

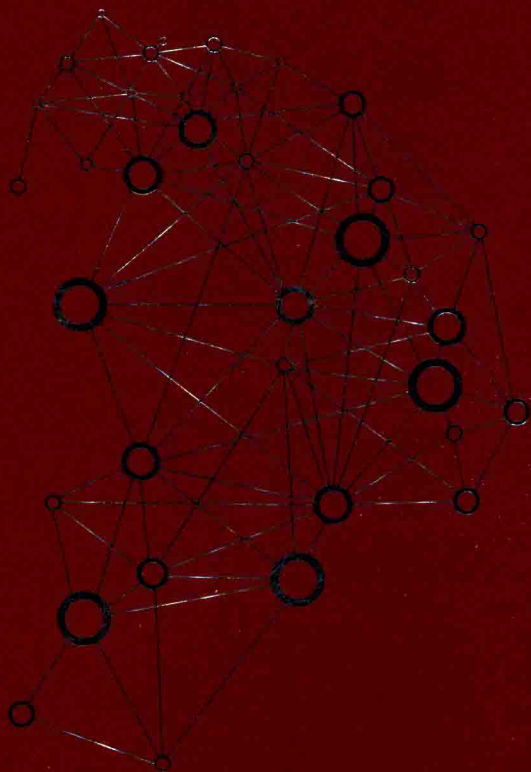
 Springer

Applications of Graphene An Overview

石墨烯应用概论

(美) 爱德华 L. 沃尔夫 (E.L. Wolf) 编著

朱宏康 贾豫冬 周廉 译



化学工业出版社

Applications of Graphene An Overview

石墨烯应用概论

(美) 爱德华 L. 沃尔夫 (E.L. Wolf) 编著

朱宏康 贾豫冬 周 廉 译



化学工业出版社

· 北 京 ·

《石墨烯应用概论》译自 Springer 出版社出版的由美国纽约大学理工学院物理学教授、著名纳米技术专家 Edward L. Wolf 编著的 *Applications of Graphene An Overview* 一书。

石墨烯是目前发现的最薄、强度最大、导电导热性能最强的一种新型纳米材料。科学家甚至预言石墨烯将“彻底改变 21 世纪”，极有可能掀起一场席卷全球的颠覆性新技术新产业革命。

《石墨烯应用概论》共分 5 章，内容主要包括石墨烯材料的物理和电子特性、实际生产、供给与成本、太阳能电池与电极、石墨烯逻辑器件与摩尔定律、硅技术中的石墨烯利基应用等。

本书可供高等院校和研究院所与新材料相关的纳米、光电、能源、生物等领域的科研与生产人员阅读，也可供相关专业希望对此领域有所涉猎的学者、学生参考。

Translation from the English language edition:

Applications of Graphene An Overview

by Edward L. Wolf

Copyright © Edward L. Wolf 2014

This Springer imprint is published by Springer Nature

The registered company is Springer International Publishing AG

All Rights Reserved by the Publisher

本书中文简体字版由 Springer International Publishing AG 授权化学工业出版社独家出版发行。

本版本仅限在中国内地（不包括中国台湾地区和香港、澳门特别行政区）销售，不得销往中国以外的其他地区。未经许可，不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分，违者必究。

北京市版权局著作权合同登记号：01-2018-6515

图书在版编目 (CIP) 数据

石墨烯应用概论 / (美) 爱德华 L. 沃尔夫
(E.L. Wolf) 编著; 朱宏康, 贾豫冬, 周廉译. — 北
京: 化学工业出版社, 2018.6

书名原文: *Applications of Graphene An Overview*

ISBN 978-7-122-32016-2

I. ①石… II. ①爱… ②朱… ③贾… ④周…
III. ①石墨-纳米材料-研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 079929 号

责任编辑: 窦 臻 刘心怡

责任校对: 宋 夏

装帧设计



出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 北京新华印刷有限公司

880mm×1230mm 1/32 印张 5 1/4 字数 83.2 千字 2019 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 49.00 元

版权所有 违者必究

译者序

The translator sequence

石墨烯是从石墨材料中剥离出来、由碳原子组成的只有一层原子厚度的二维晶体。

透明且柔软的材料比比皆是，比如塑料，但是同时具有导电性能的材料却凤毛麟角，石墨烯就是这样一种将透明、柔软、导电三特性集于一体的创新材料，它比钢铁强硬 200 倍，且具有超强的延展性，可生产比基于硅更薄、更快、更便宜的电子产品。其应用于气体、光传感、生物、电子、储能等兼容系统，将彻底改变电子工业。作为目前发现的最薄、强度最大、导电导热性能最强的一种新型纳米材料，石墨烯被称为“黑金”，是“新材料之王”，科学家甚至预言石墨烯将“彻底改变 21 世纪”。它极有可能掀起一场席卷全球的、颠覆性的新技术新产业革命。

由于其具有广阔的应用前景，近年来，英、美、

日、韩各国以及欧盟均将石墨烯的研发上升至战略高度，科技界和产业界纷纷发力，与国家高层布局遥相呼应，正在形成技术研发和产业投资的热潮，力争把握石墨烯技术和产业革命的机遇。比如，欧盟很早就启动了总投资 10 亿欧元的石墨烯半导体材料技术研究项目——“石墨烯旗舰计划”。

我国作为石墨烯研发领域的后起之秀，近年来发展迅猛，研究水平在国际上具有很强的竞争力。目前，石墨烯产业已被列入《“十三五”国家战略性新兴产业发展规划》和“中国制造 2025”重点发展领域，一些技术突破正逐渐从实验室走向市场应用。但对比石墨烯领域较为领先的英、美、德等国，我国在石墨烯的高端应用方面还有一定差距。

国家新材料产业发展战略咨询委员会曾于 2014 年 12 月 17 日在北京召开石墨烯材料及应用技术研

讨会，就我国石墨烯材料和应用技术发展现状、挑战、方向、应用前景等进行了讨论。与会专家认为，我国石墨烯产业低端化发展苗头已经初显。专利布局上“重量轻质”，整体上缺乏原始创新和系统创新；缺乏对物理基础的深刻认识和系统研究；产业投资上对石墨烯概念“过度消费”，市场上出现了石墨烯概念化炒作、低端应用上过热投资等现象。

据此，我于会后组织该咨询委员会西北分院的同志翻译了由美国纽约大学 Edward L. Wolf 教授编著的 Springer 出版社出版的这本书，该书理论与实践相结合，既阐述了石墨烯的特性，又概括了它的制作方法和应用前景。世界石墨烯方面的研发日新月异，本书中提到的某些研究不可避免地已有新的进展，但本书仍然不失为一本帮助我们全面了解石墨烯的好教材。

该书在后期的审校过程中，得到西北有色金属研究院金利华高级工程师和太原理工大学章海霞副教授的大力协助，在此表示感谢。同时也感谢化学工业出版社的大力支持，才使得本书得以出版。

希望本书能为我国石墨烯产业的发展添砖增瓦，激发科研人员的创新灵感，避免石墨烯在我国沦为低端的“工业味精”。

中国工程院 院士



2018.1

前言

Preface

石墨烯，是二维晶体材料的引领材料，即使仅有 0.34nm 的单原子厚度，仍具备了极强的导电性与导热性。本书是斯普林格材料科学概要系列丛书中的一册，旨在回顾总结自 2004 年安德烈·海姆与康斯坦丁·诺沃肖洛夫成功分离石墨烯以来，针对这一材料取得的引人瞩目的新应用。因为石墨烯材料的发现，瑞典皇家科学院将 2010 年的诺贝尔物理学奖授予这两位杰出的实验物理学家。本书先介绍了石墨烯及其内部发生的传导过程，然后讨论了不同晶体完整度的石墨烯的制备方法和成本。本书对其主要的应用领域均有涉及，尤其对太阳能电池、计算机逻辑器件，以及具有潜在应用的半导体技术的商业化应用做了展开介绍。感谢斯普林格出版社物理学编辑 Christopher T. Coughlin 先生，这本书正是在他的建议之下才完成的。感谢斯普林格的 Ho Ying Fan 女士高效率地整理我的手稿。感谢纽约大学理工学院应用物理系的 Lorcan

Preface

Folan 教授给予我的支持。感谢应用物理办公室的 DeShane Lyew 女士及 Malhar Desai 先生在我准备手稿过程中给予的帮助。在整本书的撰写过程中，我的夫人 Carol 给予了我源源不断的帮助及鼓励。

E. L. Wolf

2013 年 9 月

于美国布鲁克林

- 1.1 引言 / 002
- 1.2 晶格与电子结构 / 007
- 1.3 单原子厚度的现实意义 / 019

第 1 章 石墨烯材料的物理和电子特性

001

- 2.1 基于石墨的方法 / 042
- 2.2 石墨烯晶体在等离子体与溶液中的直接自发合成 / 056
- 2.3 化学石墨烯与炭黑、活性炭及碳纤维的比较 / 061
- 2.4 基于化学气相沉积的方法
CVD / 067
- 2.5 碳化硅的外延生长 / 077

第 2 章 石墨烯的实际生产、供给与成本

039

第 3 章 太阳能电池与 电极

084

- 3.1 太阳能电池的概念 / 085
- 3.2 有机太阳能电池 / 089
- 3.3 配有染料吸附剂的电池 / 090
- 3.4 配有 CdTe 吸光剂的电池 / 094
- 3.5 配有硅吸光器的电池 / 095
- 3.6 触摸屏与其他电极 / 100

第 4 章 石墨烯逻辑器件 与摩尔定律

107

- 4.1 场效应晶体管 FET 开关 / 109
- 4.2 隧穿 FET 器件 / 125
- 4.3 石墨烯隧穿 FET 器件 / 128
- 4.4 石墨烯器件的生产性 / 135

5.1 高频 FET 石墨烯晶体管 / 140

5.2 芯片连接器 / 149

5.3 闪存单元 / 152

第 5 章

硅技术中的石墨烯 利基应用

139

参考文献

158

第 1 章 石墨烯材料的物理和电子特性

- ☐ 1.1 引言 ·
- ☐ 1.2 晶格与电子结构 ·
- ☐ 1.3 单原子厚度的现实意义 ·

1.1 引言

石墨烯是单层石墨晶体，由蜂巢状晶格的纯共价键结合的碳原子构成，厚度只有单原子层。这一单层可以从石墨材料中剥离出来，也可以通过传统的化学气相沉积方法获得。石墨烯材料极其强韧又有很好的弹性，但是不耐撕裂，具有相当了不起的导电导热性。基本上我们可以说，石墨烯是一款确定不存在带隙的半金属材料。处于纯材料导带与价带交叉点的费米能级能够通过化学添加或更简单地通过电场作用被转变成 n 型或 p 型。在中性点，即狄拉克（Dirac）点附近的电子能量带是线性的非抛物线分布，这取决于波矢量 K 。因为原子排列位置的对称性，电子会表现出一种新的特性，从而在电子能级表面形成锥形区域，而不是抛物线形。所有这些新效应都可以用凝聚态物理学中薛定谔方程来描述。例如，对薛定谔固体理论方程进行简化就可以得到类似于狄拉克方程电子行为的一种表现。对于中性点能量每隔数十个电子伏特（eV）内的所有载流子而言，线性能带意味着具有单一速度 v_F ，大

约为 10^6m/s 。晶格对称性严禁电子进行直接反向散射，因而提升了电子的移动性和传导性。这种能带结构的精巧使其具有与高能物理中相类似的被人熟知的现象。载流子正常行为如同自旋，但是除了较高的载流子流动特性外，这些有趣且确定的效应却没有应用。从应用方面来说，石墨烯材料的主要新颖之处在于，作为只有一个原子厚度的材料，能够实现完全功能化且结构连续，展现出了极高的导电性。尽管这一事实令人难以置信，但是它已经得到了充分的验证。电子器件的应用可通过电场来开发费米能级的可调性及功函数，也可以从中性点上下电子性能的基本对称性这一点出发进行应用。从这种对称性出发，就可以考虑以石墨烯器件代替金属氧化物半导体（CMOS）场效应晶体转换逻辑元。基于碳原子间超级强的 sp^2 三角键，石墨烯完全是共价型导体。石墨烯结构是将碳的四个 $n=2$ 价电子进行全排列：其中三个形成三角晶格的共价键，第四个电子则处于 2p_z 状态，参与电子传导。当单一自由 p_z 电子作为电子传导时，其他电子都是共价键，使得石墨烯的化学性质极不活泼，强硬且难熔。母体石墨晶体在 3900K 升华，这也意味着完整的多层

石墨烯可以在 3900K 得以剥离出来。而单层石墨烯的分离估计在 4900K 到 5800K 之间发生。石墨烯结构的极强韧性与耐火性使得其很难通过烧结小片石墨烯（容易获得）制备成相对较大的单晶电极。从应用的角度来说，石墨烯还无法替代基本上无缺陷的 300mm 硅片材料，而这又恰恰是当代高级芯片（及太阳能电池）生产的基础。最接近大型硅片的石墨烯类似物是在 1000℃ 对甲烷进行催化热分解（化学气相沉积 CVD）在铜箔上形成的一大张石墨烯薄片。这种方法生成的石墨烯薄片对角测量有 30in（英寸，1in=2.54cm），内含大量二维石墨烯晶粒。把四张这样的石墨烯薄片经过化学掺杂堆叠在一起，就制成了一个几近于透明的薄层电阻为 $30'\Omega/\text{square}$ 的连续柔性的电极（Bae 等，2010）。

根据经典的弯梁公式可以准确预测石墨烯的机械性能，（Bunch 等，2007）取梁厚度 $t=0.34\text{nm}$ ，即石墨层间距，以及杨氏模量 Y 为 1TPa。例如，经典弹簧常数 K ，表达式为 $K \sim Yt^3/L^2$ ，表明固定一边，施加弹力 $F=Kx$ ，弯曲面积上，位移距离为 x （Ekinci 和 Roukes 2005）。若 $L=1\text{nm}$ ，则 $K=39\text{N/m}$ ，但是如果 $L=1\mu\text{m}$ ，则 $K=39 \times 10^{-6}\text{N/m}$ 。由此可以看

出,只有分子大小的石墨烯方片非常坚硬,但是对于 L 尺寸大于 $1\mu\text{m}$ 的石墨烯薄片而言,此材料的刚度会逐渐消失,并在范德华力的作用下紧密依附于任一底层基片,而这又要求底层必须具有一定的粗糙度。一项有趣的实验已经证明,单层石墨烯薄膜甚至连氦原子都难以穿透(Bunch等,2008)。实验中,石墨烯薄膜成功地承受了数小时氦气的超压,这清楚地表明这种材料确实是具有高连续性且是零缺陷的,从而最小的原子也无法渗透。这一特性可以通过简单的隧穿原理轻易验证,具体例证请参阅Wolf(2013)。

石墨烯的另一特性在于其巨大的表面积,石墨烯表面积为 $2600\text{m}^2/\text{g}$ 。每克石墨烯的表面积之所以如此巨大,是因为它只有一个原子厚,其他可能具有这种特性的只有锂、铍和硼(原子量分别为7、9和11),而碳的原子量为12。尽管石墨烯类似物BN(氮化硼)确实能形成同样的六边形二维结构(它是绝缘体),但是以上这些材料都不能形成连续的薄片。换句话说,石墨烯完全以表面积呈现,并不成块。尽管通常来说石墨烯是一种惰性材料,但仔细观察之下会发现石墨烯物理吸附的原子和分子非