

石墨烯表界面化学修饰及其功能调控

林源为^{a,b} 郭雪峰^{*,b,c}

(^a 北京大学前沿交叉学科研究院 纳米科学与技术研究中心 北京 100871)

(^b 北京大学纳米化学研究中心 北京分子科学国家实验室 分子动态与稳态国家重点实验室
化学与分子工程学院 北京 100871)

(^c 北京大学工学院材料科学与工程系 北京 100871)

摘要 石墨烯属于碳纳米材料家族中的一员，是一种单层的二维原子晶体，具有高硬度、高导热性、高载流子迁移率等诸多优良特性，被认为是新一代电子学器件的重要基础材料。近年来我们课题组利用石墨烯的这些优良特性在其表界面化学修饰及其功能调控方面开展了一系列研究工作。我们对石墨烯表界面进行了共价或非共价化学修饰，在一定程度上打开了石墨烯的带隙，并发展了具有传感功能的石墨烯器件。我们还制备了基于石墨烯的纳米电极，发展了新一代分子电子器件的普适性制备方法，实现了单分子器件的功能化。展望未来，以石墨烯为代表的碳基纳米材料将继续在纳电子器件研究领域发挥重要作用。

关键词 石墨烯；化学修饰；功能调控；纳米电极；分子电子器件

Chemical Modification of Graphene and Its Applications

Lin, Yuanwei^{a,b} Guo, Xuefeng^{*,b,c}

(^a Center for Nanoscience and Nanotechnology, Academy for Advanced Interdisciplinary Studies, Peking University, Beijing 100871)

(^b Center for NanoChemistry, Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, State Key Laboratory for Structural Chemistry of Unstable and Stable Species, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

(^c Department of Materials Science and Engineering, College of Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract Graphene, a two-dimensional crystalline monolayer made of sp^2 -hybridized carbon atoms arranged in a honeycomb lattice, holds a set of remarkable electronic and physical properties, such as ballistic transport with low resistivity, high chemical stability, and high mechanical strength. By taking advantage of these, in recent years our research group has performed a series of studies for modifying the surfaces of graphene and tuning its properties. These studies can be mainly divided into two categories. First, we opened graphene's band gap to some extent through covalent and/or noncovalent chemical modifications, and installed sensing functions into graphene. In detail, we grafted nitrophenyl group onto graphene through an electrochemical method and methyl group onto graphene by plasma treatment to open its band gap. Also, we assembled lead sulfide or titanium dioxide onto graphene through electron beam evaporation to achieve optical or gas sensing. A rotaxane molecule with a bistable structure was also assembled onto graphene through π - π stacking to obtain optical switches with logic capability. On the other hand, we also fabricated graphene-based nanoelectrodes for making a new-generation molecular electronic devices with diverse functionalities. In detail, we cut graphene using electron beam lithography and reactive ion etching to obtain graphene electrodes. Poly(3-hexyl thiophene) or copper phthalocyanine was spin-coated onto these electrodes to achieve field effect transistors with the high carrier mobility and photoresponsive property. We further developed graphene nanoelectrodes by dash-line lithography, and molecular bridges with different functions were connected between these nanoelectrodes. These single molecule devices can switch their conductance upon exposure to external stimuli, such as metal ion, pH and light. Looking into the future, graphene, as a representative of carbon-based nanomaterials, will continue to play an important role in the area of nano/molecular electronics.

Keywords graphene; chemical modification; nanoelectrode; molecular electronic device

1 引言

石墨烯是一种二维单层结构的碳原子晶体，自

2004 年由 Geim 等^[1]首次报道以来，近十年间已吸引了众多学者的研究兴趣和工业界的广泛关注。石墨烯除了具有高硬度^[2]、高导热性^[3]等力学和热学特性外，在电磁

* E-mail: guoxf@pku.edu.cn; Tel.: 0086-010-62757789; Fax: 0086-010-62757789

Received August 29, 2013; published October 23, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21225311, 21373014 and 51121091), and the National Key Basic Research Program of China (973) (No. 2012CB921404).

项目受国家自然科学基金(Nos. 21225311, 21373014, 51121091)和国家重点基础研究发展计划(973) (No. 2012CB921404)资助。

学性质方面具有高载流子迁移率^[1]、零质量狄拉克-费米子^[4]、室温量子霍尔效应^[5]等优良特性，是一种在纳电子器件领域拥有巨大应用潜力的明星材料^[1,6~9]。

在半导体工业飞速发展的今天，由于纳米尺寸效应的存在，硅基半导体发展所遵循的摩尔定律逐渐受到限制。针对这一问题，以石墨烯为代表的碳基纳米材料被认为是硅基材料的有益补充甚至潜在的替代品。但是，石墨烯零带隙的半金属性质使其难以实现低功耗的状态，从而制约了石墨烯在电子学领域中的进一步应用。因此，石墨烯要想取代传统的硅基材料，打开其能隙是必经之路。目前，主要有以下几种方法可以打开石墨烯的带隙。

(1) 当石墨烯的尺寸减小至 10 nm 及以下的纳米带后，电子在其横向上的运动受限，这一量子限域效应将打开石墨烯的带隙。该理论于 2006 年由 Barone 等^[10]所预言。2008 年，Li 等^[11]在实验上利用化学剥离的方法得到了宽度在几纳米至几十纳米不等的石墨烯纳米带，并成功观察到 10 nm 以下的石墨烯纳米带表现出半导体性质，其场效应晶体管开关比高达 10^7 。进而，在同一课题组的 Jiao 等^[12]使用氧等离子裁剪多壁碳纳米管的方法同样制得了石墨烯纳米带，并表现出一定的半导体性。

(2) 由于半导体材料的带隙由其晶体结构所决定，当石墨烯的层数增加至两层时，这一具有反转对称性的 A-B 堆垛结构将使石墨烯从零带隙的半金属变成零带隙的半导体。而当这一反转对称性被破坏时，双层石墨烯的带隙将被打开。该理论于 2006 年由 McCann^[13]首次提出。2007 年，Castro 等^[14]在理论和实验上都证明，双层石墨烯的能带结构可以被外加电场所控制，并可以使其带隙被打开至中红外吸收区域。2009 年，Zhang 等^[15]利用氧化铝作顶栅、氧化硅作底栅的双栅极施加外加电场的方法破坏了双层石墨烯晶体结构中的反转对称性，在 $3.0 \text{ V} \cdot \text{nm}^{-1}$ 的电场强度下，将双层石墨烯的带隙打开至 250 meV。

(3) 通过对石墨烯进行周期性打孔是破坏其晶体结构从而改变其半金属性能带结构的直接方法之一，理论模拟^[16]和实验结果^[17~19]都证明了该方法的可行性。但由于这种方法或多或少地会降低石墨烯的迁移率，因此该方法更多地被应用到了 DNA 测序领域^[20~22]。另外，对石墨烯进行化学修饰也是破坏其晶体结构的一种直接方法。目前，通过化学反应对石墨烯表面进行化学修饰的理论及实验研究主要集中在氢化^[23~25]、氟化^[26~29]、重氮盐引入芳烃^[30~37]和光诱导自由基化学^[38~44]等反应，如 2008 年 Boukhvalov 等^[23,24]使用密度泛函理论对石墨烯的氢化反应缺陷态进行了理论计算研究，2009 年 Elias 等^[25]在实验上通过可逆的氢化反应使石墨烯生成石墨烷的方法将半金属性的石墨烯转变成绝缘体等。除了对石墨烯表面直接通过化学反应进行修饰以外，采用物理方法在石墨烯表面之间堆积起到隧穿屏障作用的化学

物质也可以打开其带隙。譬如，Britnell 等^[45]在硅片上顺序垂直组装氮化硼、石墨烯、氮化硼、石墨烯、氮化硼形成夹层结构，由于氮化硼或者二硫化钼在石墨烯的垂直方向上起到电子传输屏障的作用，它们在室温下可以分别使石墨烯场效应晶体管的开关比达到 ≈ 50 和 $\approx 10^4$ 。

我们课题组最近在石墨烯表界面化学修饰及其在分子电子器件方面的应用开展了一系列研究。下文主要介绍我们课题组利用石墨烯在纳米/分子电子器件领域中的最新研究进展。

2 石墨烯表面化学修饰及其功能调控

由于石墨烯是一种单层的二维碳纳米材料，其所有原子均位于表面，因此对石墨烯进行表界面化学修饰是调控其电学特性的最重要方法之一。寻找新的化学反应或者化学物质实现修饰并由此对石墨烯进行功能调控是当前的一个研究热点。

Gan 等^[46]利用电化学组装方法在石墨烯表面枝接硝基苯基团，这是一种在温和条件下对石墨烯进行表面化学修饰的简单而有效的方法，如图 1 所示。这种修饰方法具有快速、可控的特点：反应可以在数秒内完成，并且通过选择性地设定偏压还可以控制吸电子的硝基基团与给电子的氨基基团之间的比例，从而实现对石墨烯电学性质的调控。

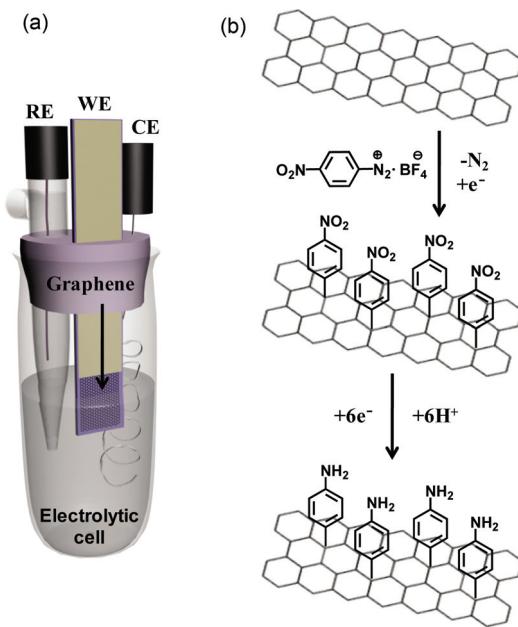


图 1 (a) 用于在石墨烯上进行电化学修饰芳基的电解池结构示意图，工作电极：石墨烯；辅助电极：铂；参比电极：银/氯化银(3 mol/L 氯化钾)；(b) 电化学还原重氮盐和硝基基团的示意图^[46]

Figure 1 (a) Structural representation of the electrolytic cell used for diazonium electrografting of graphenes, WE (working electrode): graphene; CE (counter electrode): Pt; RE (reference electrode): Ag/AgCl (3 mol/L KCl); (b) Schematic of electrochemical reduction of diazonium salts and nitro groups^[46]

枝接硝基苯基团后，石墨烯具有平移对称性的 sp^2 碳碳双键变成 sp^3 碳碳单键，硝基基团还进一步经电化学还原生成供电子的氨基，从而实现了对石墨烯的导电性、载流子迁移率等电学性质的功能调控。如图 2 所示，在较短的电化学反应时间内，石墨烯的电化学修饰将达到饱和，其场效应晶体管性质具有以下两点特征：(1)石墨烯晶体管的狄拉克点在修饰后向负偏压移动；(2)石墨烯晶体管的开关比随修饰时间延长而增加。这显示石墨烯的能隙在一定程度上被打开。这种方法也存在不足：较难实现单层的修饰，而引入保护基团将是一种在未来的研究中可能的解决策略。

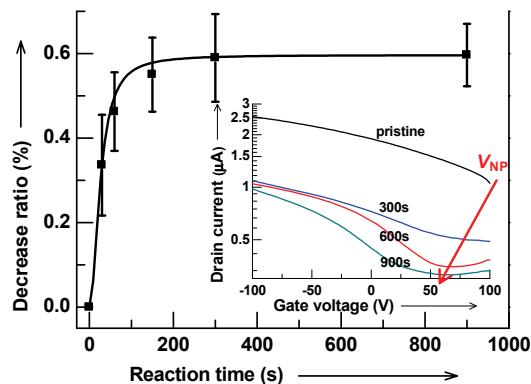


图 2 在 -40 V 栅压和 -0.6 V 源漏电压下的漏电流随电化学反应时间关系图；插图显示经不同时间的循环伏安反应后石墨烯表现出的场效应晶体管性质，所加源漏电压 $1\text{ mV}^{[46]}$

Figure 2 Statistical time trace of the drain current, I_d , at the potential bias of -0.6 V (gate potential, $V_g = -40\text{ V}$); Inset shows the transistor characteristics of representative devices fabricated from graphene sheets in the same CV bath at different time stages; drain potential, $V_d = 1\text{ mV}^{[46]}$

Gan 等^[47]进一步利用甲烷气相等离子体反应刻蚀的方法，在单层石墨烯表面上同时不对称修饰甲基基团和氢原子，且在氩气氛围和 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下退火可以实现从修饰石墨烯回到原始状态的转换。该器件结构及其电学特征如图 3a, 3b 所示，退火后的器件电学特征几乎与初始状态相重合，说明这一转换具有很好的可逆性。

傅里叶变换红外光谱实验结果表明，经等离子体处理后的石墨烯在大约 2964, 2927 和 2857 波数位置的中红外区域有一定吸收，证明甲基基团和氢原子已在石墨烯上成功修饰，如图 3c 所示。扫描隧道显微镜表征显示，在经过等离子体处理后，可以观察到两种不同亮度的量子点，分别对应于修饰上的甲基基团(高亮度)和氢原子(低亮度)，这与理论计算的模拟结果相吻合，如图 3d 所示。此外，X 射线光电子能谱和透射电子显微镜表征也进一步证明了石墨烯修饰前后的结构。这种气相等离子体反应方法制备的石墨烯器件在室温下具有很好的调控性和稳定性，使其在电子学领域拥有广泛的应用前景。

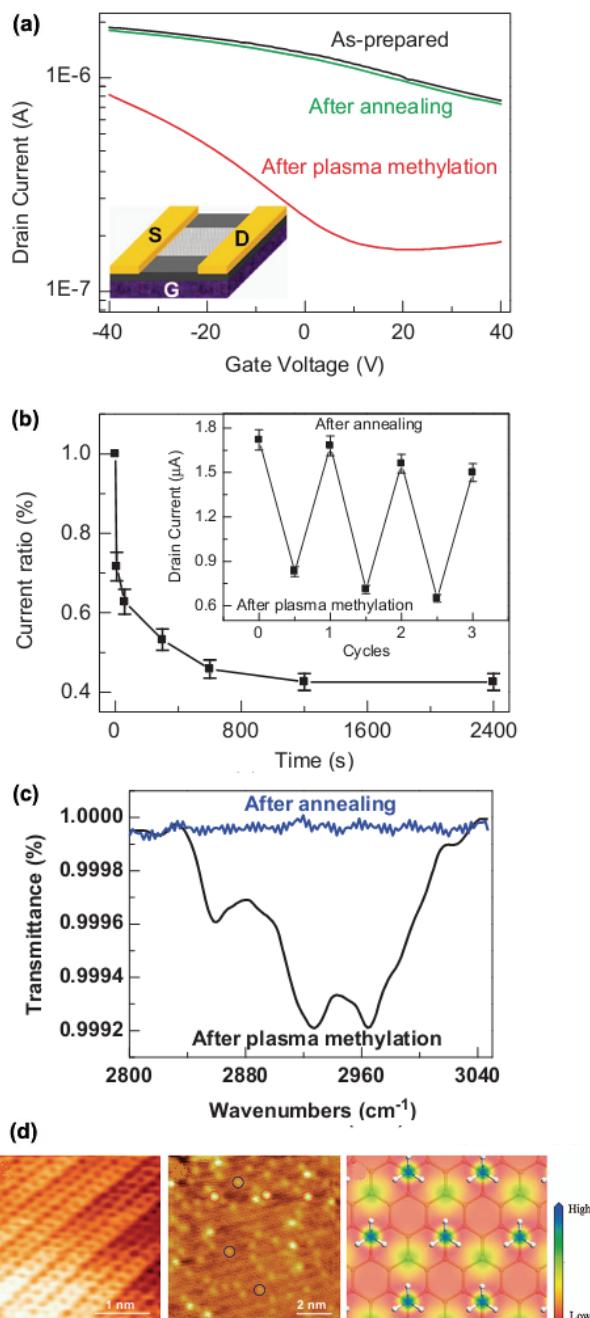


图 3 (a)石墨烯晶体管在等离子体处理前后以及退火后的电学表征及其结构示意图；(b)器件源漏电流随等离子体轰击时间变化关系图，插图表明器件对于等离子体轰击和退火的循环处理具有耐受性；(c)单层石墨烯经等离子体处理以及退火后的红外光谱；(d)甲基化修饰石墨烯的扫描隧道显微镜表征，从左至右分别是初始状态的石墨烯、等离子体处理后的石墨烯、理论模拟结果^[47]

Figure 3 (a) Device characteristics of a representative graphene transistor before plasma treatment, after plasma treatment and after annealing. The inset shows the device structure; (b) the time-evolution of drain currents from the same device during plasma exposure. The inset shows the switching cycles of the same device under the sequential plasma and annealing treatments; (c) Infrared transmittance spectra of a single-layer graphene (SLG) after plasma treatment and further annealing; (d) Scanning tunneling microscopy studies of methylated graphenes and from left to right are the initial state graphene, graphene after plasma treatment, the theoretical results, respectively^[47]

除了用化学反应的方法对石墨烯表面进行化学修饰以外,采用物理方法对石墨烯表面进行化学修饰也是一种研究思路。化学方法必然将在一定程度上损伤石墨烯表面的价键结构,而通过物理方法进行的修饰可以保留石墨烯完整的表面,从而不会破坏石墨烯的高迁移率、高电导率等电学性质。这种基于物理方法的修饰也能进一步对石墨烯进行功能调控。

Zhang 等^[48]利用电子束蒸镀方法在石墨烯表面修饰了一层 2 nm 厚的硫化铅量子点。由于硫化铅量子点良好的量子限域效应,使其吸收光谱延伸至可见光甚至近红外区域,经硫化铅修饰的石墨烯可用作光传感器。这一工作对于理解光敏量子点与石墨烯表面的电荷转移也提供了实验证据。

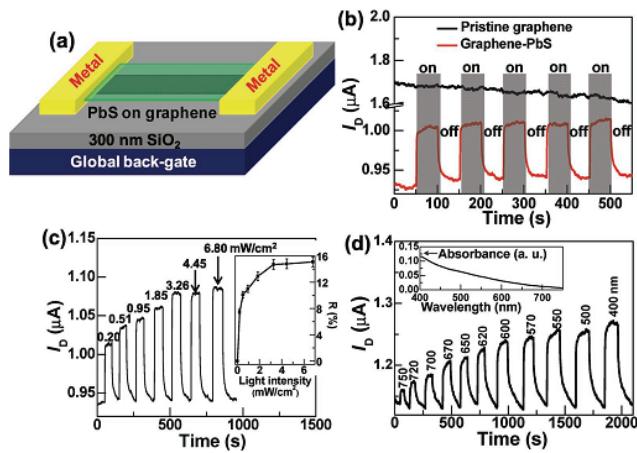


图 4 (a) 化学气相沉积法生长的单层石墨烯经 PbS 薄膜修饰示意图; (b) 在可见光反复开启与关闭刺激下器件源漏电流随时间变化曲线, 所加源漏电压 1 mV, 栅压 0 V; (c) 相同器件对于不同强度可见光的响应, 插图显示源漏电流对光照强度的依赖关系; (d) 另一个器件对不同波长的可见光的响应, 插图显示石英基底上 2 nm 厚硫化铅的紫外可见吸收光谱^[48]

Figure 4 (a) Schematic representation of SLG transistors decorated by PbS thin films; (b) The time trace of I_d for a PbS-decorated SLG while visible light was toggled on and off, $V_d=1$ mV, $V_g=0$ V; (c) I_d for the same device as lights of different power were switched on and off; Inset shows the power dependence of the changes in I_d , $V_d=1$ mV, $V_g=0$ V; (d) I_d for another device as lights of different wavelength were switched on and off, $V_d=1$ mV, $V_g=0$ V; Inset shows the UV-visible absorption spectrum of a 2 nm thick PbS thin film on quartz substrate^[48]

该器件结构如图 4a 所示。在可见光反复开启与关闭的刺激下,未经硫化铅修饰的石墨烯不能观察到响应性质,而修饰后的石墨烯在光照下的光生载流子将使源漏电流增大,且这种增大趋势随光照强度增大而增大,也随硫化铅对可见光的吸收光谱变化而变化,如图 4b, 4c 所示。这些现象表明,硫化铅吸收可见光产生的载流子与石墨烯之间发生了电荷转移。由于化学气相沉积(CVD)方法所生长出的石墨烯属于 p 型半导体,若硫化铅的光生空穴向石墨烯发生转移,器件将表现出光电流增大的性质;反之,若光生电子向石墨烯发生转移,则器件将表现出光电流减小的特性。

由于机械剥离的石墨烯具有电子传输和空穴传输双极性的电学性质,采用机械剥离石墨烯进行研究可以深入理解这种电荷转移的方向。如图 5 所示,经硫化铅修饰后的机械剥离石墨烯的中性点(狄拉克点)在光照下发生正向移动。进而,当在 80 V 栅压下,光照使得源漏电流变小,说明存在从硫化铅向 n 型石墨烯传输光生空穴这一并不常见的电荷转移过程。若施加 -20 V 的栅压,则表现出与化学气相沉积方法所生长出的 p 型石墨烯-硫化铅器件相同的光照电流增大的现象。由此,只发生光生空穴转移的机理使得机械剥离的双极性石墨烯-硫化铅可以在同一器件上表现出具有镜像关系的光开关效应。

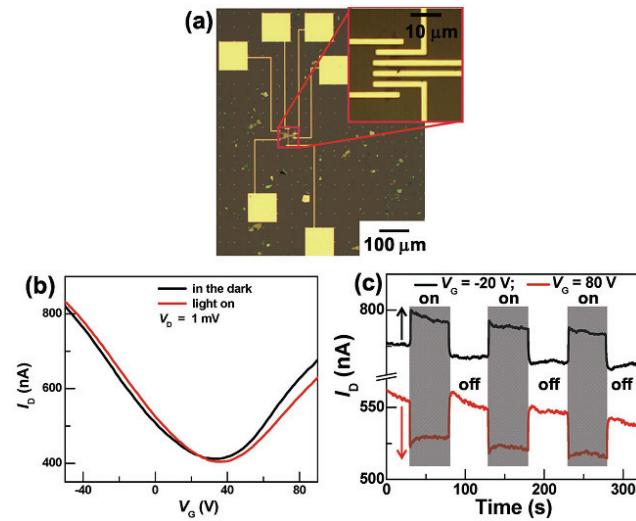


图 5 (a) 经 2 nm 厚硫化铅修饰的机械剥离石墨烯器件光学显微镜照片; (b) 分别在光照和黑暗条件下, 经 2 nm 厚硫化铅修饰的机械剥离石墨烯器件的场效应晶体管性质, 所加源漏电压 1 mV; (c) 在不同栅压下源漏电流随时间变化曲线^[48]

Figure 5 (a) Optical images of a representative device with 2 nm PbS thin films using pristine graphenes formed by a peeling-off technique; (b) Device characteristics of a representative device with 2 nm PbS thin films using pristine graphenes formed by a peeling-off technique under light irradiation and in the dark, $V_d=1$ mV; (c) Time traces of I_d when the device was held at different gate bias voltages, $V_d=1$ mV^[48]

Wang 等^[49]使用电子束蒸镀方法在石墨烯表面修饰了一层 5 nm 厚的二氧化钛,其器件结构如图 6a 所示。由于二氧化钛在紫外光区域有吸收,与石墨烯-硫化铅器件类似,紫外光的照射将在二氧化钛上产生光生载流子。其中,光生电子向石墨烯发生电荷转移,使器件表现出光电流减小的特性,如图 6b 所示。

有趣的是,由于氧气具有夺取电子的能力,上述光生电子的转移过程可以进而被氧气所猝灭,因此该器件不仅能用作快速有效的紫外光检测器,也可以用作常温常压下的气体传感器。实验结果显示,该器件对于 5%~100% 浓度范围内的氧气具有可逆且呈线性的电学响应,由此计算出其最低检出限低达 0.01%,如图 6c 所示。另外,该器件还具有制备简易、可重复性高、响应

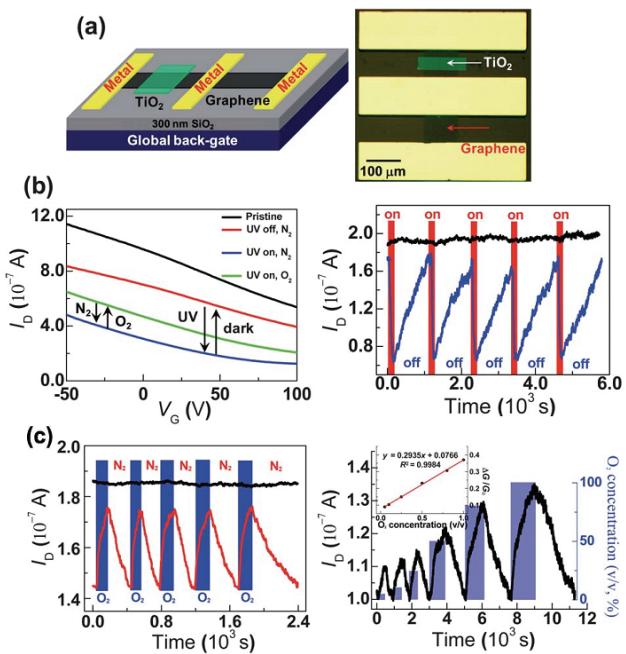


图 6 (a) 单层石墨烯晶体管经 5 nm 厚二氧化钛修饰的结构示意图和光学显微镜照片; (b) 器件在不同操作条件下的晶体管转移曲线表征以及源漏电流对紫外光照的响应; (c) 氧气与氮气交替循环和紫外光下器件对于不同气体的响应; 紫外光照下器件对不同浓度氧气的响应及其线性拟合关系^[49]

Figure 6 (a) Schematic representation and optical image of a SLG transistor decorated by a 5-nm TiO₂ thin films and a pristine SLG transistor as control; (b) Device characteristics of a representative device in each step of sequential operations and simultaneously recorded I_D for a TiO₂-decorated graphene (blue) and pristine graphene (black) while UV light was toggled on and off; (c) Representative sensing cycles of a TiO₂-decorated graphene (red) and pristine graphene (black) devices upon sequential exposure to high-purity oxygen (99.99%) and nitrogen under continuous UV irradiation; A concentration-dependent spectrum of a TiO₂-decorated graphene device under UV irradiation; Inset shows the linear response of the device to oxygen during exposure cycles^[49]

灵敏等诸多优势。这项研究也给未来设计和制备具有环境监测、远程操控、光纤通信等潜在应用的多功能灵敏集成器件提供了参考。

Jia 等^[50]利用 π - π 堆积作用在石墨烯表面组装了一层芘丁酸分子，接着利用酯键连接了一种具有双稳态结构的轮烷分子，由此所组成的器件结构如图 7a 所示。在紫外光照并且同时有三乙醇胺作电子供体的存在下，轮烷分子将得到 3 个电子使其嵌套的大环从萘环位置转移到 4,4'-联吡啶上，而化学气相沉积方法生长的石墨烯属于 p 型半导体，电子从轮烷分子向石墨烯的进一步电荷转移使得器件表现出电流减小的性质；反之，当有氧气存在时，轮烷分子被氧化失去电子，器件电流恢复，如图 7b 所示。同样地，具有双极性的机械剥离石墨烯也被用于进一步理解这一电荷转移机理：在不同的偏压下，器件也表现出与硫化铅修饰的石墨烯器件相同的具有镜像关系的光开关效应，如图 7c, 7d 所示。尽管器件电流变化的开关比不大，该器件仍有进一步用作非易失性存储器和逻辑运算器的应用潜力。

以上的几项研究工作表明，表界面化学修饰可以在一定程度上打开石墨烯的带隙，进而经过功能化的分子修饰，还能对石墨烯的电学性质实现进一步的调控，使其具有光检测、气体传感、功能分子监测等诸多功能的应用潜力。由于石墨烯具有高迁移率、高电导率等优良电学特性，而化学分子又能通过化学反应产生诸多不同的新功能，因此，具有功能调控作用的化学修饰将使石墨烯无论在科学界还是工业界都拥有广泛的应用价值。

3 基于石墨烯纳米电极的分子电子器件及其性能调控

尽管石墨烯零带隙的半金属特性制约了其作为半导体在电子工业中的应用，但石墨烯超高的载流子迁移率、易加工性、柔韧性、低的空穴注入能障及其与有机分子良好的欧姆接触使得石墨烯作为传导电荷的电极仍有希望在纳电子学领域得到发展^[51~54]。Cao 等^[55~66]在实验室前期工作的基础上，利用电子束曝光和等离子体刻蚀技术对机械剥离以及化学气相沉积方法生长的石墨烯进行切割，发展出具有纳米尺度间隙的纳米电极，并使用石墨烯基纳米电极制备了场效应晶体管^[67,68]和单分子器件^[69,70]。

3.1 基于石墨烯纳米电极的有机场效应晶体管研究

场效应晶体管是一种常见的半导体器件，其工作原理是通过栅极电压控制导电沟道载流子密度从而实现源漏电极之间的开态与关态，载流子迁移率、开关比和阈值电压是评判其性能优劣的重要参数。长久以来，制备纳米尺度尤其是单分子/原子尺度的场效应晶体管以便更好地理解单个/少量分子的本征电学特征是众多研究者的努力方向，而碳纳米管、石墨烯等新兴碳纳米家族成员被认为是实现这些功能的优越电极材料。Cao 等^[67]在实验室碳纳米管点接触电极技术^[55~60,62,63]的基础上发展出石墨烯基纳米电极，并使用浸涂方法覆盖了一层聚噻吩衍生物 P3HT 分子，其器件结构如图 8a 所示。该器件可以表现出一定的场效应晶体管性质，其迁移率大约 $1.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ ，晶体管开关比约 5 个数量级，如图 8b 所示。由于 P3HT 是一种具有光响应性质的导电高分子，由此制备出的器件还对可见光的刺激具有一定的响应性质，并具有较好的循环稳定性，如图 8c 所示。

缩小有机场效应晶体管的尺寸可能会带来更高的迁移率、更高的开关比、更低的功耗等优势，而酞菁铜分子可以通过 LB 膜组装技术制备出大面积致密的超薄薄膜，因此 Cao 等^[68]结合前面两个优势在石墨烯基纳米电极上使用 LB 膜组装技术制备了酞菁铜单分子膜晶体管，其器件结构如图 9a 所示。由于石墨烯电极可以与酞菁铜分子形成良好的接触界面，降低了它们之间的肖特基势垒，该器件将酞菁铜的载流子迁移率提升至 $0.04 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，在单分子晶体管中是最高的。此外，器件还对可见光具有较好的响应性能，其电学响应与吸收光谱相吻合，如图 9b, 9c 所示。这种仅仅只有单分子膜的

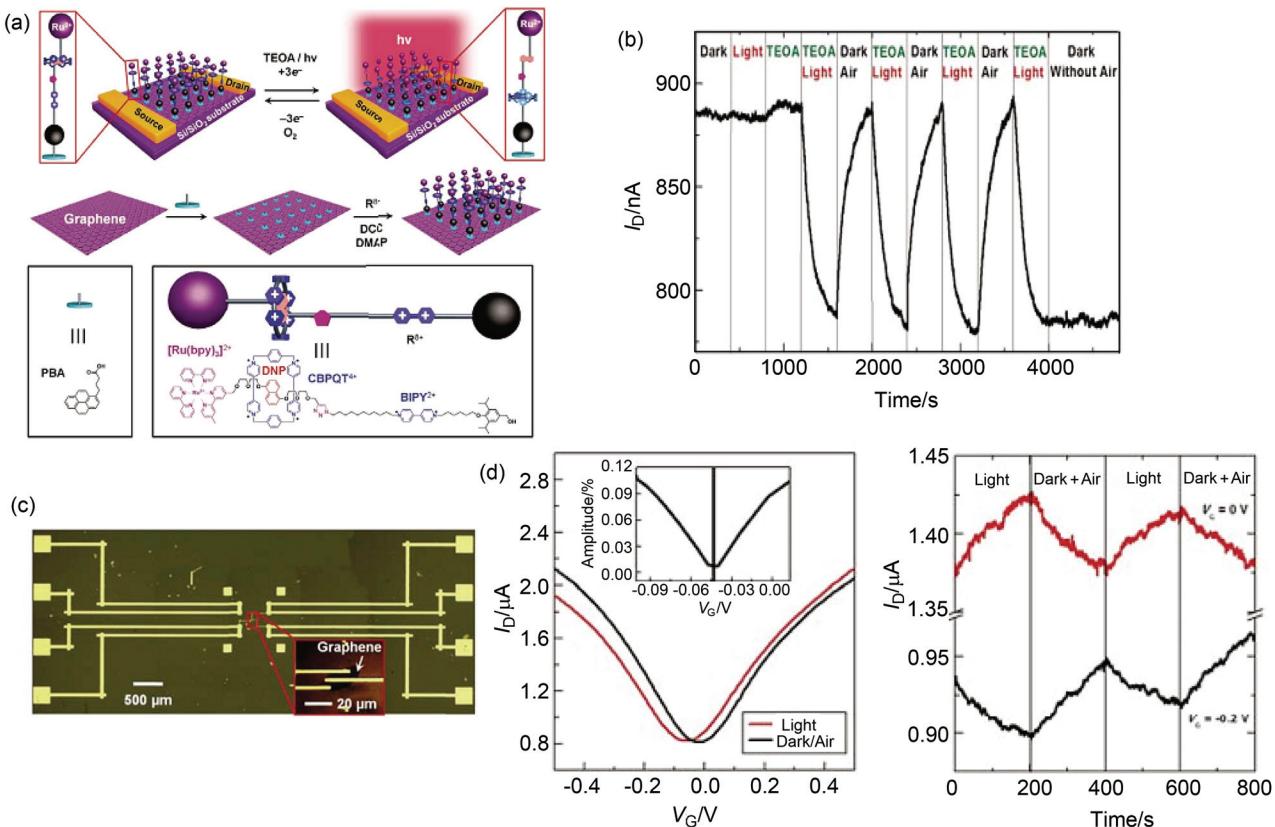


图 7 (a) 具有光开关效应的轮烷分子修饰的石墨烯器件结构示意图; (b) 器件在不同条件下的源漏电流-时间关系曲线, 所加源漏电压 1 mV, 栅压 0 V; (c) 利用机械剥离石墨烯所制备的器件光学显微镜照片, 插图显示所指区域的放大图; (d) 光照/黑暗条件下器件的源漏电流随栅压变化曲线, 所加源漏电压 1 mV; 0 V 和 -0.20 V 的栅压下器件的光响应曲线, 所加源漏电压 $1 \text{ mV}^{[50]}$

Figure 7 (a) Schematic representation of graphene transistors decorated with light-activated switchable [2]rotaxanes; (b) The I_D -time plot for a [2]rotaxane-decorated CVD-grown graphene under different conditions: initial injection of the MeCN solution in the dark, only light irradiation, only TEOA addition, both light and TEOA, dark with air and dark without air; $V_D=1$ mV, $V_G=0$ V; (c) An optical image of a device using pristine graphene formed by a peeling-off technique; Inset shows the enlarged optical image of the central part as indicated; (d) The gate-dependence of the photoswitching effects in bistable [2]rotaxane-decorated pristine graphenes, $V_D=1$ mV; I_D -time plots for the bistable [2]rotaxane-decorated pristine graphenes under alternate treatments of light and oxygen in the dark at the different gate biases (top: $V_G=0$ V; bottom: $V_G=-0.20$ V) $V_D=1$ mV^[50]

光电响应是显著的(光响应度达 10^5 A/W), 是用金属电极很难观察到的。相较于碳纳米管点接触电极器件较低的制备成功率, 该器件还拥有成功率几乎可达 100% 的优势。同时我们还发现, 这些用碳纳米管作电极的有机场效应晶体管同样表现出显著的光电响应的性质, 甚至把光响应度可进一步提高至 10^8 A/W^[60, 71]。这些研究体现了有机场效应晶体管微小化和功能化的研究趋势^[72]。

3.2 石墨烯基点接触纳米电极单分子器件

单个分子的导电性一直是研究者们热切关心的课题。1997 年, Reed 等^[73]利用机械可控折断结(MCBJ)方法巧妙地将 1,4-苯二硫醇分子自组装在了具有纳米间隙的两个金电极之间, 成功观察到单个分子中的电荷传输特性, 这一工作也给单分子电子学研究奠定了基础。除了金电极, 具有与有机分子良好欧姆接触的碳纳米管点接触电极也在实验室前期工作中用于单分子器件研究^[57~59]。而相比于碳纳米管, 石墨烯没有明显的手性依赖性, 且具有更高的载流子迁移率和器件制备成功率等优势, 是一种更加适合于制备单分子器件的电极材料。

由于石墨烯条带具有一定的宽度, 难以通过前期工作中的电子束曝光和氧气等离子体刻蚀方法将其切割出具有 10 nm 及其以下沟道长度的石墨烯纳米电极, 而一般的桥联分子长度大约只有几个纳米, 因此利用原有方法制备无论碳纳米管还是石墨烯基的单分子器件的成功率都较低。

针对这一问题, Cao 等^[69]发展出虚线电子束曝光方法(如图 10a~10c 所示), 即先设计 5 nm 宽、150 nm 长且间隔 40 nm 的虚线模版, 再利用电子束曝光、氧气等离子体刻蚀和电流烧蚀等方法将石墨烯条带刻蚀出呈锯齿状的石墨烯点接触电极阵列, 从而发展了第二代的基于石墨烯电极的单分子器件研究平台。该电极的形貌结构可由光学显微镜、扫描电镜和原子力显微镜表征给出, 如图 10d, 10e 所示。

利用这一技术, Cao 等^[69]进而将 3 种不同长度的桥联分子连接在了石墨烯点接触纳米电极之上, 并表征了分子连接前后器件的电学特性, 证明分子已成功连接在石墨烯电极之间, 如图 11(a)所示。大量重复实验结果

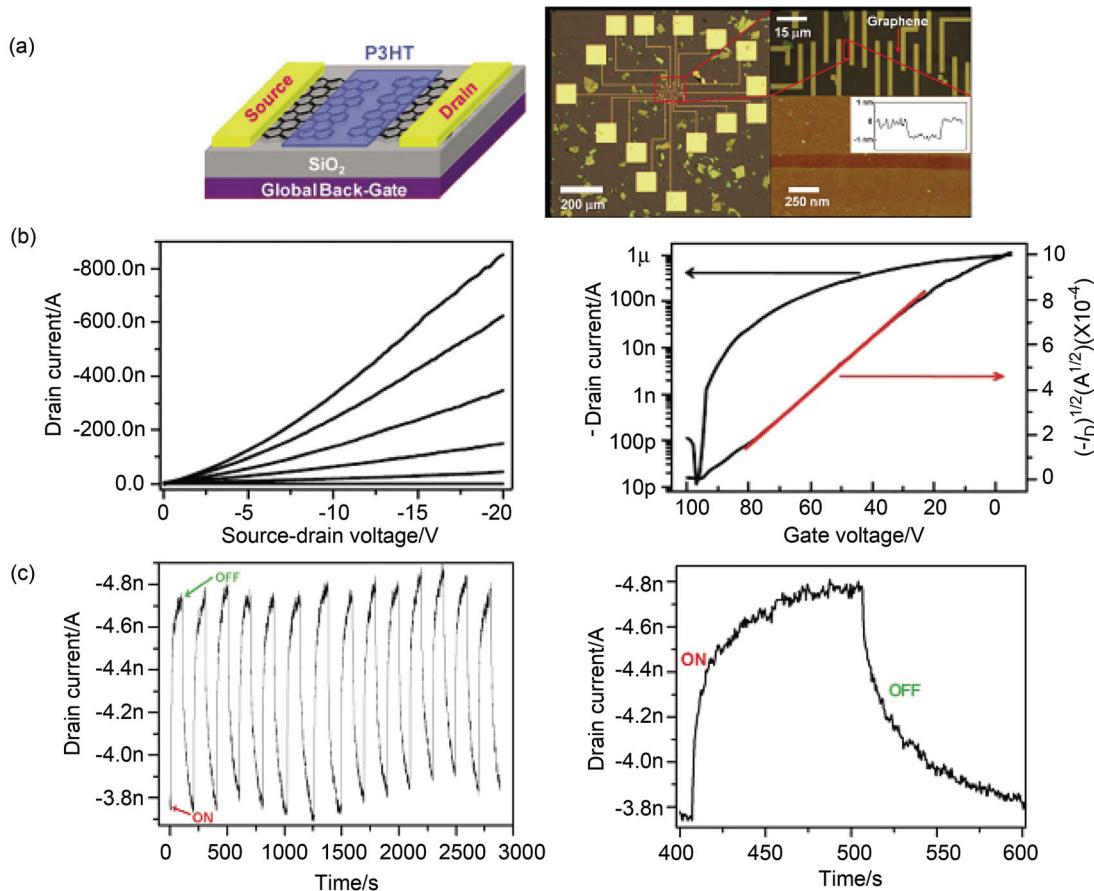


图 8 (a)石墨烯纳米电极上滴涂方法制备的P3HT晶体管结构示意图及其光学显微镜、原子力显微镜照片;(b)晶体管输出曲线和转移曲线;(c)可见光反复刺激下器件源漏电流的变化关系,所加源漏电压 -2 V ,栅压 -2 V ^[67]

Figure 8 (a) Device structure of P3HT transistors made by dip-coating; (b) Transistor output, $V_G=100$ to -5 V in -21 V steps and transfer characteristics, $V_D=-20\text{ V}$; (c) A time trace of the drain current for the same device, showing the reversible photocurrent while the device was held at -2 V source-drain bias and -2 V gate bias by switching on/off light^[67]

表明,分子连接的成功率与石墨烯电极切割成功率具有一定的关系,而在最佳的条件下三种分子的最大连接成功率分别可以达到33%,50%和33%。与碳纳米管电极相比较,石墨烯基的分子电子器件的制备成功率提高了至少一个数量级。在这三种桥联分子中,由于第三种桥联分子还可以与钴离子发生配位反应,在加入钴离子和用乙二胺四乙酸(EDTA)洗去的操作下可以实现器件的导通与断开,并具有较好的循环测试稳定性,如图11b所示。

由于偶氮苯分子在紫外/可见光照下会发生顺式/反式构象的转换,而这一转换将引起分子共轭结构的变化,即导电性发生改变。Cao等^[70]将具有偶氮苯结构的分子连接在了石墨烯点接触纳米电极上,在紫外/可见光照下实现了器件电流的快速变化,其器件结构和光响应特性如图12a,12b所示。利用这一性质,该器件可以用于紫外/可见光监测。另外,由于该偶氮苯分子的苯环上还连接有磺酸基团,可以用酸碱反应可逆控制分子的两种状态(质子化酸式和去质子化碱式),因此该器件还可以同时对溶液酸碱性进行检测。如图12c所示,在初

始状态下偶氮苯分子的磺酸基团以吡啶盐的形式存在,表现出中性的导电性(黑色曲线);使用pH=12的碱性溶液处理后,磺酸基团去质子化,器件电流降低(红色曲线);再用pH=1的酸性溶液处理后,磺酸基团发生质子化,器件电流升高(蓝色曲线),酸碱条件下器件电流大约有两个数量级的变化。这些器件功能化研究证明了石墨烯基分子电子器件研究平台的普适性,重现性和可靠性。

二芳烯衍生物也是一种很好的具有光开关特性的分子,紫外光照下形成具有平面共轭结构的关环状态,可见光照则使其恢复非共轭的开环状态。共轭程度的变化会改变分子能级与电极费米能级的匹配关系。一般来讲,共轭程度高,导电性好;共轭程度低,导电性差。利用这一特性,可以实现器件的开关效应。实验室一项前期工作^[58]将两种二芳烯分子连接在了碳纳米管点接触电极上,观察到了从开环态到关环态的变化。Jia等^[74]在此基础之上将三种不同的二芳烯分子连接在了石墨烯点接触电极上,其器件结构和电学表征如图13a~13c所示。由此所制备的器件在紫外光照前后的开关比也很

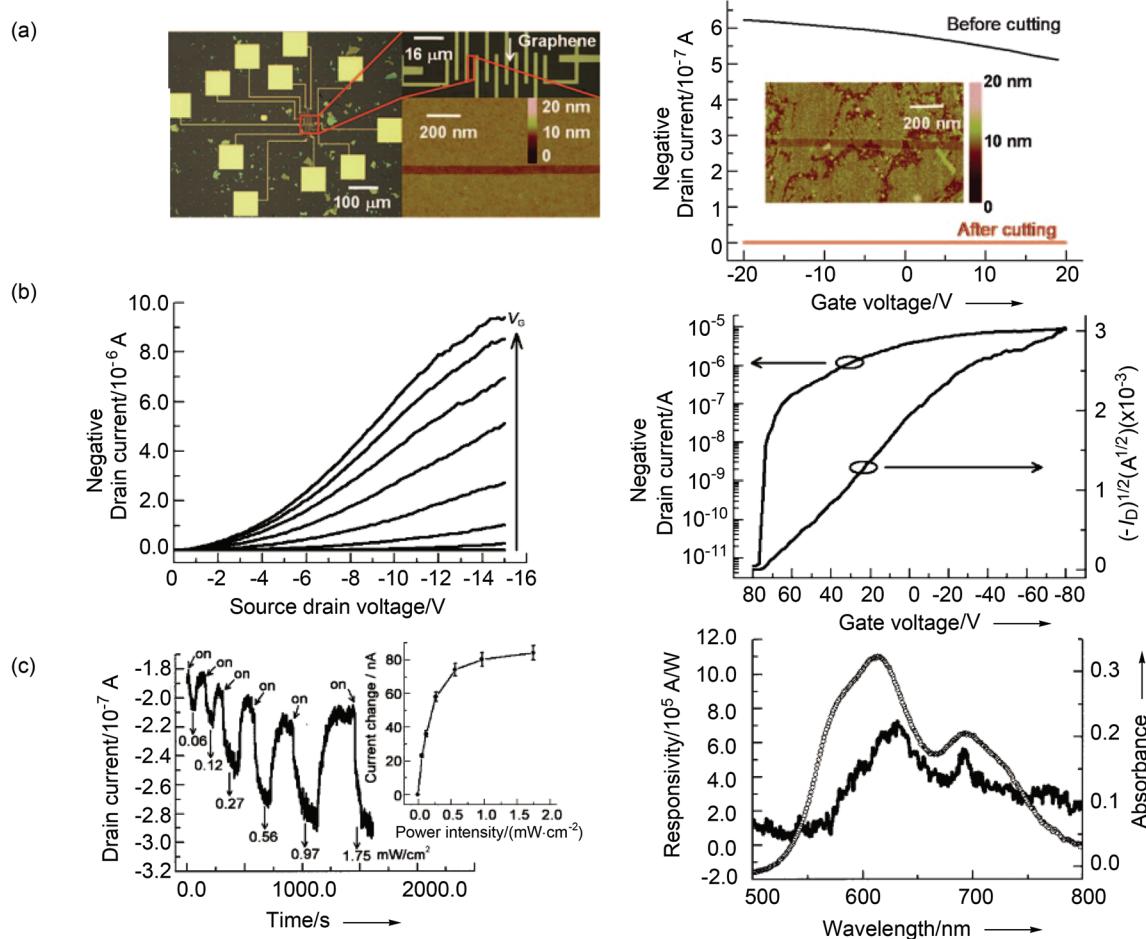


图9 (a) 器件光学显微镜和原子力显微镜照片, 以及氧化切割前后的电学表征; (b) 器件场效应晶体管输出和转移曲线; (c) 器件对不同光强和波长的光响应情况^[68]

Figure 9 (a) Optical micrographs and an AFM image of a representative device before monolayer deposition and electrical characteristics of the same graphene sheet before and after oxidative cutting; (b) output and transfer characteristics of the device; (c) photoresponsive behavior of the device for different intensities and wavelengths^[68]

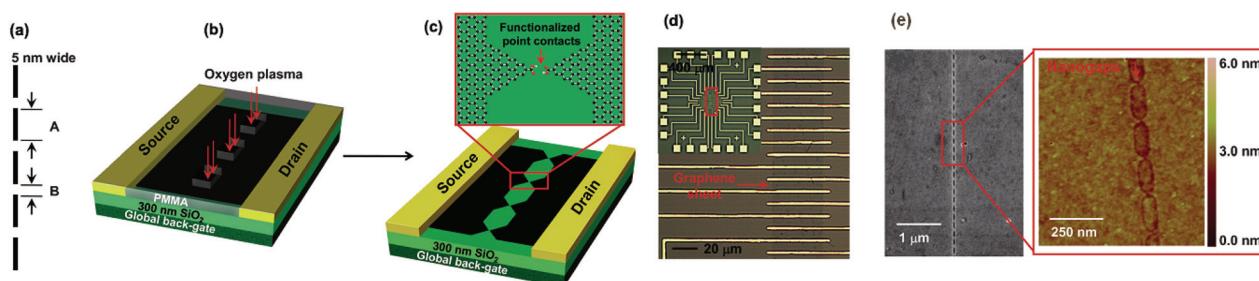


图10 石墨烯点接触阵列制备示意图(a)曝光掩膜示意图, 虚线宽5 nm, A段长150 nm, B段长40 nm; (b)经由电子束曝光形成的PMMA窗口用氧气等离子体精确刻蚀石墨烯; (c)羧基尾端功能化的锯齿状石墨烯点接触电极; (d)位于样品中部的石墨烯晶体管显微镜照片, 插图则显示整个样品的光学显微镜图片; (e)锯齿状石墨烯点接触电极的电子显微镜照片和原子力显微镜照片, 插图是单层石墨烯的原子力显微镜高度像, 经计算其厚度约0.7 nm^[69]

Figure 10 Fabrication of indented graphene point contact arrays; (a) A DesignCAD file with a 5 nm-width dash line (A, 150 nm; B, 40 nm) used for the cutting process; (b) Precise cutting of graphene sheets by oxygen plasma through an indented PMMA window defined by electron-beam lithography; (c) Indented graphene point contacts formed by oxidative cutting were functionalized by carboxylic acid end groups and separated by as little as a few nanometers; (d) An optical image of integrated graphene FETs located in the center of each pattern; Inset shows the optical image of a whole pattern; (e) SEM and AFM images of a representative indented graphene point contact array; Inset: the height profile of the SLG (SLG thickness, ca. 0.7 nm)^[69]

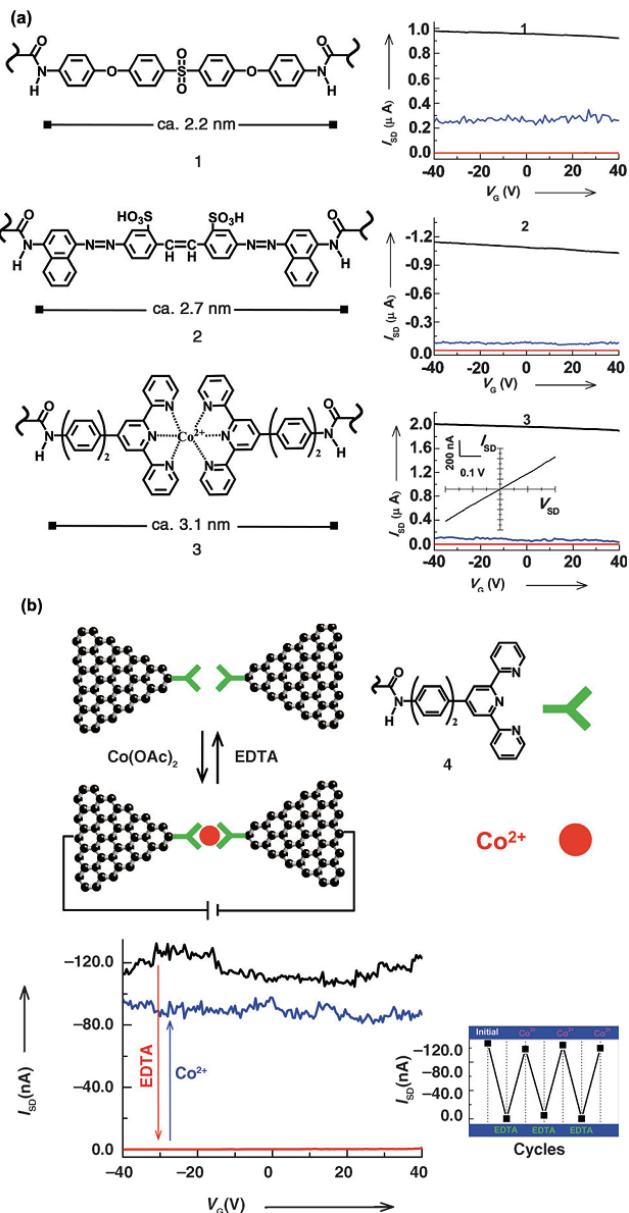


图 11 (a)三种不同的桥联分子结构及其连接在点接触石墨烯纳米电极后的电学表征结果, 切割前(黑色曲线)所加源漏电压 -1 mV , 切割后(红色曲线)以及连接后(蓝色曲线)所加源漏电压 -50 mV , 插图显示器件连接后在零栅压下的源漏电流随源漏电压的变化关系; (b)器件在配位化学反应前后的电流变化, 所加源漏电压 -50 mV , 插图显示器件对于钴离子和乙二胺四乙酸交替处理的循环稳定性^[69]

Figure 11 (a) Molecular bridges (1 to 3) spanning SLG point contacts and device characteristics of the representative devices reconnected by each molecule (1 to 3) before cutting (black curves, $V_{SD} = -1\text{ mV}$), after cutting (red curves, $V_{SD} = -50\text{ mV}$), and after connection (blue curves, $V_{SD} = -50\text{ mV}$), respectively; Inset: the drain current (I_{SD}) as a function of the S-D voltage (V_{SD}) of the same device after connection at zero gate bias; (b) Strategy for studying the reversibility of coordination reactions and I_{SD} vs. V_G data of a rejoined device by molecule 3 under sequential treatments of EDTA and cobalt ions. Inset: three representative switching cycles for the same device when alternately treated with EDTA and cobalt ions ($V_{SD} = -50\text{ mV}$)^[69]

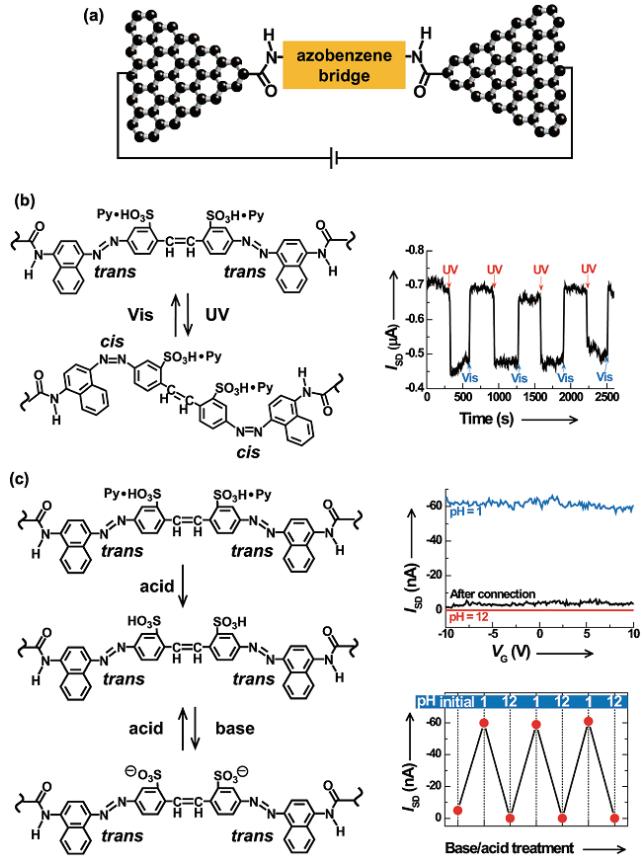


图 12 (a)石墨烯-偶氮苯器件示意图; (b)紫外/可见光响应机制示意图及其电学表征结果, 所加源漏电压 -50 mV ; (c)偶氮苯上磺酸基团对酸碱的响应机制示意图及其对高($\text{pH}=12$)、低($\text{pH}=1$)不同的 pH 值响应的电学表征结果, 所加源漏电压 -50 mV ^[70]

Figure 12 (a) Schematic representation of a graphene-azobenzene junctions; (b) Schematic representation of the switching mechanism for the molecule responding to UV/visible light and time trace of the drain current showing the reversible photo-switching events under irradiation with UV/visible light ($V_{SD} = -50\text{ mV}$); (c) Schematic representation of the sensing mechanism for response of the bridge to a change in pH; Characteristics of a device reconnected by the bridge at low pH (pH 1)/high pH (pH 12) and switching cycles of the conductance of the same device when alternatively immersed in solutions of low and high pH ($V_{SD} = -50\text{ mV}$)^[70]

高, 分子1达到60, 分子2达到200, 分子3达到300。理论计算表明, 二芳烯分子在开环和关环状态下的透射光谱在费米能级附近有较大的差异, 也印证了开环和关环状态下器件迥然不同的导电性, 如图13d所示。这一研究为设计和探索分子结构与电荷传输机理之间的关系提供了新的参考。

上述系列工作表明, 将石墨烯条带切割成纳米电极并在其间组装各种功能分子, 可以制备高迁移率场效应晶体管以及具有传感特性的单分子器件, 并具有较高的重现性和稳定性。这一技术克服了分子电子学研究领域的两大难题: 低的器件制备成功率和高的分子与电极之间的接触势垒。由于器件的单分子特性, 其监测灵敏度和检出限等特征将比传统器件有较大飞跃。并且, 这一技术与传统电子工业的互补金属氧化物半导体(CMOS)

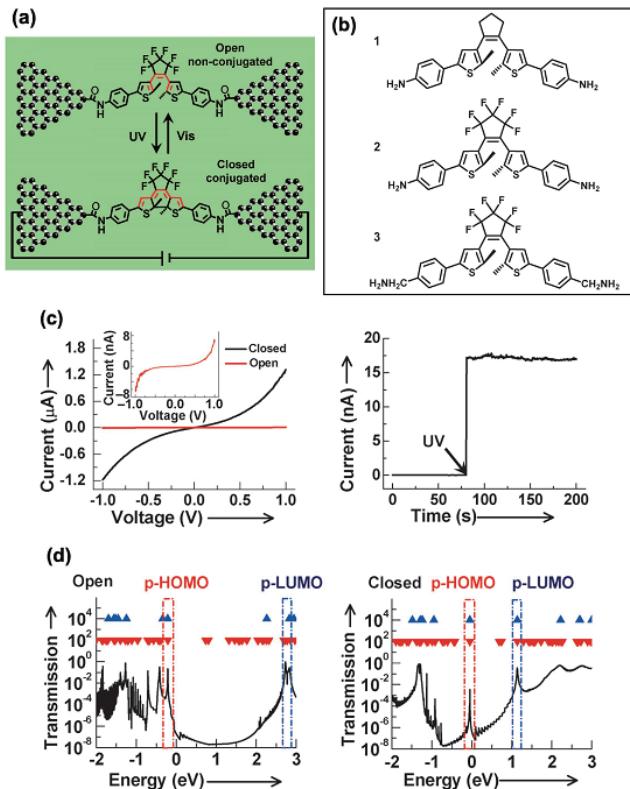


图 13 (a)二芳烯—石墨烯结光开关示意图; (b)三种不同化学结构的二芳烯衍生物; (c)左图: 二芳烯分子 2 在开环(红色曲线)和关环(黑色曲线)条件下的源漏电流随源漏电压变化曲线, 所加栅压 0 V; 右图: 紫外光刺激下器件的电流变化, 所加源漏电压 50 mV, 栅压 0 V; (d)理论计算出的零偏压下二芳烯分子 2 在开环(左图)和关环(右图)状态的透射光谱^[74]

Figure 13 (a) Switching of graphene-diarylethene junctions; (b) Molecular structures of 1~3; (c) Left: I - V characteristics of 2 with open (red line) and closed (dark line) states at $V_G=0$ V; The inset shows the enlarged I - V curve for the open state; Right: the current-time curve of the same device at $V_D=50$ mV and $V_G=0$ V; (d) The zero-bias voltage transmission (T_0) spectra of 2-reconnected junctions with open (left) and closed (right) configurations^[74]

技术有相互融合的能力, 有望在此基础上实现新型的、多功能的分子电子器件。

4 展望

石墨烯作为一种有望在半导体器件领域取代传统硅材料的明星分子在过去近十年里得到了深入且广泛的研究。尽管相较于半导体型碳纳米管而言, 石墨烯具有零带隙的缺憾且其带隙尚难以打开, 但石墨烯超高的载流子迁移率弥补了这一不足。并且, 相比于其他材料而言, 石墨烯还拥有易制备、高产率、稳定性好等优势。因此, 对于石墨烯在纳米/分子电子器件领域的研究仍将持续发展下去。

另外, 各种理论和实验研究^[75~78]都表明, 具有碳碳双键和三键交替结构的石墨炔将是一种在半导体工业领域比石墨烯更具发展前景的材料。早在 1998 年, Narita 等^[75]就对两种不同结构的石墨炔使用局域密度近似

方法进行了结构优化, 理论计算结果表明其具有一定的带隙。Srinivasu 等^[76]则使用从头计算方法对这两种结构的石墨炔在纳电子学和能源存储等应用领域进行了理论模拟。Malko 等^[77]对另外三种不同结构的石墨炔进行了第一性原理计算, 其中一种不具有六方对称性的 6,6,12-石墨炔展现出两个自掺杂不等量畸变的狄拉克锥型能带结构, 这意味着其拥有比石墨烯更加令人惊奇的电学特性。2010 年, Li 等^[78]首次在实验上合成出石墨炔并表征出其具有半导体性质, 这进一步推动了石墨炔研究向实际应用的迈进。

由此, 我们有理由相信, 在纳米/分子电子器件未来的发展中, 无论是石墨烯、碳纳米管还是石墨炔, 独具各自优势的碳基纳米材料将继续扮演重要的角色。

作者简介



郭雪峰, 北大“百人”特聘研究员。2004 年 7 月获中国科学院化学研究所博士学位。2004 年 8 月至 2007 年 12 月在美国哥伦比亚大学纳米中心从事博士后研究。2008 年 1 月正式工作于北京大学化学与分子工程学院。曾获全国百篇优秀博士论文和中国化学会青年化学奖等, 2012 年荣获国家杰出青年基金资助。主要研究方向为:(1) 功能纳米/分子电子器件;(2) 化学和生物分子传感器;(3) 有机/无机复合半导体材料合成及其光电性能研究。已连续在 *Science*, *Nature Nanotechnology* 以及 *Proceedings of the National Academy of Sciences, USA* 等上发表了多篇有关纳米/分子电子器件的研究论文, 并引起了科学和工业界的广泛关注。*Scientific American*, *Nature*, *Nature Nanotechnology*, *C&EN*, *Nature Chemistry* 及其它的期刊和媒体以不同的形式报道了他的研究工作。



林源为, 2007 年考入北京理工大学化学系, 本科学习期间在《大学化学》上发表论文 1 篇, 2011 年获理学学士学位。随后进入北京大学前沿交叉学科研究院攻读五年制博士学位研究生, 导师郭雪峰特聘研究员。目前主要研究方向: 低维碳纳米材料的分子器件设计与研究。

References

- [1] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, *306*, 666.
- [2] Lee, C.; Wei, X. D.; Kysar, J. W.; Hone, J. *Science* **2008**, *321*, 385.
- [3] Seol, J. H.; Jo, I.; Moore, A. L.; Lindsay, L.; Aitken, Z. H.; Pettes, M. T.; Li, X.; Yao, Z.; Huang, R.; Broido, D.; Mingo, N.; Ruoff, R. S.; Shi, L. *Science* **2010**, *328*, 213.
- [4] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Katsnelson, M. I.; Grigorieva, I. V.; Dubonos, S. V.; Firsov, A. A. *Nature* **2005**, *438*, 197.
- [5] Novoselov, K. S.; Jiang, Z.; Zhang, Y.; Morozov, S. V.; Stormer, H. L.; Zeitler, U.; Maan, J. C.; Boebinger, G. S.; Kim, P.; Geim, A. K. *Science* **2007**, *315*, 1379.
- [6] Eda, G.; Fanchini, G.; Chhowalla, M. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 270.
- [7] Schwierz, F. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 487.
- [8] Huang, X.; Qi, X.; Boey, F.; Zhang, H. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 666.
- [9] Liu, S.; Guo, X. *NPG Asia Mater.* **2012**, *4*, e23.
- [10] Barone, V.; Hod, O.; Scuseria, G. E. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2748.
- [11] Li, X.; Wang, X.; Zhang, L.; Lee, S.; Dai, H. *Science* **2008**, *319*, 1229.
- [12] Jiao, L.; Zhang, L.; Wang, X.; Diankov, G.; Dai, H. *Nature* **2009**, *458*, 877.
- [13] McCann, E. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 161403.
- [14] Castro, E. V.; Novoselov, K. S.; Morozov, S. V.; Peres, N. M. R.; Lopes dos Santos, J. M. B.; Nilsson, J.; Guinea, F.; Geim, A. K.; Castro Neto, A. H. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 216802.
- [15] Zhang, Y.; Tang, T. T.; Girit, C.; Hao, Z.; Martin, M. C.; Zettl, A.; Crommie, M. F.; Shen, Y. R.; Wang, F. *Nature* **2009**, *459*, 820.
- [16] Lopata, K.; Thorpe, R.; Pistinner, S.; Duan, X.; Neuhauser, D. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *498*, 334.
- [17] Fischbein, M. D.; Drndić, M. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 113107.
- [18] Bai, J.; Zhong, X.; Jiang, S.; Huang, Y.; Duan, X. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 190.
- [19] Wang, M.; Fu, L.; Gan, L.; Zhang, C.; Rummeli, M.; Bachmatiuk, A.; Huang, K.; Fang, Y.; Liu, Z. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1238.
- [20] Merchant, C. A.; Healy, K.; Wanunu, M.; Ray, V.; Peterman, N.; Bartel, J.; Fischbein, M. D.; Venta, K.; Luo, Z.; Johnson, A. T. C.; Drndić, M. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2915.
- [21] Schneider, G. F.; Kowalczyk, S. W.; Calado, V. E.; Pandraud, G.; Zandbergen, H. W.; Vandersypen, L. M. K.; Dekker, C. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3163.
- [22] Venkatesan, B. M.; Bashir, R. *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 615.
- [23] Boukhvalov, D. W.; Katsnelson, M. I.; Lichtenstein, A. I. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 035427.
- [24] Boukhvalov, D. W.; Katsnelson, M. I. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 4373.
- [25] Elias, D. C.; Nair, R. R.; Mohiuddin, T. M. G.; Morozov, S. V.; Blake, P.; Halsall, M. P.; Ferrari, A. C.; Boukhvalov, D. W.; Katsnelson, M. I.; Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Science* **2009**, *323*, 610.
- [26] Wei, W.; Jacob, T. *Phys. Rev. B* **2013**, *87*, 115431.
- [27] Cheng, S. H.; Zou, K.; Okino, F.; Gutierrez, H. R.; Gupta, A.; Shen, N.; Eklund, P. C.; Sofio, J. O.; Zhu, J. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 205435.
- [28] Withers, F.; Dubois, M.; Savchenko, A. K. *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 073403.
- [29] Robinson, J. T.; Burgess, J. S.; Junkermeier, C. E.; Badescu, S. C.; Reinecke, T. L.; Perkins, F. K.; Zalalutdinov, M. K.; Baldwin, J. W.; Culbertson, J. C.; Sheehan, P. E.; Snow, E. S. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3001.
- [30] Jiang, D. E.; Sumpter, B. G.; Dai, S. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 23628.
- [31] Lomedia, J. R.; Doyle, C. D.; Kosynkin, D. V.; Hwang, W. F.; Tour, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16201.
- [32] Belyarov, E.; Iktis, M. E.; Ramesh, P.; Berger, C.; Sprinkle, M.; de Heer, W. A.; Haddon, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1336.
- [33] Fang, M.; Wang, K.; Lu, H.; Yang, Y.; Nutt, S. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7098.
- [34] Fang, M.; Wang, K.; Lu, H.; Yang, Y.; Nutt, S. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1982.
- [35] Sharma, R.; Baik, J. H.; Perera, C. J.; Strano, M. S. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 398.
- [36] Sinitskii, A.; Dimiev, A.; Corley, D. A.; Fursina, A. A.; Kosynkin, D. V.; Tour, J. M. *ACS Nano* **2010**, *4*, 1949.
- [37] Englert, J. M.; Dotzer, C.; Yang, G.; Schmid, M.; Papp, C.; Gottfried, J. M.; Steinruck, H. P.; Spiecker, E.; Hauke, F.; Hirsch, A. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 279.
- [38] Ijas, M.; Havu, P.; Harju, A. *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 035440.
- [39] Liu, H.; Ryu, S.; Chen, Z.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C.; Brus, L. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17099.
- [40] Zhang, L.; Diao, S.; Nie, Y.; Yan, K.; Liu, N.; Dai, B.; Xie, Q.; Reina, A.; Kong, J.; Liu, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2706.
- [41] Li, B.; Zhou, L.; Wu, D.; Peng, H.; Yan, K.; Zhou, Y.; Liu, Z. *ACS Nano* **2011**, *5*, 5957.
- [42] Zhang, L.; Yu, J.; Yang, M.; Xie, Q.; Peng, H.; Liu, Z. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1443.
- [43] Zhou, L.; Zhou, L.; Yang, M.; Wu, D.; Liao, L.; Yan, K.; Xie, Q.; Liu, Z.; Peng, H.; Liu, Z. *Small* **2013**, *9*, 1388.
- [44] Zhang, L.; Zhou, L.; Yang, M.; Liu, Z.; Xie, Q.; Peng, H.; Liu, Z. *Small* **2013**, *9*, 1134.
- [45] Britnell, L.; Gorbatchev, R. V.; Jalil, R.; Belle, B. D.; Schedin, F.; Mishchenko, A.; Georgiou, T.; Katsnelson, M. I.; Eaves, L.; Morozov, S. V.; Peres, N. M. R.; Leist, J.; Geim, A. K.; Novoselov, K. S.; Ponomarenko, L. A. *Science* **2012**, *335*, 947.
- [46] Gan, L.; Zhang, D.; Guo, X. *Small* **2012**, *8*, 1326.
- [47] Gan, L.; Zhou, J.; Ke, F.; Gu, H.; Li, D.; Hu, Z.; Sun, Q.; Guo, X. *NPG Asia Mater.* **2012**, *4*, e31; doi:10.1038/am.2012.58.
- [48] Zhang, D.; Gan, L.; Cao, Y.; Wang, Q.; Qi, L.; Guo, X. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2715.
- [49] Wang, Q.; Guo, X.; Cai, L.; Cao, Y.; Gan, L.; Liu, S.; Wang, Z.; Zhang, H.; Li, L. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1860.
- [50] Jia, C.; Li, H.; Jiang, J.; Wang, J.; Chen, H.; Cao, D.; Stoddart, J. F.; Guo, X. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6752.
- [51] Wang, X.; Zhi, L.; Müllen, K. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 323.
- [52] Di, C. A.; Wei, D.; Yu, G.; Liu, Y.; Guo, Y.; Zhu, D. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3289.
- [53] Wei, D.; Liu, Y. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3225.
- [54] Pang, S.; Hernandez, Y.; Feng, X.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2779.
- [55] Guo, X.; Small, J. P.; Klare, J. E.; Wang, Y.; Purewal, M. S.; Tam, I. W.; Hong, B. H.; Caldwell, R.; Huang, L.; O'Brien, S.; Yan, J.; Breslow, R.; Wind, S. J.; Hone, J.; Kim, P.; Nuckolls, C. *Science* **2006**, *311*, 356.
- [56] Guo, X.; Myers, M.; Xiao, S.; Lefenfeld, M.; Steiner, R.; Tulevski, G. S.; Tang, J.; Baumert, J.; Leibfarth, F.; Yardley, J. T.; Steigerwald, M. L.; Kim, P.; Nuckolls, C. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *103*, 11452.
- [57] Guo, X.; Whalley, A.; Klare, J. E.; Huang, L.; O'Brien, S.; Steigerwald, M.; Nuckolls, C. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1119.
- [58] Whalley, A. C.; Steigerwald, M. L.; Guo, X.; Nuckolls, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12590.
- [59] Guo, X.; Gorodetsky, A.; Hone, J.; Barton, J.; Nuckolls, C. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 163.
- [60] Guo, X.; Xiao, S.; Myers, M.; Miao, Q.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2009**, *106*, 691.
- [61] Gan, L.; Liu, S.; Li, D.; Gu, H.; Cao, Y.; Shen, Q.; Wang, Z.; Wang, Q.; Guo, X. *Acta Phys. Chim. Sin.* **2010**, *26*, 1151.
- [62] Liu, S.; Zhang, X.; Luo, W.; Wang, Z.; Guo, X.; Steigerwald, M. L.; Fang, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2496.
- [63] Liu, S.; Clever, G. H.; Takezawa, Y.; Kaneko, M.; Tanaka, K.; Guo, X.; Shionoya, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 8886.
- [64] Jia, C.; Guo, X. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5642.
- [65] Liu, S.; Guo, X. *Acta Chim. Sinica* **2013**, *71*, 478. (刘松, 郭雪峰, 化学学报, **2013**, *71*, 478.)
- [66] Chen, H.; Guo, X. *Small* **2013**, *9*, 1144.
- [67] Cao, Y.; Liu, S.; Shen, Q.; Yan, K.; Li, P.; Xu, J.; Yu, D.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C.; Liu, Z.; Guo, X. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2743.
- [68] Cao, Y.; Wei, Z.; Liu, S.; Gan, L.; Guo, X.; Xu, W.; Steigerwald, M. L.; Liu, Z.; Zhu, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6319.
- [69] Cao, Y.; Dong, S.; Liu, S.; He, L.; Gan, L.; Yu, X.; Steigerwald, M. L.; Wu, X.; Liu, Z.; Guo, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12228.
- [70] Cao, Y.; Dong, S.; Liu, S.; Liu, Z.; Guo, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3906.
- [71] Liu, S.; Wei, Z.; Cao, Y.; Gan, L.; Wang, Z.; Xu, W.; Guo, X.; Zhu, D. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 796.
- [72] Cao, Y.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C.; Guo, X. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 20.

- [73] Reed, M. A.; Zhou, C.; Muller, C. J.; Burgin, T. P.; Tour, J. M. *Science* **1997**, *278*, 252.
- [74] Jia, C.; Wang, J.; Yao, C.; Cao, Y.; Zhong, Y.; Liu, Z.; Liu, Z.; Guo, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8666.
- [75] Narita, N.; Nagai, S.; Suzuki, S.; Nakao, K. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 11009.
- [76] Srinivasu, K.; Ghosh, S. K. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 5951.
- [77] Malko, D.; Neiss, C.; Vines, F.; Gorling, A. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 086804.
- [78] Li, G.; Li, Y.; Liu, H.; Guo, Y.; Li, Y.; Zhu, D. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3256.

(Lu, Y.)