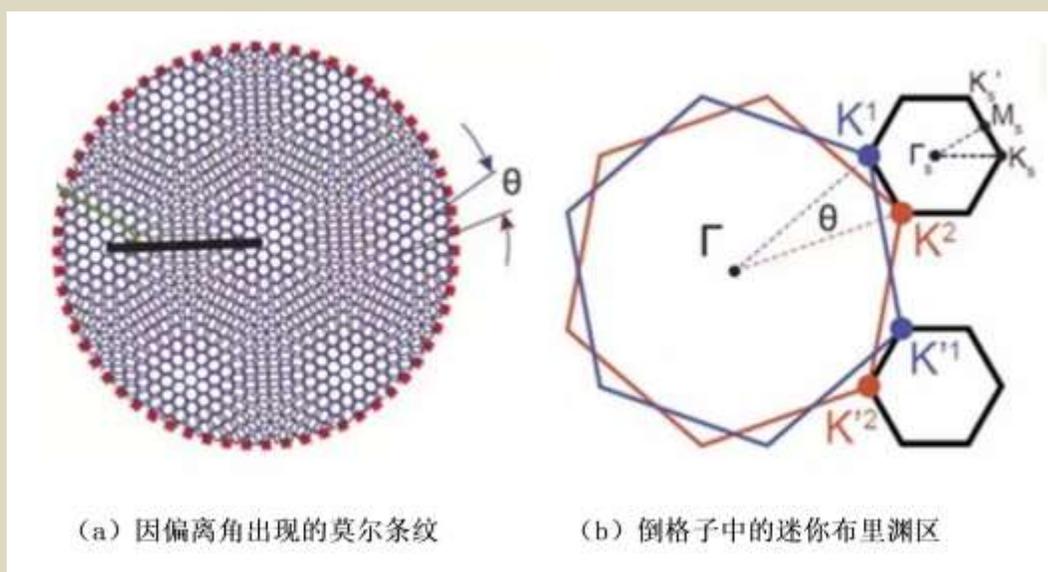


图 4-4-2: 晶格互转的双层石墨烯 (来自 MIT 文章)

考察 MIT 实验中所使用的双层石墨烯, 由于双层石墨烯的晶格互转了一个角度, 改变了晶格结构, 图 4-4-2a 所示的是因为晶格错位而产生的莫尔条纹 (moiré pattern)。图 4-4-2b 显示的则是波矢空间中布里渊区的变化, 图中右边两个小六边形是迷你布里渊区。

再来看看能带图的变化, 可以简单解释为什么超导发生在 1.1° 这个神奇的角度。

据 MIT 团队的分析, 这个神奇的“魔法角”可以根据双层石墨烯能带图相对于角度之变化而计算出来。他们认为, 当石墨烯的层与层之间扭转一个角度时, 其中的电子轨道将重新杂化而改变杂化能量。杂化能 w 与电子动能互相抗衡和竞争的结果, 造就了这个魔角。也就是说, 扭转角逐渐增加, 杂化能 w 也增加, 当费米速度从单层石墨烯中的 $v_0 = 10^6 \text{m/s}$, 降到等于 0 时, 所对应的那个扭转角, 便是魔法角。这时候正好对应杂化能与电子动能相等, 即 $2w = \hbar v_0 k \theta_0$, 进一步求得魔角 $\theta = \sqrt{3w \hbar v_0 K} = 1.08^\circ$, 大约是 1.1° 。相应的能带图变成几乎平坦的绝缘体能带图, 即产生类似莫特绝缘体的现象, 绝缘和超导可互相转换, 仅一步之遥。

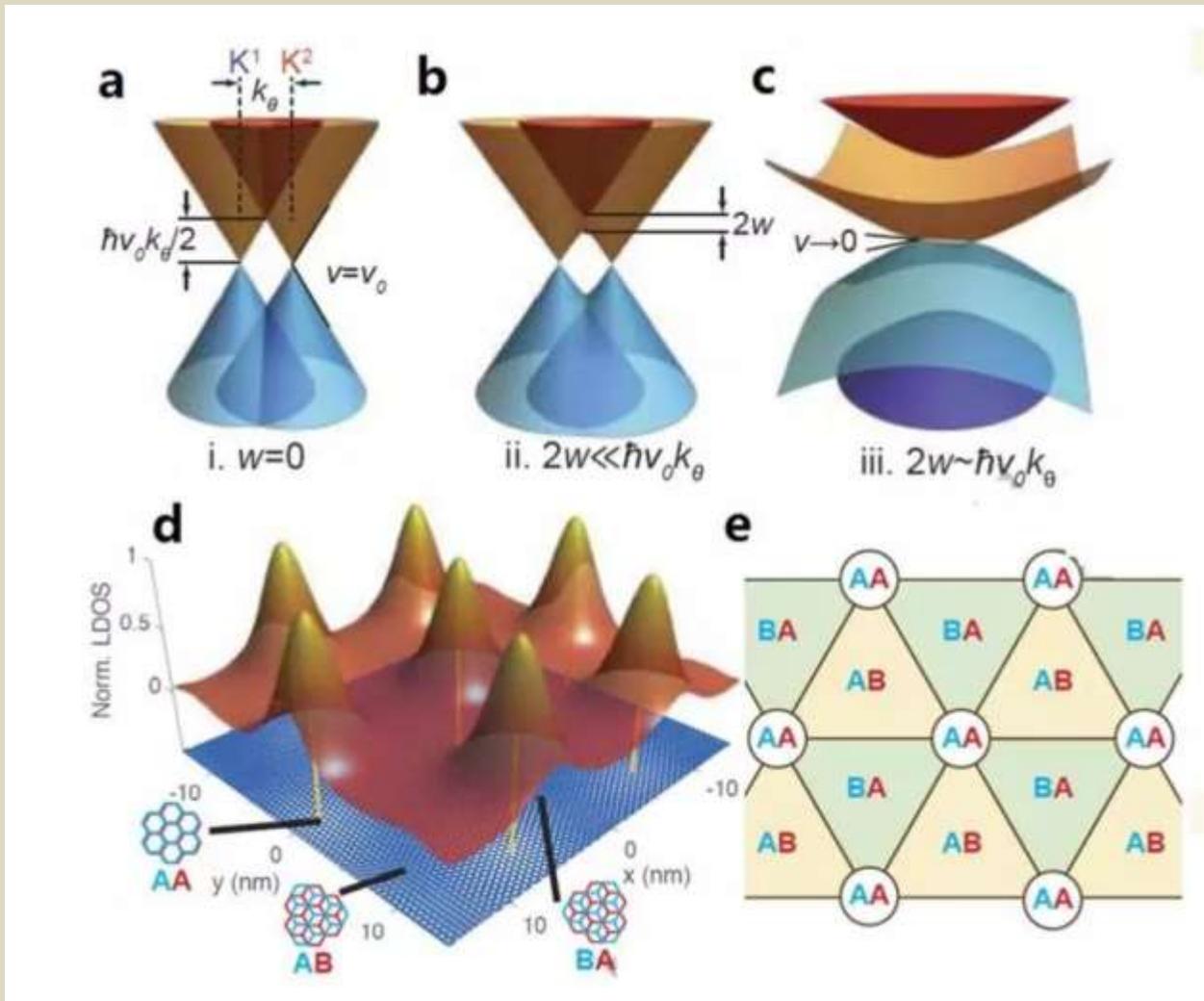


图 4-4-3：双层石墨烯超导（来自 MIT 文章）

如果在石墨烯这样结构简单的材料上，能实现高温超导，其应用和理论研究之价值都非同小可，这就是 MIT 的研究令物理学家们兴奋的原因。

5. 环境净化

重金属及其它有害物质对水体的污染日趋严重，净化水质是影响国计民生的大事。即使不谈污染，水资源短缺本来就是全球现在面临的严峻问题，统计资料表明，全世界有近三分之二的人口将会面临水资源紧张的情况。所以，水的净化问题一直是科研的热门。

活性炭常常广泛用于化工、电子、医药、食品、生活及工业用水等净化过程中，因为它具有多孔性固体表面，能够吸附去除水中的有机物或有毒物质，使水得到净化。这种吸附净化功能，同样基于碳元素的石墨烯应该有更大的优势，特别是当用于净化水资源时，不需要理想的单层石墨烯，氧化石墨烯（GO）及其它能大量生产的材料更具吸引力，并且如今在这方面的研究已经初见成效。

石墨烯拥有独特的二维结构和孔径分布，相当大的比表面积，表面的性质还可以通过修饰来进行调整，具有良好的吸附金属离子性能，吸附特性简单易行、效率高。但是单层石墨烯表面没有活性基团，仅能通过范德华力吸附重金属离子，氧化石墨烯这种衍生物，表面含有大量的含氧官能团，在水中带负电，容易吸附大多数的重金属阳离子。还可以进一步改进氧化石墨烯的结构，增强静电吸引作用，形成吸附效果更好的新化合物，在重金属离子的吸附方面具有重要的研究价值和应用前景。

也可以利用材料的渗透作用来净化水源。原始石墨烯本来是非常致密而不可渗透的，因为它的 π 轨道形成的电子云，阻挡了环内的空隙，使得即使是半径很小的 He 分子也不能通过。然而，科学家们发现石墨烯与水的相互作用有些让人困惑。表面上看来对水排斥的石墨烯薄膜，有时候在一定的条件下能形成许多毛细通道，从而允许水快速渗透。另外，研究者们也采取在石墨烯膜上打上亚纳米级别孔的办法，如此一来形成可过滤薄片。孔径的大小可预先控制调节好，比如设计它们的大小只让水分子通过，而阻挡其它更大的盐分子、重金属杂质分子等，达到净化水的目的，如图 4-5-1 所示。

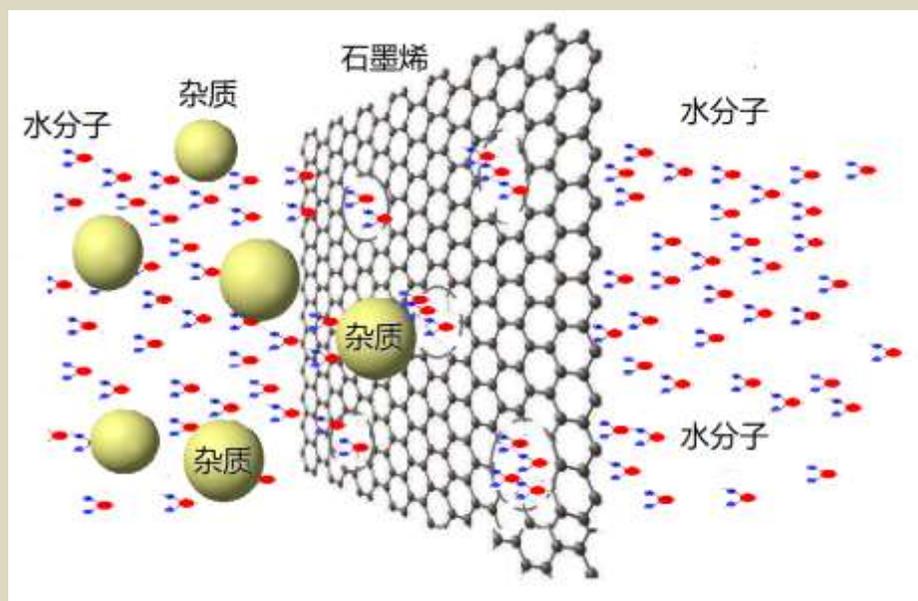


图 4-5-1：石墨烯类材料用于水净化

刚才说过，地球上的水资源面临短缺的危机，但总的来说地球上并不缺水，只不过地球上大部分是无法直接饮用的海水。要知道，海水占了地球水体的 97%，如果能有方便廉价的方法将海水的高盐分过滤而变成可饮用水，人类便不再有水源危机。

石墨烯相关的产品也许能派上用场。2018 年初，澳大利亚联邦科工组织（CSIRO）的研究人员们，开发出了一种新型的石墨烯过滤膜，是使用可再生的大豆油制成的。他们将这种在石墨烯基础上特制的材料命名为 Graphair。据说是一种由微纳米管组成的纯碳薄层。它们研究开发出来的这种独特原子结构的材料，纳米通道只能让水分子通过，排除盐和各种较大的污染物颗粒。

他们的新技术相当高效，甚至可以直接将悉尼港采集的水样过滤得能够直接饮用。新型材料 Graphair 滤膜简单、廉价、且易于制造，有望淡化海水，解决人类的水源问题。

6. 生物医学

石墨烯可应用于细菌侦测与诊断器件等生物医学有关的领域，有中国科学家发现石墨烯氧化物对于抑制大肠杆菌的生长十分有效，因而有可能将石墨烯作为一种抗菌物质应用于医疗器件或食品包装等。

试图在生物医学方面应用石墨烯的研究很多，这儿仅举 DNA 测序为例。

在基础生物研究和应用中，从疾病诊断、药物开发、法医鉴别到人类学研究，DNA 序列的知识都已成为不可缺少的关键因素。DNA 测序可用于确定任何生物（包括人类和其他动植物和微生物）的单个基因的序列，也是对 RNA 或蛋白质进行测序的最有效方法。例如在分子生物学中，利用 DNA 测序获得的信息，人们研究基因组及其编码的蛋白质，识别疾病引起的基因变化，从而可以帮助确定潜在的药物靶点。又例如，在人类进化的研究中，使用 DNA 测序来判定不同人种之间的相关性以及整个人类是如何进化发展的。

测序的目的是分析确定 DNA 片段的碱基序列，也就是腺嘌呤（A）、胸腺嘧啶（T）、胞嘧啶（C）与鸟嘌呤的（G）的排列方式。快速的 DNA 测序方法将极大地推动生物学、医学和药物学的研究。

使用石墨烯的 DNA 测序是原来纳米孔测序原理的延伸。纳米孔测序是依赖于带电粒子（离子）通过纳米孔道引发电位变化来检测碱基序列。基于石墨烯的高度敏感性，科学家们便想到利用石墨烯薄片作为感应器的测序方法。

在石墨烯片上制成一个尺寸大约为 DNA 宽度的纳米洞，让 DNA 链穿过这纳米洞，如图 4-6-1 所示。当碱基经过石墨烯纳米洞附近的时候，产生的机械应变信号将影响石墨烯的电导率，产生电位变化。而四个不同的碱基（A、C、G、T）会对于石墨烯的电导率有不同的影响。通过适当的电路检测和放大当 DNA 分子通过时产生的微小电压差异，就可以知道到底是哪一个碱基正在游过纳米洞。

专家们认为，石墨烯纳米洞 DNA 测序是一种高精度、高效率的方法。模拟实验结果表明，该测序法每秒可识别 660 亿个碱基，准确度为 90%且无假阳性；比传统的测序方法速度更快，成本更低。

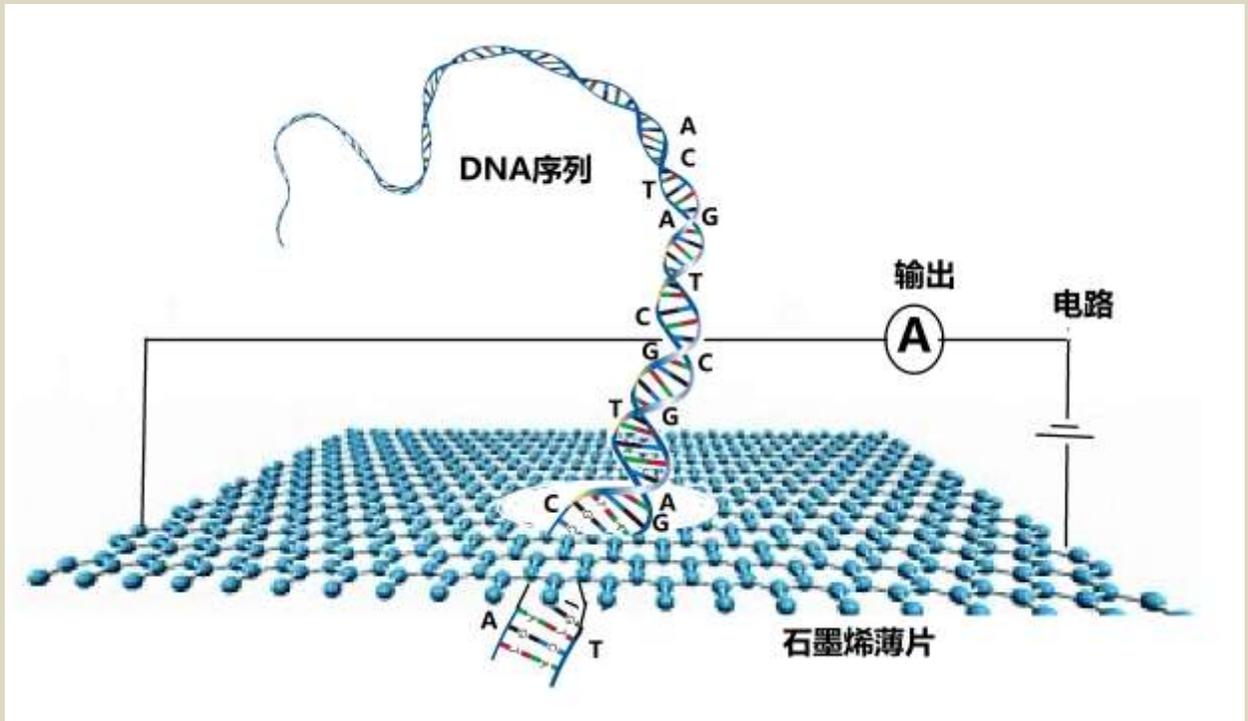


图 4-6-1: 石墨烯用于 DNA 测序

实际上，石墨烯的应用范围还很多，从理论研究到工程应用，至今热度不减，有高档的也有低档的，特别是广义而多层的石墨烯，既容易制备又应用广泛，可谓价廉物美。其实不仅仅是石墨烯，如今各种新材料琳琅满目百花齐放，到底那种（或多种）材料将会主宰未来的世界呢？人们将拭目以待。

参考文献：

【1】 Landau, L. D. & Lifshitz, E. M. Statistical Physics, Part I (Pergamon, Oxford, 1980). pp. 137-138.

【2】 Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. (2004-10-22). "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films". Science. 306 (5696): 666–669.

【3】 Andre Geim - Nobel Lecture: Random Walk to Graphene,

http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/geim_lecture.pdf

【4】 Berry, M. V.; Geim, A. K. (1997). "Of flying frogs and levitrons" (PDF). European Journal of Physics. 18 (4): 307–313.

【5】 A.K. Geim 和 H.A.M.S. ter Tisha, Physica B 294-295,736-739 (2001)

【6】 M. Planck, Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 2, 237. 1900. On the Theory of the Energy Distribution Law of the Normal. Spectrum.

【7】 光电效应：Concerning an Heuristic Point of View Toward the Emission and Transformation of Light. Annalen der Physik 17 (1905): 132-148.

<http://einsteinpapers.press.princeton.edu/vol2-trans/100>

【8】 波尔原子模型：Niels Bohr, "On the Constitution of Atoms and Molecules" in Philosophical Magazine 26: 1 - 25, 476 - 502, 857 - 875 (1913).

【9】德布罗意波: Recherches sur la théorie des quanta (Researches on the quantum theory), Thesis, Paris, 1924.

【10】薛定谔方程: Schrödinger, E. (1926). "An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules". Physical Review 28 (6): 1049–1070.

【11】隧穿效应:
<https://zh.wikipedia.org/wiki/%E9%87%8F%E5%AD%90%E7%A9%BF%E9%9A%A7%E6%95%88%E6%87%89>

【12】张天蓉.《电子, 电子!谁来拯救摩尔定律》[M].北京:清华大学出版社, pp.41-60, 2014 年 11 月

【13】K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov et al., "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene," Nature, vol. 438, no. 7065, pp. 197–200, 2005.

【14】Y. Zhang, Y.-W. Tan, H.L. Stormer, P. Kim, Nature 438 201 (2005).

【15】K.S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S.V. Morozov, H.L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim, A. K.Geim, Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene, Science 315 1379 (2007).

【16】刘忠范, 首都科学讲堂报告文集, 2018

【17】Ichinokura, S., Sugawara, K., Takayama, A., Takahashi, T. & Hasegawa, S. Superconducting calcium-intercalated bilayer graphene. ACS Nano 10, 2761–2765 (2016).

【18】Cao, Y. et al. Nature <http://dx.doi.org/10.1038/nature26160> (2018).

【19】Cao, Y. et al. Nature <http://dx.doi.org/10.1038/nature26154> (2018).

××××××××××