化学所在石墨烯可控制备和性能研究方面取得系列进展

高质量石墨烯的可控制备是各种基础研究和应用开发的基础，是迫切需要进行深入研究的重大基础科学问题之一。这一研究领域涉及对其大小、形貌、边界、晶体结构的完美程度、掺杂等方面的控制，从而实现对其电学性能调控。

在中国科学院、科技部和国家自然科学基金委的大力支持下，针对这些科学问题，中科院化学研究所有机固体实验室的相关科研人员在已有工作的基础上，在石墨烯的可控制备和性能研究方面取得重要进展，有关结果发表在Adv. Mater., NPG Asia Mater., J. Am. Chem. Soc.和Nat. Commun.等杂志上。

介电层上直接生长石墨烯。化学气相沉积法（CVD）因兼有高质量和宏量的优点已成为石墨烯制备的最重要的方法之一。但利用这种方法制备的石墨烯一般都需要转移到其它介电层上，才能制备石墨烯器件和电路，转移过程将带来石墨烯破损、褶皱、污染以及材料浪费等问题。因此，能否在介电层上直接生长石墨烯就具有重要的科学意义和巨大的技术需求。石墨烯在介电层上直接生长与目前硅电子学的加工工艺兼容，可以直接用于器件的制备和组装。

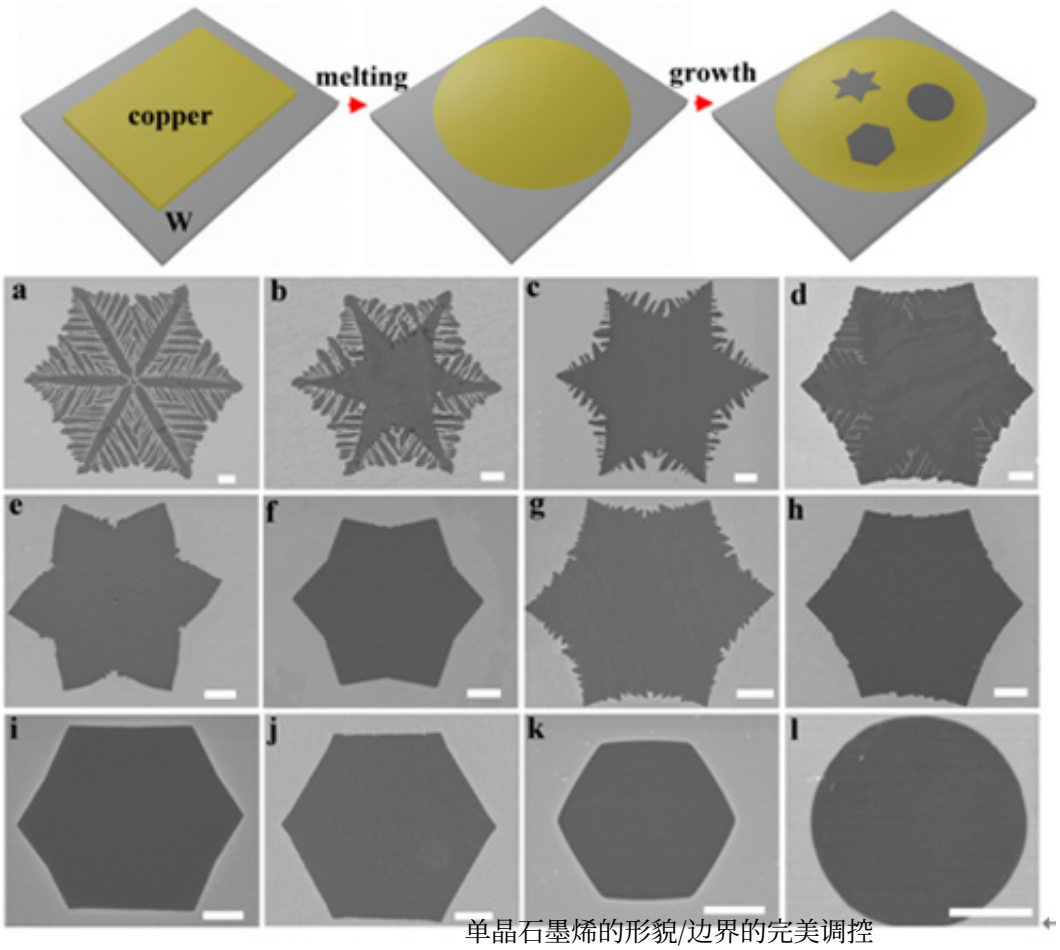
前期工作中，有机固体院重点实验室的研究人员发明了氧辅助法，在二氧化硅绝缘材料上直接制备了石墨烯薄膜（J. Am. Chem. Soc.2011, 133, 17548），随后又发现可以通过两段化学气相沉积方法，控制石墨烯的成核点和晶区尺寸，实现了高质量石墨烯薄膜在氮化硅表面上的直接生长。

制备的石墨烯薄膜中石墨烯畴晶的尺寸达1μm。薄膜具有高的电学性能，其迁移率在空气中可以达到1510 cm2V-1s-1，在氮气中可以达到1518 cm2V-1s-1。这些性能相比直接生长在二氧化硅基底上的石墨烯薄膜提高了两倍，已经高于部分金属催化石墨烯的性能。该研究成果发表在《先进材料》上（Adv. Mater., 2013, 25,992）,并被选为内封面。

单晶石墨烯的形貌调控和刻蚀。实现单晶石墨烯的制备和对其边界结构的调控是石墨烯可控制备研究中广泛认同的前沿课题。后一目标尤其面临着缺乏理论指导和具体解决方案的双重挑战。化学所有机固体实验室的研究人员在前期利用液态铜表面的各向同性CVD法制备正六边形单晶石墨烯的基础上（Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 2012, 109, 7992），通过对石墨烯成核成长微观动力学过程的调控（Ar和H2比例的连续调控），首次获得了一系列新的热力学上石墨烯亚稳结构。

这一系列具有高度六重对称性的石墨烯的形貌遵循着确定的变化规律：石墨烯的边界变化包含了从正曲率到负曲率变化的完整范围。这一石墨烯图案体系与自然界中的雪花结构集合有着惊人的相似，代表了已知材料中唯一完美地以更加简单（雪花为三维晶体）的二维方式再现雪花结构集合的范例。

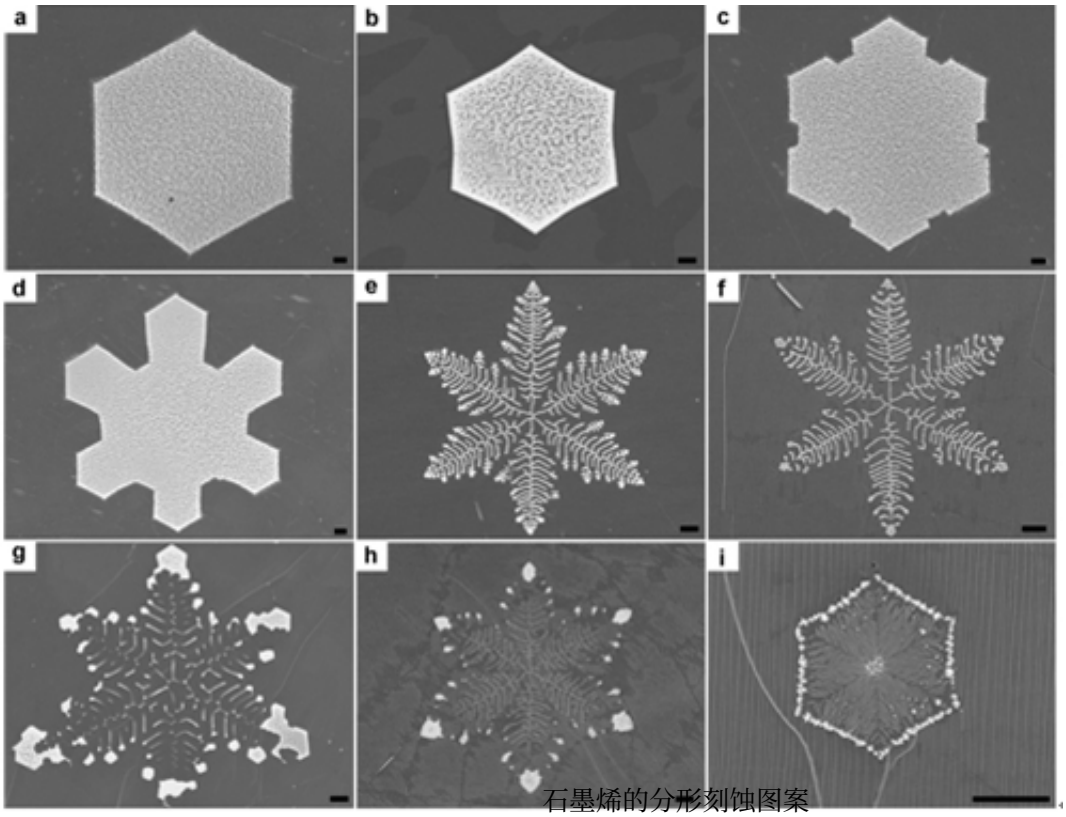
基于以上事实，进一步提出了扩散控制的普遍生长机制，并与理论模拟相吻合。这一工作首次将石墨烯的生长和形貌调控与非平衡体系下动力学上的调控联系起来，揭示了石墨烯生长中的一个从未被发现但普遍存在的基本规律，原理上可推广到更广泛的二维原子晶体材料。相关工作发表在自然出版社集团旗下的《亚洲材料》(NPG Asia Mater.,2013, 5, e36）上。



单晶石墨烯的形貌/边界的完美调控

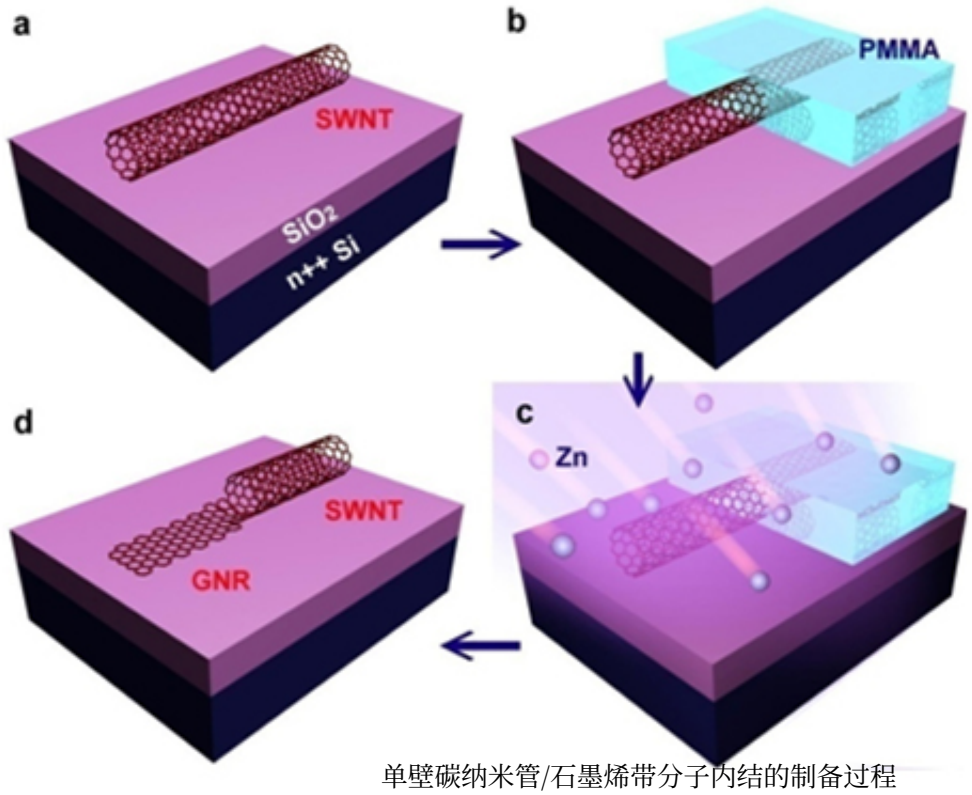
在此工作基础上，研究人员将此调控方法应用到石墨烯刻蚀行为的研究中。传统实验结果和观念认为，由于构建单元的规则排列，完美晶体的刻蚀表现为各向异性刻蚀，刻蚀图案以简单欧几里得几何结构为特征，以往的实验结果也表明石墨烯遵循此规律。

研究人员通过刻蚀气体H2与惰性气体Ar比例的调节，首次揭示了石墨烯的刻蚀模式可以极大地偏离理想的各向异性刻蚀模式，使石墨烯的刻蚀图案从简单的欧几里得结构向复杂的分形结构演变(图3)，以往研究中观察到的石墨烯的简单欧几里得刻蚀图案仅为此普遍演化过程中的特例。相关工作发表在《美国化学会志》(J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 6431)上。英国皇家化学会的《Chemistry World》在其主页头条位置以“ Carving graphene snowflakes with gases ”为题报道了该成果，称“ 这些漂亮的雪花并非由冰所组成，而是由石墨烯薄片刻蚀而至 ”。



石墨烯的分形刻蚀图案

单壁碳纳米管/石墨烯带分子内结。新加坡国立大学的魏大程博士和A.T.S.Wee教授与有机固体实验室相关人员合作，制备了单壁碳纳米管/石墨烯带分子内结（图4），该分子内结显示典型的非对称性整流曲线（开关比：~160，at ±1.5 V），其光电流和光电压与激光强度分别呈线性和指数关系，在光强度为98.6 kW/cm2的条件下，分别获得了高光电流(11.6 nA)和高光电压(270 mV)，外光电灵敏度达3 mA/W，高于二维石墨烯或碳纳米管的p-n 结，表明该分子内结能有望作为高性能的光检测器。该结果发表在Nat. Commun.上（2013, 4, 1374）。



单壁碳纳米管/石墨烯带分子内结的制备过程

这一系列工作揭示了石墨烯在非平衡条件下生长过程的丰富内涵，为其进一步可控制备高质量、大面积、无污染的石墨烯提供了广阔的研究空间。这些研究结果还对非平衡体系中材料生长过程的认识具有普遍的借鉴作用，也将石墨烯与科学中的一些基本物理概念和自然现象（如无序和有序、确定性和随机性、简单到复杂、液态、雪花等）紧密地联系在一起。

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/48129.html