

# 大直径半导体碳纳米管手性结构 实现宏量分离

刘华平<sup>1,2,3,†</sup> 周维亚<sup>1,2</sup> 解思深<sup>1,2,3</sup>

(1 中国科学院物理研究所 北京凝聚态物理国家研究中心 北京 100190)

(2 中国科学院大学 北京 100049)

(3 量子物质科学协同创新研究中心 北京 100190)

2018-01-15 收到

† email: liuhuaping@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20180204

从概念上讲,碳纳米管是由石墨烯卷曲形成的一维管状分子,它不仅具有石墨烯优异的力学、热学性能以及极高的载流子迁移率等特点,而且具有结构可调的能隙结构,表现出优异的电子以及光电子特性<sup>[1]</sup>,是制备高速、低功耗、高集成度电子和光电子集成回路的理想材料。相对于传统的Si基半导体器件,碳纳米管电子器件的能效能够提高一个数量级以上,而且能够有效克服Si基半导体材料的短沟道效应,有望突破硅基CMOS技术的理论和技术极限<sup>[2]</sup>。最近,北京大学和Stanford大学研究小组分别利用碳纳米管制备出二维和三维集成回路,其性能均已接近Si基集成回路<sup>[3,4]</sup>,随着技术的优化,有望在未来制造出比硅基芯片更小、更快、更节能的全碳芯片。这些突破性成果凸显了未来碳纳米管半导体产业的巨大应用前景。

碳纳米管特殊的性质来源于其结构,结构上原子排列的微小差异将导致性质的巨大不同。常用的生长方法合成出的碳纳米管通常是以各种结构的混合物形式存在。由于结构的多样性,制备的器件性能具有不可预测性。因此,宏量制备单一结构均一性质的碳纳米管是其性质和应用研究的关键和前提,是纳米科学技术领域研究的热点和难点之一。

碳纳米管的结构控制主要包括两种途径:生长控制和分离制备。2014年北京大学李彦研究组<sup>[5]</sup>和瑞士Roman Fasel研究组<sup>[6]</sup>在碳纳米管结构控制方面取得了突破,他们分别采用特定结构的金属催化剂和分子模板合成出了富集单一手性的碳纳

米管,首次证明通过催化生长控制碳纳米管结构的可能性,然而目前该方法产率较低,半导体纯度不高。在分离制备方面,近年来发展出了密度梯度离心法<sup>[7]</sup>,离子交换色谱法<sup>[8]</sup>,以及两相法<sup>[9]</sup>等分离技术,利用这些技术分离出了多种直径小于1.1 nm的近单一手性碳纳米管。然而这些方法存在着分离过程复杂,分离成本较高,或产率低等缺点。因此,以上碳纳米管结构控制技术仍然无法满足碳纳米管的基础和应用研究需要。

针对以上问题,刘华平与合作者发展了凝胶色谱法用于碳纳米管结构的分离<sup>[10,11]</sup>。该方法通过在碳纳米管和凝胶表面分别功能化一层阴离子表面活性剂,利用吸附在碳纳米管上的表面活性

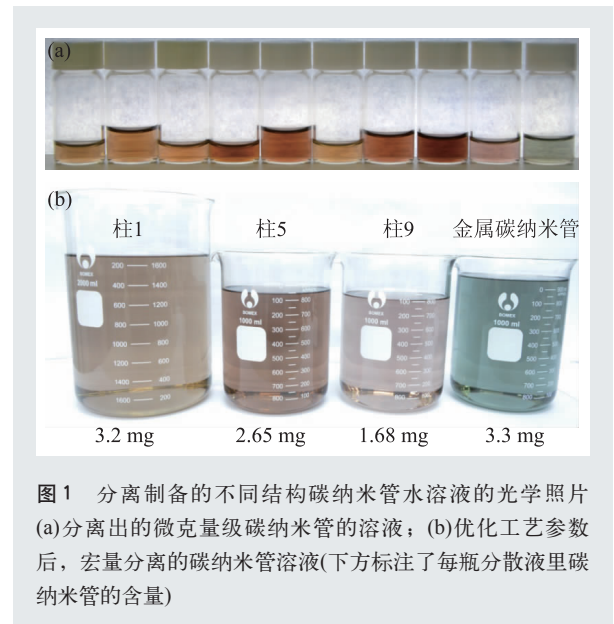


图1 分离制备的不同结构碳纳米管水溶液的光学照片 (a)分离出的微克量级碳纳米管的溶液;(b)优化工艺参数后,宏量分离的碳纳米管溶液(下方标注了每瓶分散液里碳纳米管的含量)

剂分子调控碳纳米管与凝胶之间相互作用, 实现碳纳米管结构的分离。由于不同结构碳纳米管 $\pi$ 电子的轨道不一样, 与表面活性剂分子疏水端之间相互作用不同, 从而导致吸附在不同结构碳纳米管上的表面活性剂分子密度差异以及与凝胶之间的作用力差异。这是首次利用凝胶色谱法, 在分子尺度上调控碳纳米管与凝胶之间的相互作用, 实现碳纳米管结构的分离。近年来, 我们发展了过载技术、温度以及乙醇等方法调控不同结构碳纳米管与凝胶之间作用力差异, 分离出了多种单一手性碳纳米管<sup>[11-14]</sup>。特别是最近, 我们利用三种表面活性剂分子对碳纳米管的协同选择性吸附, 进一步扩大了不同结构碳纳米管与凝胶之间的作用力差异, 极大地提高了碳纳米管的分离效率<sup>[15]</sup>。相对其他分离技术, 凝胶色谱法具有简单、高效、低成本、易于规模化等优点, 在一定

程度上解决了碳纳米管的基础和应用研究瓶颈。在此基础上, 利用分离制备的手性富集碳纳米管的特定发光和光电响应性质, 与北京大学彭练矛教授研究团队合作, 首次构建了性能优异的二维和三维碳纳米管光电集成回路<sup>[16, 17]</sup>。然而, 目前凝胶色谱法对于直径大于1.2 nm的单一手性碳纳米管仍然面临着巨大的挑战, 因为随着直径的增加, 相同直径的碳纳米管种类增多, 手性结构的分离难度增大。

相对小直径半导体碳纳米管, 大直径半导体碳纳米管与金属电极间的肖特基势垒较小, 有利于载流子的隧穿从而增加器件的饱和电流<sup>[18]</sup>。因此, 大直径半导体碳纳米管表现出更高的载流子迁移率和电导率, 更适合制备高性能场效应晶体管、射频电路等电子器件。理论预测表明在晶体管应用方面, 最佳的直径范围为1.2—2 nm<sup>[18]</sup>。

另一方面, 大直径半导体碳纳米管由于较窄的能带宽度, 光吸收或激发波长相对较长。在宏观光学器件的应用上, 适合制备长波长的红外探测器。

最近, 我们发展了NaOH辅助凝胶色谱法实现了直径大于1.2 nm的半导体碳纳米管手性结构的宏量分离<sup>[19]</sup>。该方法通过NaOH调控表面活性剂分子分散的大直径碳纳米管与凝胶之间的相互作用。大直径碳纳米管在酸性甚至中性环境中很容易被氧化而带上正电荷, 吸附上更多的阴离子表面活性剂, 从而导致与凝胶之间的相互作用力减小, 增加了分离难度。基于这样的结果, 我们提出通过NaOH中和溶液中的 $H^+$ 离子防止碳纳米管被氧化, 扩大不同结构碳纳米管与凝胶之间的作用力差异, 实现碳纳米管结构的分离。经过系统地研究发现, NaOH的引入可以选择性地增强不同结构碳纳米管与凝胶之间的相互作用。在

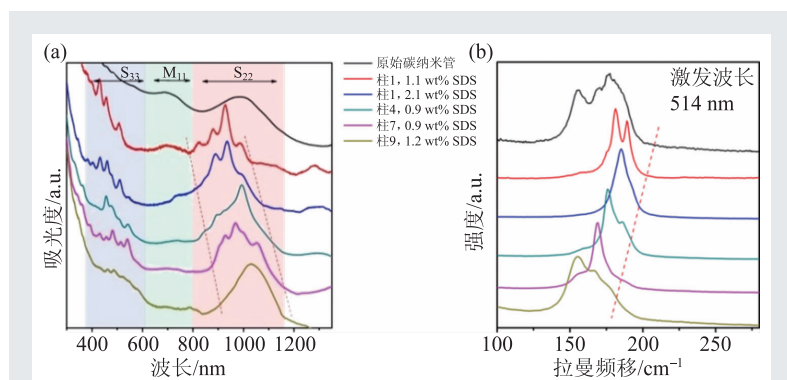


图2 分离制备的碳纳米管溶液的光谱表征 (a)光吸收谱表征; (b)Raman光谱表征(激发波长514 nm)

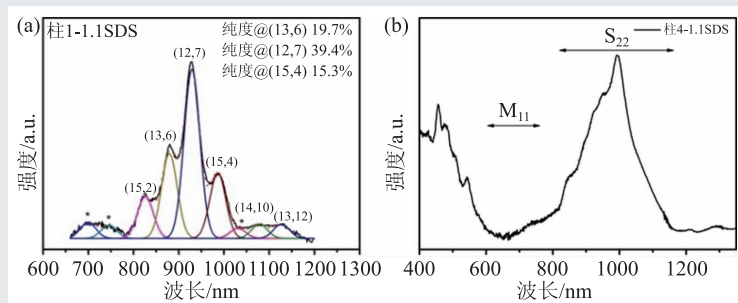


图3 分离制备的碳纳米管纯度评价 (a)手性纯度评价, 通过峰拟合计算分离制备的碳纳米管的手性纯度可达近40%; (b)半导体纯度评价, 分离制备的碳纳米管半导体纯度可高达99%以上(通过 $S_{22}$ 半导体吸收峰与金属管吸收峰 $M_{11}$ 的面积比值计算)

分离过程中, 通过逐渐地增加碳纳米管分散液中 NaOH 的浓度, 在每一个 NaOH 浓度下选择性地吸附特定结构的碳纳米管, 从而实现手性结构的分离。通过该分离技术, 我们分离出了不同颜色的碳纳米管溶液(图 1(a))。光谱表征表明, 不同颜色的碳纳米管的结构分布明显不同, 即碳纳米管结构被成功分离(图 2)。通过对光谱分峰拟合, 对分离制备的碳纳米管半导体纯度和手性纯度分别进行评估, 发现分离制备的碳纳米管半导体纯度可高于 99%, 而手性结构纯度可达到近 40%(图 3)。该方法继承了凝胶色谱法简单、快速、低成本、易于规模化分离的优点。通过工艺优化, 分离产率可高达毫克量级(图 1(b))。相关工作已发表在 *Advanced Functional Materials* 上<sup>[19]</sup>。该项研究成果为进一步分离单一手性大直径半导体碳纳米管奠定了基础, 也为制备高性能碳纳米管集成回路和光电子器件提供了材料保障。

## 参考文献

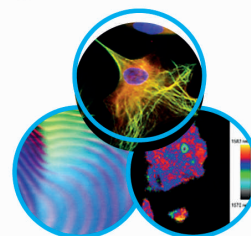
- [1] Jariwala D, Sangwan V K, Lauhon L J *et al.* Chem. Soc. Rev., 2013, 42:2824
- [2] Qiu C, Zhang Z, Xiao M *et al.* Science, 2017, 355:271
- [3] Zhong D, Zhang Z, Ding L *et al.* Nature Electronics, 2018, 1:40
- [4] Shulaker M M, Hills G, Park R S *et al.* Nature, 2017, 76:74
- [5] Yang F, Wang X, Zhang D *et al.* Nature, 2014, 510:522
- [6] Sanchez-Valencia J R, Dienel T, Gröning O *et al.* Nature, 2014, 512:61
- [7] Arnold M S, Green A A, Hulvat J F *et al.* Nat. Nanotechnol., 2006, 1:60
- [8] Tu X, Manohr S, Jagota A *et al.* Nature, 2009, 460:250
- [9] Fagan J A, Khripin C Y, Batista C A S *et al.* Adv. Mater., 2014, 26:2800
- [10] Liu H, Feng Y, Tanaka T *et al.* J. Phys. Chem. C, 2010, 114:9270
- [11] Liu H, Nishide D, Tanaka T *et al.* Nat. Commun., 2011, 2:309
- [12] Liu H, Tanaka T, Urabe Y *et al.* Nano Lett., 2013, 13:1996
- [13] Liu H, Tanaka T, Kataura H. Nano Lett., 2014, 14:6237
- [14] Zeng X, Hu J W, Zhang X *et al.* Nanoscale, 2015, 7:16273
- [15] Zeng X, Yang D, Liu H *et al.* Adv. Mater. Interfaces, 2017, 4:1700727
- [16] Liu Y, Wang S, Liu H. Nat. Commun., 2017, 8:15649
- [17] Liu Y, Zhang J, Liu H *et al.* Sci. Adv., 2017, 3:e1701456
- [18] Tulevski G S, Franklin A D, Frank D *et al.* ACS Nano, 2014, 8:8730
- [19] Yang D, Hu J, Liu H *et al.* Adv. Funct. Mater., 2017, 27:1700278

 **Cobolt**  
a HÜBNER Group company  
cobolt.se



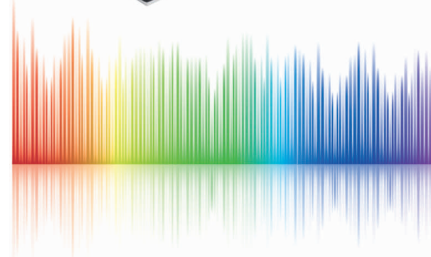
See  
things  
clearer

with Cobolt



## High Performance Lasers

- Single frequency
- UV-VIS-MIR
- CW & Q-switched
- Unprecedented reliability with HTCure™



**DynaSense**

北京鼎信优威光子科技有限公司  
地址: 北京市西城区太平门6号富力摩根中心E915室 电话: 010-8350 3853  
网址: www.dyna-sense.com 邮件: info@dyna-sense.com



扫码字溯源, 获取产品资讯