

## 竖立在晶态金表面上的短单壁碳纳米管<sup>1</sup>

薛增泉 刘惟敏 侯士敏 施祖进\* 顾镇南\* 刘虹雯 张兆祥

(北京大学电子学系 北京 100871)

\*(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

**摘要** 合成和提纯了单壁碳纳米管 (SWCNTs), 用胶体将其竖直地组装在金薄膜表面上。用此组装技术制造了扫描隧道显微镜 (STM) 的针尖, 成功地观测到了金晶粒的形貌像和高定向石墨的原子像。SWCNTs 竖立在金表面上对于电学特性测量, 制造场发射电子源, 组装纳米电子器件, 制作扫描探针显微镜 (SPM) 针尖等有重要意义。

**关键词** 碳纳米管, 扫描隧道显微镜针尖, 组装技术, 原子像

**中图分类号** TN304

### 1 引言

从 1991 年 Iijima<sup>[1]</sup> 发现碳纳米管 (CNTs) 以来, 国内外有越来越多的人研究碳纳米管, 这项工作成为非常热门的课题。科学家们的热情远超过微电子器件发展初期对锗 (Ge)、硅 (Si) 材料的研究。碳纳米管可能是纳米世界中最典型、最基本的材料, 其结构有多种: 多壁的、单壁的、不同直径的、含有螺旋结构的等。目前研究的重点是制造、提纯方法<sup>[2,3]</sup>, 结构特征<sup>[4,5]</sup>, 电学特性<sup>[6-8]</sup>, 光学特性<sup>[9]</sup> 以及机械特性<sup>[10]</sup>。初步研究的结果带给人们很多新奇, 为了能深入理解有关现象, 人们希望制备结构最简单单个的单壁碳纳米管, 以便开展基础研究。

近年来, 我们在进行纳米电子学的研究, 探索不同于硅的新材料, 追求室温下单电子的检测。为了能进行原子级结构观测和纳米加工, 扫描隧道显微镜 (STM) 是主要工具。因此用 STM 研究碳纳米管也是我们研究的重要内容之一。制造碳纳米管已经发展了多种方法, 一般的制备技术只能得到多种结构的碳纳米管混合物, 其中多数是多壁碳纳米管 (MWCNTs)。R. E. Smalley 用激光蒸发石墨的方法制备了单壁碳纳米管 (SWCNTs), 之后一些实验室也在研究制备单壁碳纳米管。将单根多壁或单壁碳纳米管置放在基底上, 观测其结构和测试其电学、电子器件的特性<sup>[11-13]</sup>。

碳纳米管可以看成是由石墨片卷成的纳米管, 其管壁可以是多层, 也可以是单层。图 1 是单层碳纳米管卷曲模型的说明<sup>[14]</sup>。图 1 中,  $C$  为卷曲矢量, 表示为  $C = na_1 + ma_2 = (n, m)$ , 这里  $a_1, a_2$  为图中所示石墨的单位矢量;  $n, m$  为整数。当  $n = m$  时, 称为扶手椅 (armchair) 型; 当  $n=0$  或  $m=0$  时, 称为锯齿 (zigzag) 型, 加上  $n - m = 3l$  ( $l$  为整数), 模型结构计算预言为金属导电特性。其它结构则为半导体导电特性, 其结构具有手性, 既可是左旋的也可是右旋的, 呈现  $N$  型或  $P$  型半导体行为, 碳纳米管的卷曲角范围为  $0^\circ < \varphi < 30^\circ$ , 因此会有多种管径尺寸。单壁碳纳米管的直径为  $0.7 \sim 2 \text{nm}$ , 通常结构完善, 热力学稳定。

我们选取直径为  $1.4 \text{nm}$  的单壁碳纳米管, 研究其组装技术和电子学特性。

<sup>1</sup> 1999-06-25 收到, 1999-07-10 定稿  
国家自然科学基金资助课题 (编号 69890221)

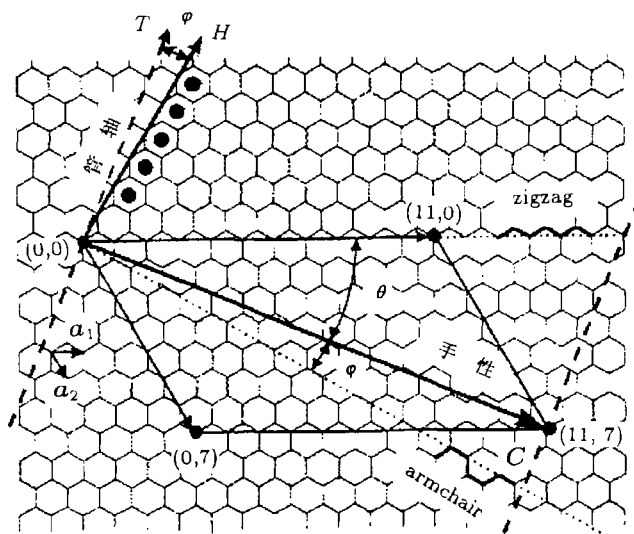


图1 由石墨片卷曲单壁碳纳米管模型

## 2 单壁碳纳米管组装在晶态金膜表面上

我们用直流弧光放电的方法制备单壁碳纳米管。在直径 6mm, 长 300mm 的高纯石墨棒上钻一直径 3mm, 深 70mm 的洞, 填充石墨:  $\text{YNi}_2=1:1$  (mol 比) 的粉末, 将其做为阳极。阴极是有一个尖端、直径为 10 mm 的石墨棒, 尖端指向阳极, 以尽量减少在阴极上的沉积。在制备系统中, 氩气的压强为  $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5 \text{ Pa}$ , 放电电流为 40 ~ 100 A。当进行放电时, 用连续驱动阳极的方法, 保持电极间的距离为 5mm 左右。弧光放电完成以后, 在样品室的内壁上收集产生的碳黑。

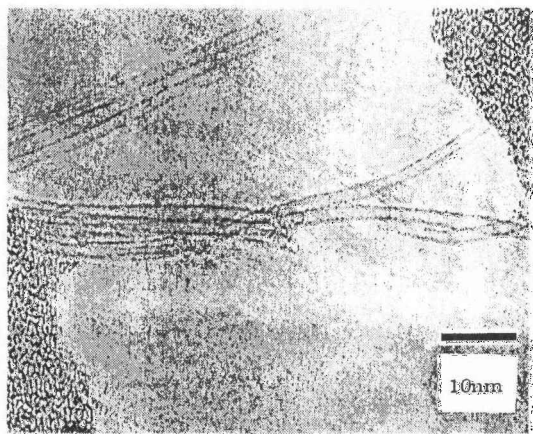


图2 单壁碳纳米管束的 TEM 像

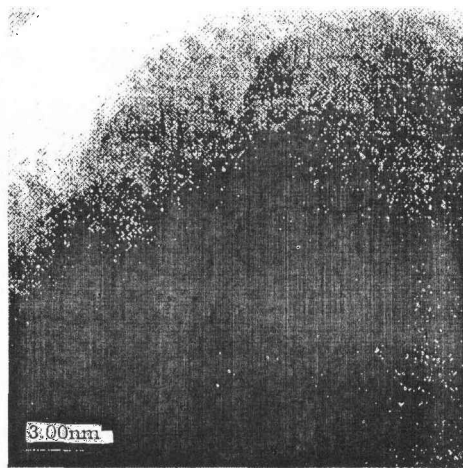


图3 晶态 Au 薄膜的 TEM 像

碳黑用  $\text{CS}_2$ : 盐酸 = 1:1 的液体萃取, 然后在  $100^\circ\text{C}$  烘干, 以便除去大量的富勒烯和催

化剂,再过滤去掉多壁碳纳米管。图 2 是集束的单壁碳纳米管的透射电镜 (TEM) 像。将这种样品经分离、氧化和切割处理,得到纯度达 90% 的短单壁碳纳米管。最后,制成胶体,其中碳纳米管的长度为 10~40nm。

作为基底的晶态金膜是在高真空样品室中蒸发沉积制成的。基底为新解理的云母,在  $10^{-4}$ Pa 真空系统中,  $400^{\circ}\text{C}$  加热,用较长时间去除水和吸附气体。然后保持基底温为  $300^{\circ}\text{C}$  沉积金,沉积速率为 10 nm/min。图 3 为金薄膜的 TEM 像,是原子级平整的。当金薄膜从真空室中取出时,立即将上述短单壁碳纳米管组装到金膜表面。图 4 是样品的 STM 像,(a) 是三维像,(b) 是二维像,(c) 是 STM 测量的二维图像中一条水平线上的高度分布,表明碳纳米管的尺寸:直径为 1.4nm,高度为 10nm。

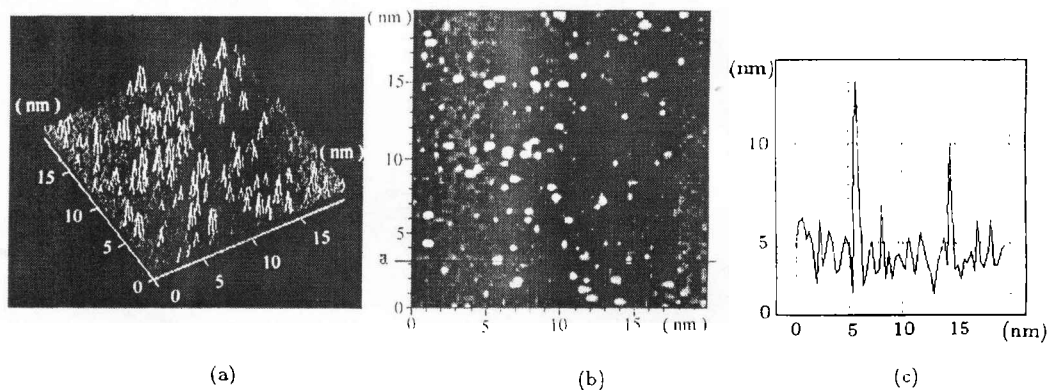


图 4 单壁碳纳米管站在晶态金表面的 STM 像及纳米管的尺寸

### 3 单壁碳纳米管作 STM 针尖

单壁碳纳米管竖立在金表面上的结构与特性可以有很多应用,其中之一是用作扫描探针显微镜 (SPM) 的针尖。我们首先成功地制造了 STM 的针尖,为了确保在 STM 工作时肯定是碳纳米管在起作用,我们将直 0.6nm 的金丝端烧成  $\Phi 1.0\text{nm}$  的球,然后组装上单壁碳纳米管,作为 STM 的针尖,这种尖针具有很好的稳定性和可靠性。如图 5,(a) 金前端碳纳米管针尖示意图;(b) 金膜晶粒 STM 像,具有很好的景深和层次;(c) 高定向石墨 (HOPG) 原子像。单壁碳纳米管的前端可能是半球帽形或开口的,它的原子结构和电子云分布经过计算、测量都可能知道,用一根已知结构的探针去分析未知样品,将会改进 SPM 的分析能力,因此这是非常有前途的一种新型探针。

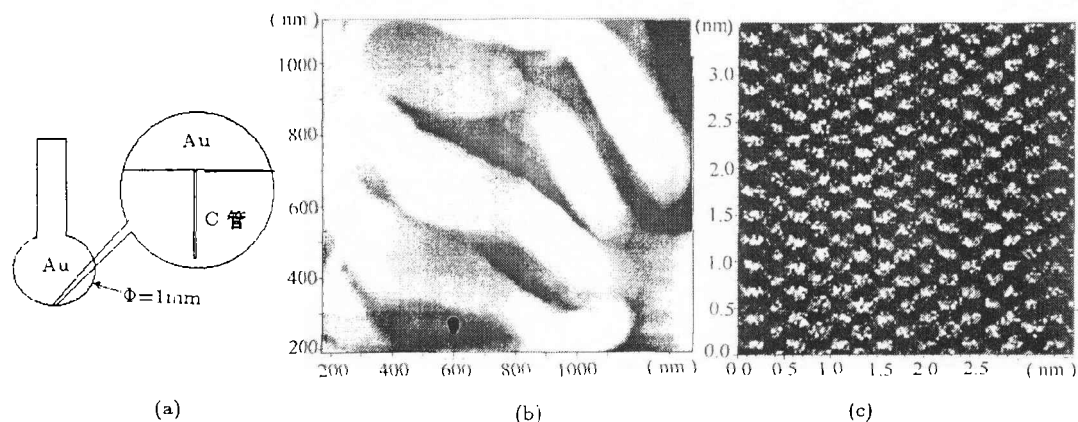


图 5 单壁碳纳米管作 STM 针尖

#### 4 竖立在金属表面上的单壁碳纳米管的其它应用

在室温下就可以测得单壁碳纳米管中的弹道电子输运效应, 呈现无电阻现象。其发射的电子束流是相干的, 有可能制造极高分辨率的、全息的全息用于电子显微镜的电子源。还可能用于如下诸方面:

(1) 高效场发射电子源 单壁碳纳米管在晶态金薄膜表面上可以很容易地组装成阵。我们测得每个单管可以输运大于 50 nA 的电流, 每平方厘米可以组装  $10^{13}$  个单壁碳纳米管, 提供电流密度达  $10^6$  A/cm<sup>2</sup>, 它的潜在能力是极惊人的。

(2) 极高分辨率的显示器件 现在人们在研究用硅尖阵列和金刚石薄膜的场发射特性电子显示屏。如果采用单壁纳米管阵列制作显示屏, 它的分辨率可能也很惊人, 是目前已知的其它技术不可能达到的。

(3) 研究碳纳米管的电学特性 纳米导线具有显著的非线性和量子效应, 通常运输的是有限个电子, 这些都是研究纳米电子器件的基础。现在一些实验室的测量多是将碳纳米管躺在硅片基底上, 受环境参量的影响很大, 只能在液氮, 甚至更低的温度下进行。而组装在 STM 针尖上的单壁碳纳米管, 可以在与基底垂直方向上进行测量, 显著地减小了环境的影响, 提高测量温度。我们用站立在金膜上的单壁碳纳米管室温下测得了具有量子特性的  $I-V$  曲线。

(4) 制作纳米电子器件 纳米电子器件将是微电子器件的下一代, 因此研究原型纳米器件的结构和特性有重要的理论和应用意义。利用组装在晶态金属表面上的碳纳米管的导电量子特性和负阻特性, 可以设计纳米电子器件的放大器、存储器和振荡器。在此基础上可进一步组装纳米集成电路。

现今, 国际上很多实验室都在追求将碳纳米管组装在金属表面上, 除上述应用之外, 还可制作碳纳米管的各种测试装置, 用于研究碳纳米管的物理、化学特性。我们用这类结构研究了碳纳米管的电学特性, 并将利用这些特性组建新型纳米电子器件, 如放大器、振荡器和电子开关, 以及基于此类器件的纳米集成电路。用它组建未来的计算机和自动器, 成为未来科技和经济的重要基础。所以研究纳米电子器件是重要的, 具有不可估量的意义。从最基本的单壁碳纳米管切入, 开展纳米电子学研究可能是纳米科技发展的重要途径。

## 5 结 论

我们用电弧法制备了单壁碳纳米管, 将其分离、氧化和切割, 制成短单壁碳纳米管的胶体。用这种胶体成功地竖直组装在晶态金膜表面上。并用单壁碳纳米管制作了 STM 针尖, 用此针尖观测了大景深的多层次的晶粒像和高定向石墨的原子像。这种竖立在晶态金属膜表面的单壁碳纳米管有多种用途, 如相干电子源, 大电流场发射电子源, 极高分辨的显示屏, 纳米导线, 室温单电子器件等等。

## 参 考 文 献

- [1] Iijima S. Helical microtubes of graphitic carbon, *Nature*, 1991, 358(1): 56-58.
- [2] Thess A, Lee R, Nikolaev P, Dai H, Petit P, Robert J, *et al.* Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science*, 1996, 273(5274): 483-487.
- [3] Journet C, Maser W K, Bernier P, Loiseau A, *et al.* Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature*, 1997, 388(6644): 756-758.
- [4] Odom T W, Huang J L, Kim P, Lieber C M. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 1998, 391(6662): 62-64.
- [5] Canoll D L, Redlich P, Ajayan P M, Charlier J C, Blase X, *et al.* Electronic structure and localized states at carbon nanotube tips. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 78(14): 2811-2814.
- [6] Meunier V, Lambin P H. Tight-binding computation of the STM image of carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, 81(25): 5588-5591.
- [7] Tans S J, Verschuere A R M, Dekker C. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. *Nature*, 1998, 393(6680): 49-52.
- [8] Kasumov Ayu, Deblock R, Kociak M, Reulet B, Bouchat H, *et al.* Supercurrents through single-walled carbon nanotubes. *Science*, 1999, 284(5417): 1508-1511.
- [9] Benerd J M, Stockli T, Maier F, Heer Wade, Chatelain A, Salvetat J P, Forro L. Field-emission-induced luminescence from carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, 81(7): 1441-1444.
- [10] Grag A, Han J, Sinnott S B. Interraction of carbon-nanotubule proximal probe tips with diamond and graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, 81(11): 2260-2263.
- [11] Collins P G, Zettl A, Bando H, Thess A, Smalley R E. Nanotube nanodevice. *Science*, 1997, 278(5335): 100-103.
- [12] Hu Jiangtao, Ouyang M, Yang P, Lieber C M. Controlled growth and electrical properties of heterojunctions of carbon nanotubes and silicon nanowires. *Nature*, 1999, 399(6731): 48-51.
- [13] Tans S J, Devoret M H, Dai H J, Thess A, Smalley R E. Geerligs quantum wires. *Nature*, 1997, 386(6624): 474-477.
- [14] Wilodoer J W G, Venema L C, Rinzler A G, Smalley R E, Dekker C. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature*, 1998, 391(6662): 62-64

## ASSEMBLED SORTER SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES STAND-ON GOLD FILM SURFACE

Xue Zengquan   Liu Weimin   Hou Shimin   Shi Zujin\*

Gu Zhennan\*   Liu Hongwen   Zhang Zhaoxiang

(*Department of Electronics, Peking University, Beijing 100871*)

*\*(College of Chemistry and Molecular Engineer, Peking University, Beijing 100871)*

**Abstract** The single-walled carbon nanotubes(SWCNTs) are synthesized and purified. A water colloid of SWCNTs is prepared and used to assemble SWCNTs on a gold film surface. Its STM image shows sorter SWCNTs standing-on gold film surface. The crystal grain image of gold thin film and an atomic structure of highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) are observed using a scanning tunneling microscope (STM) with the SWCNT tip made from the water colloid mentioned above. The SWCNTs standing-on gold film surface is very important for measuring electronic properties of carbon nanotubes, fabricating field emission cathode, structuring nanoelectronic devices, and making tips of a scanning probe microscope (SPM).

**Key words** Carbon nanotubes, Tips of the STM, Assemble technique, Atomic image

- 薛增泉: 男, 1937 年生, 教授, 博士生导师, 研究方向: 薄膜物理, 纳米电子学.  
刘惟敏: 女, 1939 年生, 教授, 博士生导师, 研究方向: 电子发射与电子能谱, 纳米电子学.  
侯士敏: 男 1970 年生, 博士, 讲师, 研究方向: 超高密度存储, 扫描探针显微学.  
施祖进: 男 1964 年生, 博士, 副教授, 研究方向: 固体化学与富勒烯.  
顾镇南: 男 1936 年生, 教授, 博士生导师, 研究方向: 固体化学与富勒烯.  
刘虹雯: 女 1972 年生, 博士生, 研究方向: 纳米电子学.  
张兆祥: 男 1937 年生, 教授, 研究方向: 场发射, 纳米电子学.