

# 单晶石墨的研究感悟——无限风光在险峰\*

刘开辉<sup>1,2,†</sup>

(1 北京大学物理学院 人工微结构和介观物理国家重点实验室 北京 100871)

(2 松山湖材料实验室 东莞 523808)

2022-12-04 收到

† email: khliu@pku.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20230207

2022年10月27日,《自然·纳米科技》(*Nature Nanotechnology*)在线刊发了题为“Continuous epitaxy of single-crystal graphite films by isothermal carbon diffusion through nickel (镍上碳原子恒温扩散实现单晶石墨薄膜连续外延生长)”的研究文章<sup>[1]</sup>,首次公开报道了我们课题组萌芽于2016年并持续钻研6年的一项成果。从迸发灵感,到付诸实践、收获成果,再到最终发表,漫长的科研过程注定不会一帆风顺,这条单晶石墨的研究之路也同样历经崎岖坎坷。文章发表后,和课题组同学们聊起这项工作,一起回忆起许多在研究过程中发生的有趣故事。我认为或许可以将这些生动的故事记录下来,分享给年轻的科研工作者们。若能为大家带来一些启迪和思考,那就再好不过了。

## 1 单晶石墨研究的源起——破镜能否重圆?

碳材料是自然界中极为常见且非常神奇的一类材料,它几乎存在于我们生活中的方方面面。比如写字用的铅笔、取暖用的煤炭、求婚用的钻戒,以及逐渐进入大众视野的富勒烯、碳纳米管、石墨烯等,它们无一例外都是碳材料的同素异形体。而含碳化合物种类则更加多样,例如化石燃料(碳氢化合物)、纤维素(植物合成碳聚合物)、毛发、丝绸(动物合成碳聚合物)、塑料(人工合成碳聚合物)和钢铁(铁-碳合金)等,它们撑起了丰富多彩的物质世界。不仅如此,地球上所有已知的生物都是碳基生命体——离开碳,人类或将不复存在。

自从2010年英国科学家盖姆

和诺沃肖洛夫因从石墨中剥离出石墨烯而获得诺贝尔物理学奖后,石墨烯成为了最热门的材料研究体系之一。2014年,我从美国加州大学伯克利分校回国后,也开始关注石墨烯的可控制备。当时,石墨烯的制备研究普遍存在两大难题:一

是长不快,二是长不大。我们的研究便从这两个方面开始尝试攻关。2015—2016年,在课题组博士生徐小志、张智宏、刘灿等同学的共同努力下,我们收获了一些不错的成果:不仅实现了石墨烯的超快生长,还获得了米级单晶石墨烯薄膜。这两项研究成果均属世界首次,在石墨烯材料领域内开始受到大家的关注。

2016年10月,应任召辉老师的邀请,我前往浙江大学无机非金属材料研究所交流学习,并借此机会将这两项研究进展进行了分享汇报。时任浙江大学材料学院院长韩高荣教授当时提出:“开辉,你的单晶石墨烯做得很好了,那它可以做得更厚吗?”

单晶石墨烯可以做成厚层单晶石墨吗?这属于一个“破镜重圆”级别的难题。石墨经过反复剥离可以轻松得到单层石墨烯;但若想把剥离下来的石墨烯再重组为单晶石墨,必将极其困难!单晶石墨极难制备的深层次物理根源在于:石墨烯是二维层状材料,其层内是强的共价键结合,而层间是弱的范德瓦耳斯耦合。这一弱范德瓦耳斯作用一方面使得石墨材料具有易解理性(例如可以轻易地利用石墨芯铅笔写字),但另一方面也使得单晶石墨烯很难堆叠成厚层单晶石墨。正因为如此,在自然界中存在天然的单晶金刚石,但是并不存在单晶石墨(图1)。

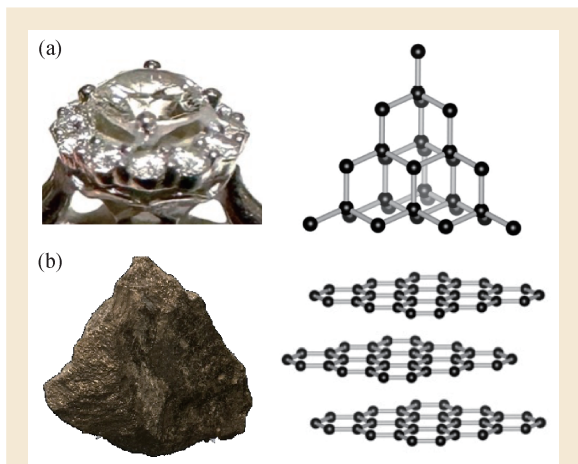


图1 金刚石(a)与石墨(b)的照片和晶体结构

\* 国家自然科学基金(批准号:52025023)资助项目,广东省基础与应用基础研究重大项目(批准号:2021B0301030002)

物理直觉告诉我们，单晶石墨的制备必定充满挑战。但同时朴素的辩证法也告诉我们，充满挑战的事情往往有机会带来科学上的重大突破。于是，我们开始把厚层单晶石墨的制备放入研究列表中，等待时机合适即组织力量开展探索。

## 2 与学生的早期讨论——科研之路，道阻且长

2017年，课题组关于单晶石墨烯“长快、长大”的研究工作均已发表出来<sup>[2, 3]</sup>。而针对石墨烯“长厚”的课题，我决定先从双层石墨烯开始研究。很快，在2018年，双层石墨烯生长就取得了关键性进展。于是，在一次数据讨论会上，我正式提出了生长厚层单晶石墨的设想。

《道德经》有言：“道生一，一生二，二生三，三生万物。”我们当时的想法也非常简单：双层能做，那么百层就能做，万层也能做！随后，我们就开启了长期的调研与讨论。初期研究方案的设计并不顺利：我们发现双层石墨烯的生长尚可利用衬底催化来实现，但要想实现万层石墨烯的制备，其方法和机理绝对是完全不同的。无奈在短时间内，我们并没有想出切实可行的研究方案。

彼时，组里同样遭遇研究困境的还有另一个课题“单晶铜箔库”<sup>[4]</sup>。课题组的博士后吴慕鸿和博士生张志斌做出了A4纸尺寸、多种晶面指数的单晶铜箔。然而，当时表征手段有限，常见的X射线衍射仪(XRD)仅能表征少量晶面指数较低的单晶铜箔，对于那些高指数晶面却无法表征。这是因为XRD表征晶体晶面依靠的是布拉格定理，即： $2d\sin\theta = n\lambda$  (其中 $d$ 为晶面间距， $\theta$

为X射线入射角， $n$ 为正整数， $\lambda$ 为X射线所用靶的波长)。晶体的晶面指数越高，晶面间距 $d$ 就越小，那么 $\sin\theta = n\lambda/2d$ 的值就有可能大于1，从而超出XRD仪器的探测范围。对于XRD普遍使用的铜靶( $\lambda = 0.154\text{ nm}$ )，当铜的晶面指数为Cu(311)时，其探测到的 $2\theta$ 特征角已经约为 $90^\circ$ 了。因此，对于那些超出铜靶探测极限的铜箔样品，我们只知道其不是常见的低指数晶面，但具体的晶面指数是多少，我们无从得知。

在一筹莫展之际，我在全国无机非金属材料青年学者微信群中发了一条求助信息。非常幸运的是，北京工业大学的尉海军教授团队有一台带银靶的X射线衍射仪。要知道，假如将探测靶由铜靶换为特征波长更短的银靶( $\lambda = 0.056\text{ nm}$ )，那么就可以在 $2\theta$ 约为 $90^\circ$ 时探测到Cu(753)高指数晶面！这非常符合我们的测试需求，于是我立即开车带张志斌同学前往北京工业大学拜访尉老师。

从北京大学到北京工业大学的路程很远，要沿着四环路从北京的西北角一直开到东南角。在去的路上，我和张志斌聊了许多科研想法，其中就包括厚层单晶石墨的生长难题。张志斌对这个方向很感兴趣，于是我安排他在做单晶铜箔库项目的同时，多加调研和思考厚层单晶石墨生长的问题。

## 3 第一套研究方案——山重水复疑无路

2019年初，单晶铜箔库的工作刚刚完结并投稿到*Nature*，张志斌终于可以腾出手来专心做厚层单晶石墨的研究了。经过一段时间的充分调研、准备和讨论，我们提出了

单晶石墨制备的第一套研究方案。

在单晶石墨烯的制备过程中，通常使用铜作为催化生长的衬底。但是，由于铜的溶碳量低，同时其催化活性会受表面已生长石墨烯的影响，当铜上长满一层石墨烯后，气态碳源就很难继续被铜催化裂解，无法实现碳原子持续供给。因此，该方法主要适用于单层石墨烯的生长。而要想实现厚层石墨的制备，可以从两个方向攻破：首先是要选择一种溶碳量高同时催化活性强的金属或者合金作为生长衬底；其次是要设计一种碳源连续供应的方式。

针对衬底问题，我们在调研后决定选取金属镍作为衬底。有别于铜，镍具有较高的溶碳量和催化活性，适合用于厚层石墨的生长。但不幸的是，当时购买到的镍箔都是多晶镍，在其上生长得到的仍是平庸且常见的多晶石墨。为了解决镍衬底不是单晶的问题，我们设计了如下两条路线：一是利用课题组刚开发出的大尺寸单晶铜箔的优势，在已有单晶铜箔的基础上电镀镍，从而在获得的单晶铜镍合金上进行实验；二是加快推进镍箔的直接单晶化研究。

针对碳源供给问题，我们在讨论后决定采取叠信封(或者叫叠盒子)的实验思路。通过构造一个封闭的铜镍合金盒子，让含碳气体流经盒子外侧，碳可以从外侧溶解并渗透进入合金中，最终在盒子内部实现厚层石墨的连续生长。

有了明确的解决方案后，张志斌便带着北京大学物理学院的本科生赵孟泽开启了研究。然而，方案的实施并不顺利。按照我们的设想，在单晶铜镍合金的溶解和催化作用下，碳原子可以源源不断地供

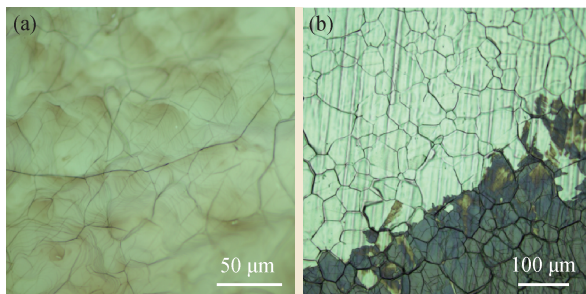


图2 叠盒子实验(a)和第一次镍与石墨纸实验(b)得到的样品照片, (b)图中下半部分黑色区域为石墨

应,从而实现厚层石墨的生长。经过实验也确实发现此方案可以轻易地得到多层石墨烯,但是更厚的样品却总是无法实现,样品厚度始终徘徊在几百纳米。从2019年二月份第一次着手做实验,张志斌连续优化了4个月左右,样品的厚度虽然有所改善,但一直没达到理想的效果(图2(a))。随着时间推移,厚层单晶石墨这一目标似乎越来越遥不可及。

这便是科研的常态。设定方向、提出方案时总会让人充满大干一场的冲劲与热情,但具体实施之路却总是充满坎坷,令人失望的结果常常无情而至。

#### 4 灵光乍现的瞬间——路转溪桥忽见

推进厚层单晶石墨实验的同时,单晶铜箔库工作的审稿意见返回来了。审稿人提出了许多意见,其中有一条意见是:既然可以做单晶铜箔,是否也可以做其他金属的单晶箔呢?针对这一问题,我们选定了金、银、镍、铂等贵金属进行研究。由于单晶金属箔的制备与很多因素有关,包括退火温度、退火气氛、样品预处理条件等等,而这些金属的熔点差异又十分巨大,因此我们只能对其逐一尝试。

因为铜箔材质较软,无法实现

自支撑,所以在对其进行单晶化处理时,一般需要将铜箔平整置于石英板材之上。但石英材料中的二氧化硅可在高温时与铜反应,生成铜硅合金。为了避免这一问题,我们提出了在铜箔

下表面额外放置一层耐高温隔层材料(如石墨纸)的设计。

2019年6月24日,这是一个普通的周一。当晚张志斌的实验计划是继续高温处理单晶铜箔,以回复审稿人的问题。当他将铜箔全部放置于石墨纸上时,突然灵光乍现:为什么不把镍箔也放进来试一下呢?那一刻,他同时在做的两个项目因为一些机缘巧合发生了思想上的碰撞,镍箔、单晶化、石墨纸、厚层化,这些概念在他脑海里交迭纠缠,挥之不去。也许正是这种科研想法在大脑中的“纠缠”,最终使他做了一个意外的尝试,从而打开了一片广阔天地的大门。

第二天早上8点,张志斌还是像往常一样来到实验室观察结果。等他打开管式炉腔体,取出样品时,眼前的景象让他忍不住激动起来。这次尝试得到的终于不再是失望,而是惊喜——镍箔的上表面变黑了,换句话说,镍箔上极有可能长出了厚层石墨!他马不停蹄地将样品拿去做一些表征,确认了这层黑色物质正是我们苦苦寻求的厚层石墨(图2(b))。

科研幸运之神常常就是如此,她不一定会在你设定的航道上静静等你,但只要你不坚持不懈,她总会眷顾你。

#### 5 第一次数据讨论——众里寻他千百度

在拿到第一组数据后,张志斌又做了多组对照实验,初步证实了实验发现。7月2日,在我们例行的数据讨论会上,张志斌详细地展示了这个实验结果。“刘老师,在不通气态碳源的情况下,我长出了厚层石墨!”听完他的报告,我马上意识到这个结果是个非常重要的发现,“固态碳源加镍”可能就是制备厚层单晶石墨的关键!

固态碳源(我们最早用石墨纸,后续发现其他固态碳源如石墨粉、炭黑、活性炭与碳纳米管薄膜等都可以)与镍的组合有如下几个好处:首先,镍具有非常好的碳溶解度,放置于镍箔一侧的石墨纸可以源源不断地提供碳原子,从而保证厚层石墨的连续生长;其次,镍具有单晶化的潜力(当时我们已经做出厘米尺寸的单晶镍箔),可以实现厚层单晶石墨的生长。

“气态碳源加铜镍(或纯镍)”与“固态碳源加镍”实验的设计思路是一致的,只不过实现形式上有所不同:前者是气态碳源在铜镍(或纯镍)盒子外侧的持续分解,后者是固态碳源在镍箔一侧的连续“溶解”。现在看来,正是从气态源到固态源的制备打开了思路,极大地推动了单晶石墨的研究进展。

国学大师王国维曾经总结过人生三大境界,如果套用进科研工作中,我想同样合适。在这个项目里,我们经历了“昨夜西风凋碧树。独上高楼,望尽天涯路”的迷茫,和“衣带渐宽终不悔,为伊消得人憔悴”的执着,最后才收获了“蓦然回首,那人却在,灯火阑珊

处”的喜悦。我们能做出单晶石墨有各种机缘巧合带来的偶然，也有长期学术积累和持续不断探索所导致的必然。

## 6 石墨材料的优化——如切如磋,如琢如磨

科学研究必须要有持久的决心与耐心。从0到1的突破已是极为困难，而从1到100的优化则更为艰难。

在2019年7月初的讨论后，张志斌又连续做了一个多月的实验。月底时，实验数据完全证明我们成功制备出了厘米尺寸的单晶石墨。接下来，我安排大三本科生丁铭超同学与张志斌一起推进对单晶石墨性质的更细致研究。大约4个月后，我们已经可以稳定制备出高质量的厚层单晶石墨。12月12日，我带张志斌前往清华大学郑泉水院士团队处做了项目进展汇报。郑院士是研究固态超润滑的专家，他指出单晶石墨正是制造规模化超润滑器件的关键材料，具有极大的应用价值与产业前景，并对单晶石墨的生长优化提出了诸多宝贵建议，我们的合作也正式建立起来。

那时，单晶石墨的厚度已经做到了亚微米级别。三百多纳米差不多是千层石墨烯。我当时对张志斌说：“我们的目标应该是做到万层，甚至十万层！”

材料变厚的过程看起来简单，但真正实施起来却不容易。而这一难题又因2020年新冠疫情的出现变得异常艰难。过完春节后，

北京高校因为疫情延迟开学，学生们回不了学校，实验一度陷入了停滞状态。所幸，广东省松山湖材料实验室能够正常开放。等到五月份，疫情逐渐稳定下来后，在保证安全的前提下，课题组的几位同学成功申请到松山湖开展合作研究的机会。我们非常感谢松山湖材料实验室提供的宝贵研究资源，确保我们的研究可以持续推进。

直到2020年底，我们终于将单晶石墨的厚度从1 μm提高到35 μm，真正实现了十万层单晶石墨烯的制备。在此期间，张志斌和丁铭超同时也对样品做了力学、电学和热学性能测试，并与市面上可买到的石墨产品做了细致对比。实验结果表明，我们制备出的厚层单晶石墨具备最高的晶体质量(图3)，包括均匀的厚度、完美的AB堆垛结构、超大的单晶尺寸、超平整的表面以及超高的热导率。

这是极为振奋人心的！因为在此之前，国内科研用的高端石墨材料主要从国外购买。不管是天然石墨、高定向热解石墨(HOPG)，还是Kish石墨，它们虽然晶体质量一般(实验结果表明其质量远低于我们制

备的单晶石墨)，但价格却极其昂贵，一片HOPG(1 cm×1 cm×1 μm)动辄需要上万元。甚至有些高端石墨材料还对中国限制出口，例如松下有一款导热石墨膜就对中国禁运。因此，高质量单晶石墨的制备，不仅有望填补我国高端石墨领域的空白，突破“卡脖子”材料的瓶颈，同时，其远超其他石墨的质量也将为我国在单晶石墨研究领域争取到更大的国际话语权。

## 7 生长机理的确定——问渠那得清如许

有了这些实验结果之后，接下来重要的事情就是要确认单晶石墨的生长机理。

此前，厚层石墨材料制备主要通过如下途径实现：首先，向金属中注入尽可能多的碳原子，随后再对其缓慢降温，由于材料的溶解度通常会随温度的降低而降低，在降温过程中，碳原子会偏析在金属衬底的表面上。该方法虽可实现厚层石墨制备，但存在两个问题：一是材料无法单晶化，二是材料厚度存在极限——即金属对碳原子的溶解度极限。在相同生长温度下，利用

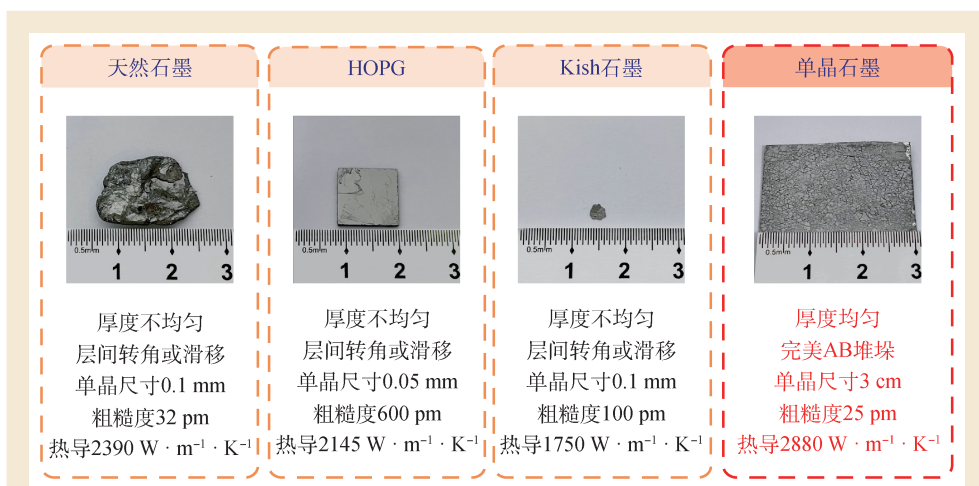


图3 单晶石墨与其他石墨质量的对比

上述方法，100  $\mu\text{m}$  厚的镍理论上只能析出1  $\mu\text{m}$  厚的石墨。这显然与我们的实验现象不符。因此我们认定，在单晶石墨成功生长的背后，必然蕴含着全新的物理机理。

整个项目的研究进展我也在持续向王恩哥院士和俞大鹏院士汇报。王院士从表面物理学的角度出发，预测碳源从镍—石墨烯界面析出生长是实现石墨连续制备的关键；俞院士从材料学的角度出发，提出用球差电镜观察镍—石墨烯界面确定外延单晶生长模式。我们根据两位院士的指导和建议，做了充分的实验，基本上有了一个初步的生长机理模型：(1)碳原子通过镍传输实现单层石墨的连续生长；(2)高指数面单晶镍确保每层石墨烯的单晶生长(图4)。

至于更定量的生长模式理解，我们认为还需要更加细致的理论模拟计算。2021年2月，我们和理论计算领域的专家，也是多年合作的朋友丁峰教授展开了讨论。针对单

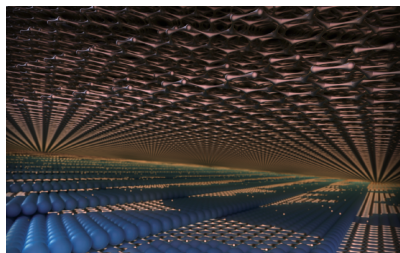


图4 单晶石墨制备过程示意图

晶石墨连续生长的模式，丁老师提出了许多宝贵的独到见解，同时安排程婷同学进行计算模拟。

在与丁老师不断讨论的过程中，我们将理论与实验同步协作，最终确定了单层单晶石墨的生长机理，即“恒温溶解—扩散—析出”机理(图5)。

(1)石墨的连续生长受化学势梯度驱动：低纯度固态碳源与高纯度石墨之间的化学势差异驱动碳原子在镍中进行质量传输并实现石墨烯连续生长。

(2)单晶石墨制备受金属衬底与前序生长石墨的协同诱导：单晶镍表面原子台阶的调控实现每一层石墨烯的单晶生长；前一层已生长石墨烯确保新生成石墨烯按AB堆垛结构排列。

(3)恒温条件生长确保每一层石墨烯均在最优条件下生长，保证石墨样品具备极高的晶体质量。

## 8 文章投稿过程——吹尽狂沙始到金

经过3个月左右的文章修改，我们在2021年12月将文章投稿至 *Nature Nanotechnology*，之后便是漫长的等待过程。

2022年1月下旬，审稿意见回来了，审稿人提出了很多问题。其

中最难回答的一个问题是：如何克服单晶石墨中的褶皱？镍上石墨出现褶皱的物理原因是由于石墨的热膨胀系数远小于镍，在生长完成后的降温过程中镍的收缩量要远大于石墨，这相当于在石墨上施加了一个极大的收缩力，所以石墨易形成褶皱。

解决褶皱问题的实验思路就是在生长结束后直接去掉镍衬底，那样就不存在降温过程中石墨收缩的问题了。在广泛调研后，我们了解到氯气蚀刻法是工业上处理石墨的常用方法，能通过化学反应刻蚀去除石墨中的金属杂质，而这也可能是消除石墨褶皱行之有效的办法。但氯气是有毒气体，北京大学课题组当时没有配套设施确保氯气实验的安全开展。

“好的科研需要厉害的朋友”这一铁律此时体现出来。课题组博士后李泽晖硕士毕业于中国科学院过程工程研究所，他了解到该所朱庆山团队长期从事氯化冶金工作，或许能解决我们的问题。我们马上联系了朱老师，现场讨论后发现设备用途虽有差异，但基本满足我们的实验需求。原理既已研究透彻，实验成果自然是顺理成章、水到渠成的事。我们仅做了三次氯气实验，就成功地消除了石墨褶皱，得到了

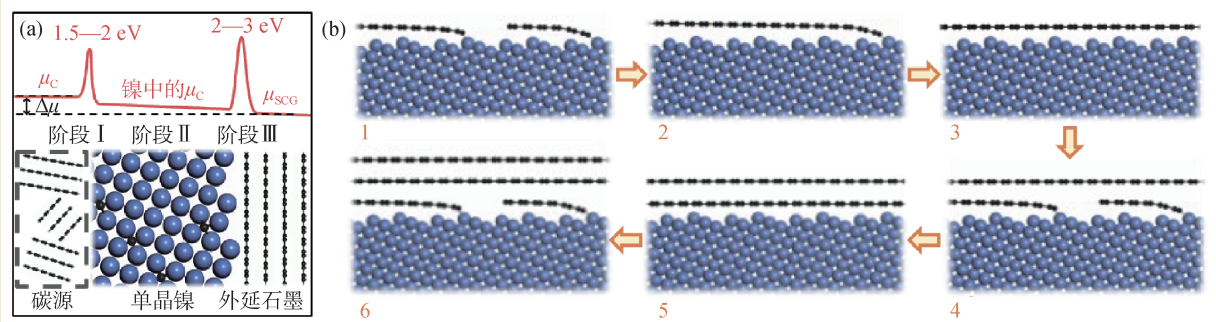


图5 单晶石墨生长机理 (a) 化学势驱动石墨连续生长示意图，其中 $\mu_C$ 和 $\mu_{SCG}$ 代表碳和单晶外延石墨的化学势；(b) 单晶衬底与前序石墨协同诱导单晶石墨制备示意图



图6 消除褶皱后平整单晶石墨样品的光学显微照片

平整的厚层单晶石墨样品(图6)。

2022年春天,张志斌已经博士研究生五年级了,他一边写毕业论文,一边补数据回复审稿意见。经历了3个月左右的时间,终于把审稿人提出的问题全部顺利答复。4月22日,我们将回复意见提交给了编辑部。6月27日,编辑发来邮件通知我们文章原则接受,只需再做一些文字与格式修改。10月27日,文章在线发表!

## 9 结语

从2003年秋季第一次踏入中国科学院物理研究所表面物理01组的

实验室算起,我从事科研工作已经快二十年了。现在回想起来,研究过的几个重要课题都像三角正弦函数一样,从零出发,经历过高峰,也经历过谷底。从立项时的兴奋、探索时的迷茫、初有成果时的激动,再到持续优化过程中的长期煎熬,尝遍这跌宕起伏过程中的杂陈百味,才能真正领略到工作完成时的喜悦。而顺利穿越这些高峰低谷,靠的只有对科研本身的热爱和坚持。

郭靖是金庸先生在《射雕英雄传》里塑造的一位广受大家喜爱的角色。他并非天资卓绝,但却凭借着对武学的热爱和不懈的努力,怀揣着“侠之大者,为国为民”的民族大义,终成一代大侠。在科学研究中,我想我们也和郭靖有些相似。不一定拥有最高的天分,但只要秉持科研报国的信念,坚持日积月累的探索,终会做出一些有意

义的研究成果。

科学研究的过程是漫长而枯燥的,但在不懈追求中收获的经验与成长是美好的。它可能很微小,但不积小流,无以成江海。只有逐渐累积,不断向前,才能取得更大的成果。这些成果或许能转化为一个产品,或许能推动技术进步,甚至或许能拓宽人类的知识边界!广阔天地,大有作为。我们年轻的科研工作者们正当如红日初升,应该勇担重任、开拓创新,将有限的人生投入到无限的科研事业中去。

## 参考文献

- [1] Zhang Z B, Ding M C, Cheng T *et al.* Nat. Nanotechnol., 2022, 17: 1258
- [2] Xu X Z, Zhang Z H, Qiu L *et al.* Nat. Nanotechnol., 2016, 11: 930
- [3] Xu X Z, Zhang Z H, Dong J *et al.* Sci. Bull., 2017, 62: 1074
- [4] Wu M H, Zhang Z B, Xu X Z *et al.* Nature, 2020, 581: 406

## 读者和编者

## 订阅《物理》得好礼

——超值回馈《岁月留痕》  
—《物理》四十年集萃—

部特推出优惠订阅活动:向编辑部连续订阅2年《物理》杂志,将获赠物理类科普图书或《岁月留痕—《物理》四十年集萃》一本。该书收录了1972年到2012年《物理》发表的40篇文章,476页精美印刷,定价68元,值得收藏。

希望读者们爱上《物理》!

订阅方式(编辑部直接订阅优惠价180元/年)

### (1) 邮局汇款

收款人地址:北京市中关村南三街8号中科院物理所, 100190

收款人姓名:《物理》编辑部

### (2) 银行汇款

开户行:农行北京科院南路支行

为答谢广大读者长期以来的关爱和支持,《物理》编辑

户名:中国科学院物理研究所

帐号:11 250 1010 4000 5699

(请注明《物理》编辑部)

咨询电话:010-82649029; 82649277

Email: physics@iphy.ac.cn

