



化学所在石墨烯可控制备和性能研究方面取得系列进展

文章来源: 化学研究所

发布时间: 2012-09-12

【字号: 小 中 大】

在中国科学院、科技部、国家自然科学基金委的大力支持下,化学研究所有机固体院重点实验室相关研究人员在石墨烯的可控制备和性能研究方面取得系列进展,相关结果发表在*PNAS*、*JACS* (2篇)、*Adv. Mater.* (3篇),并应邀在*Acc. Chem. Res.* 杂志上发表了述评。

石墨烯作为一种完美的二维晶体,因其独特的结构引起了科学界的广泛关注。石墨烯的载流子类似于相对论粒子,具有室温量子霍尔效应,载流子浓度高达 10^{13} cm^{-2} ,胶带剥离的石墨烯的载流子迁移率超过 $2.0 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$,比半导体工业中常用的硅高出100倍,单层石墨烯晶体管的截止频率高达427GHz,热导率是铜的10倍,光的透过率可达97.7%,强度是钢的100倍。2010年,诺贝尔物理学奖授予了石墨烯的两位发现者K. S. Novoselov和A. K. Geim,以表彰他们在石墨烯发现方面做出的巨大贡献。但石墨烯在电子学方面的真正应用尚有一些基本科学问题亟待解决,如大面积、高质量、层数可控的石墨烯的制备;石墨烯为零带隙的半导体,基于石墨烯的场效应晶体管在室温下的开关比往往小于10,限制了它们在数字电路中的应用,以及如何打开石墨烯的带隙与微电子加工技术的工艺兼容性问题等。另外,石墨烯的奇异性能和实际应用也有待进一步探索。针对这些科学问题,化学所研究人员进行了深入研究,取得了如下主要结果。

1. 液态铜上生长石墨烯。在众多的石墨烯制备方法中,化学气相沉积法(CVD)由于成本低、可控性好、可大规模制备等优点,近年来掀起了对其的研究热潮。2009年,美国奥斯汀大学Ruoff组利用固体铜箔作为金属催化剂制备出了连续均匀的石墨烯薄膜。相比于传统制备石墨烯的金属催化剂,铜中碳的溶解度极低,因此可以得到单层大面积石墨烯薄膜。但是由于受到固态铜催化剂表面不均匀性影响,晶界较多,得到的石墨烯质量不高,极大地影响了石墨烯的应用。有机固体重点实验室相关研究人员创造性地引入液态铜概念,利用液态铜的良好流动性及均匀性等特点降低了所得石墨烯的晶界,制备出了高质量大面积的单层石墨烯薄膜(图1)。另外,他们还通过控制生长参数及实验温度等条件,制备了规则排布的六角石墨烯片,单个规则六角石墨烯尺寸可以达到100微米以上。

研究表明,将反应温度升至铜的熔点 1083°C 以上,固态铜箔会变成熔融状态即液态铜。在不同的基底上液态铜会显示出不同的状态,在石英基底上,铜熔融后会变成球状,而以金属钨和钼作为基底,液态铜可以均匀铺展成平面。在此液态铜上,利用化学气相沉积方法制备了高质量、规则排布的六角石墨烯和均匀分散的石墨烯薄膜。相关研究结果发表在近期出版的美国《国家科学院院刊》(*PNAS*, 2012, 109(21), 7992)上。该论文以封面标题(*Growing uniform graphene films*)的形式发表,并配发了评论员的专题评论(*Controlling the shapes and assemblages of graphene*)。

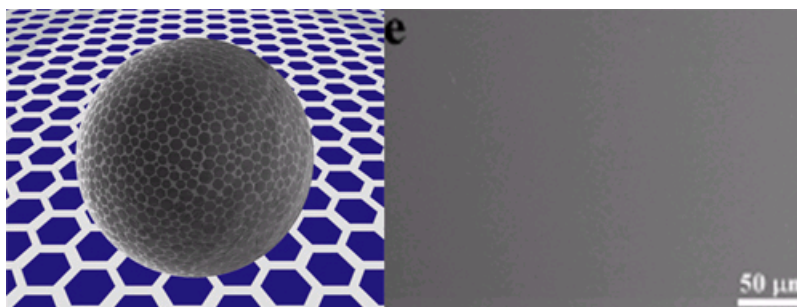


图1 液态铜上制备的规则六角石墨烯

2. 介电层上直接生长多晶石墨烯。他们发现通过碳氧(C-O)和氢氧(O-H)键和作用,可以加强碳氢化合物在二氧化硅基底上的吸附,从而利用氧基成核点实现了石墨烯在二氧化硅绝缘材料上的直接可控合成(图2)。制备的石墨烯具有高的光学、电学性能,其迁移率在空气中可以达到 $531 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。这一性能远高于还原氧化石墨烯,且

接近于金属催化石墨烯的性能，从而开辟了石墨烯的新的研究领域。与目前主流的金属催化化学气相沉积和外延技术等石墨烯制备方法相比，这种方法与目前的硅工业兼容，石墨烯不需要转移，可以直接用于器件组装。因此避免了由于转移造成的石墨烯破损、褶皱、污染以及材料浪费等问题。该研究成果发表在《美国化学会志》(JACS, 2011, 133, 17548)上。

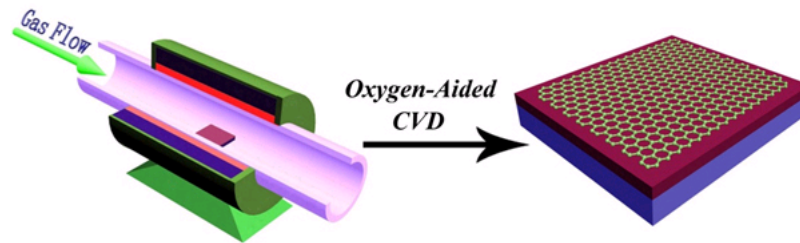


图2 介电层上直接生长多晶石墨烯

3. 高含氮量掺杂石墨烯单晶的低温制备。石墨烯在空气中吸附氧等使其表现出p-型特征，因此要改变石墨烯的电学性能需要在其 sp^2 -C结构中掺杂入杂原子，如N原子等。目前掺杂N原子均需在高温条件下进行，不具有经济环保等特点，同时所得氮掺杂石墨烯含氮量较低，多晶，缺陷较多。因此，开发一种在低温条件下制备高含氮量、单晶氮掺杂石墨烯的方法具有重要的理论和现实意义。

通过研究发现，采用含氮分子吡啶作为碳氮源利用吡啶分子在铜箔表面的催化脱氢自组装可以将氮掺杂石墨烯的生长温度降低到 300°C 。制备的高含氮量掺杂石墨烯具有四边形形貌特征(图3)，呈现阵列型排列，且具备高质量的单晶结构。得到的氮掺杂石墨烯无论在空气条件下还是在真空条件下均表现出稳定的n-型特征，其迁移率可以达到 $53.5\text{--}72.9\text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，高于文献报道高温条件下制备的氮掺杂石墨烯。本方法与目前主流氮掺杂石墨烯的制备方法相比具有四边形形貌的单晶阵列、高含氮量、低温及n-型性能稳定等显著特征。该研究成果发表于《美国化学会志》(JACS, 2012, 134, 11060)上。

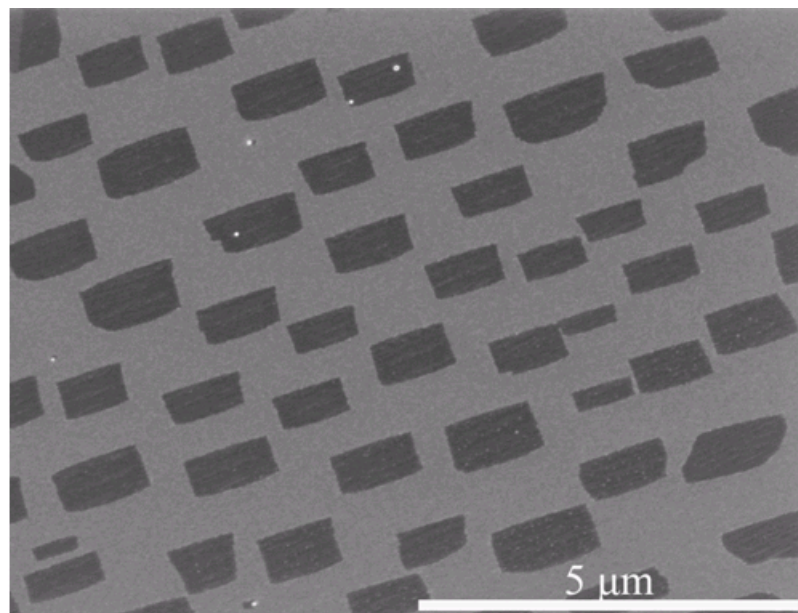


图3 掺氮石墨烯的形貌特征

4. 喷墨打印技术图案化石墨烯电极。咖啡环效应(coffee-ring effect)是指溶液或悬浊液液滴在固体表面挥发干之后，有时会在液滴的边缘形成环状污迹的现象。当采用溶液法成膜时，咖啡环效应常常引起薄膜的均匀性下降，因此科学家们一直研究并试图消减这种效应。最近，研究人员巧妙地利用咖啡环效应，大大提高喷墨打印技术(inkjet printing)的分辨能力，而分辨能力常常被认为是制约喷墨打印技术应用的一个瓶颈。这项新方法他们称为咖啡环平面印刷术(coffee-ring lithography)，可被用来制备短沟道的石墨烯电极。

通过喷墨打印机和咖啡环平面印刷术(实验过程见图4)，他们制备出沟道长度1-2微米的石墨烯电极。基于这种高分辨石墨烯电极，他们还制备了有机场效应晶体管(并五苯饱和区迁移率 $0.2\text{ cm}^2/\text{Vs}$)和互补性倒相器(增益22)。这种新方法提示人们如何进一步的提高溶液法加工技术的加工精度，并且给出了一种方便的途径进行石墨烯的图案化。相关工作发表在《先进材料》(Adv. Mater., 2012, 24, 436)上。

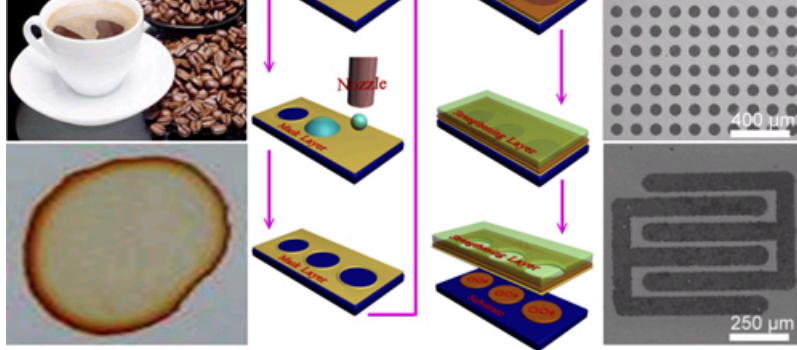


图4 喷墨打印技术图案化石墨烯电极

5. 定量分析了第一分子层在有机场效应晶体管中的作用。研究人员制备了基于石墨烯电极的高性能的单分子层和多层p型并五苯和n型花酰亚胺场效应晶体管（图5），并证实了第一分子层在薄膜生长和器件传输性质中起到的重要作用。他们获得了有关扩散动力学和薄膜形貌随着衬底温度变化的关系，发现了两种分子生长模式的转变，以及不同的扩散活性，进而加深了对热动力学控制的有机分子生长的了解。同时，他们发现高质量的第一分子层有利于晶体管器件整体性能的提高。因此，获得连续性好的、有序性高的第一分子层，也是获得高性能的有机场效应晶体管的重要途径。相关研究发表在近期的《先进材料》（*Adv. Mater.*, 2012, 24, 1471）上。

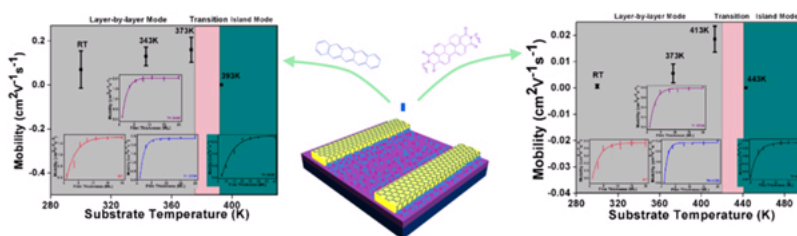
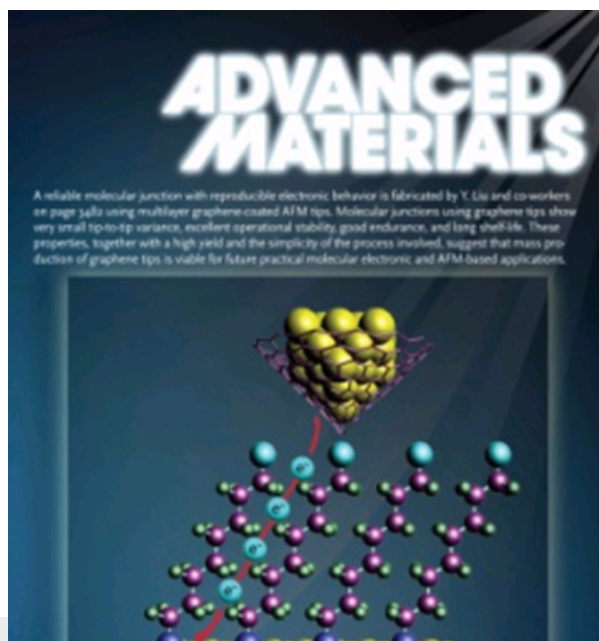


图5 有机场效应晶体管中的第一分子层的作用

6. 多层石墨烯修饰导电原子力显微镜针尖。研究发现，借助多层石墨烯修饰的导电AFM针尖，相比于传统的金导电针尖，能够获得高性能的、重复性高的分子结（图6）。通过对硫醇分子结的电荷传输行为的表征，他们发现由石墨烯修饰的针尖构建的硫醇分子结的电阻差异性只有2左右，而金导电针尖测得的硫醇分子结的电阻差异性最大达到了3个量级。结果表明，石墨烯修饰针尖有利于降低金导电针尖上的污染程度，从而获得重复性好的分子结。

进一步研究发现，石墨烯修饰的针尖具有出色的操作稳定性，连续3600s的长时间操作，基于此针尖的硫醇分子结的电流略微降低。相比于金导电针尖，石墨烯修饰的针尖不易磨损，连续操作12小时后，分子结的电流无明显变化。同时，他们将石墨烯修饰的针尖放置于空气中60天后，发现基于烷基硫醇分子结的电阻差异性并无多大变化。这一结果说明石墨烯修饰的针尖的空气稳定性十分出色，相比于金导电针尖不易氧化，进一步证明了石墨烯修饰的针尖可以作为一种研究分子结的电学性质的有效工具。相关研究发表在近期的《先进材料》（*Adv. Mater.* 2012, 26, 3482）上，并被该杂志选为frontispiece。Wiley出版社在Materials Views（中国）网站报道了该结果。



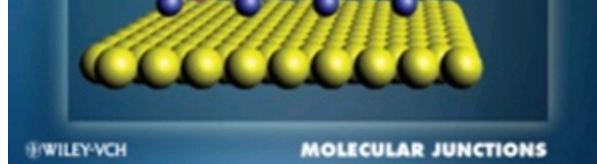


图6 多层石墨烯针尖用于表征硫醇分子结

近期，研究人员应 *Acc. Chem. Res.* 杂志的邀请，撰写了题为 *Controllable Chemical Vapor Deposition Growth of Few Layer Graphene for Electronic Devices* 的述评 (DOI:10.1021/ar300103f)。文章主要基于自主研究结果，分别就少数层石墨烯的可控制备、图案化生长、掺氮石墨烯、模板法制备石墨烯带、无金属催化剂生长多晶石墨烯，以及基于少数层石墨烯制备的电子器件，包括场效应晶体管，纳米机电开关等进行了评述，并就目前存在的科学和技术难题，今后的发展方向和前景提出了一些看法。

打印本页

关闭本页