

用原子力显微镜操纵碳纳米管的研究*

刘赛锦 申自勇 侯士敏 顾镇南¹ 薛增泉

(北京大学电子学系; ¹北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘要 使用原子力显微镜, 在接触模式下实现了对单壁碳纳米管束的各种可控操纵, 包括弯折、切割和劈裂等。发现操纵结果与针尖作用力以及碳纳米管束在基底表面的受力状况有关。当碳纳米管在一定程度上被固定在表面上时, 能够可控地完成各种操纵; 当针尖作用力足够大时, 碳管束能够被针尖劈裂。这种操纵技术将有助于碳纳米管特性的测试和纳米电子器件的构筑。

关键词: 纳米操纵, 原子力显微镜, 碳纳米管

中图分类号: O4, O64

碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)是一种具有良好的力学和电学特性的纳米材料。由于其独特的六边形网状结构, 它具有很高的强度和很好的韧性^[1]。另一方面, 碳纳米管的电学性质随其结构的变化而变化, 根据其直径和螺旋度的不同, 它可以呈半导体性或金属性; 在特定条件下, 电子在碳纳米管中可实现弹道输运^[2]。由于碳纳米管具备优良的特性, 成为纳米尺度下广泛使用的组装材料。目前人们已经成功地使用碳纳米管组装出了纳米镊子、纳米轴承和各种纳米电路^[3-5]。对碳纳米管的研究表明, 碳纳米管作为一种纳米材料具有广阔的应用前景。

纳米器件特别是纳米电子器件的研究, 是目前纳米技术研究领域中最热门的课题之一。基于扫描探针显微镜(SPM)的纳米操纵技术是制备纳米结构、构筑纳米器件的一种重要技术, 也是构造原型纳米电子器件结构的主要方法。利用原子力显微镜(AFM)的针尖推动长直的碳纳米管^[6], 使之产生一个类“S”形结构, 测量表明在这个“S”形结构中产生了单电子库仑效应。更复杂的纳米电子器件结构的制备, 需要利用纳米操纵技术, 实现纳米线或纳米点等结构单元的可控操纵, 使其移动到合适的位置或实现与其它结构的连接^[5]。因此, 纳米操纵技术对构造纳米器件结构至关重要, 研究纳米操纵技术和方法, 实现对单个纳米结构的可控操纵, 对

制备和研究新型量子功能原型器件具有重要意义。

我们以碳纳米管为操纵对象, 利用工作在接触模式(contact mode)下的 AFM, 实现了对碳纳米管束(carbon nanotube bundles)的推动、切割和劈裂等多种操纵。

1 实验方法

实验是在俄罗斯 NT-MDT Solver P47 型 SPM 上进行的。实验中 AFM 工作在 contact mode, 所用针尖为商用 Si 针尖, 曲率半径约为 10 nm。

实验所用的单壁碳纳米管(single-wall carbon nanotubes, SWCNTs)是用直流弧光放电法制备的^[7], 高分辨透射电镜(HRTEM)和 Raman 散射结果显示, 制备的 SWCNTs 聚集成束, SWCNTs 平均直径约为 1.3 nm, 以(10, 10)型碳管为主。取数滴提纯后超声溶解在异丙醇((CH₃)₂CHOH)溶液中的碳纳米管样品, 滴在高定向石墨(HOPG)表面, 静置至样品充分干燥后, 进行 AFM 观测和操纵。

实验中, 先用 AFM 观察到稳定的碳管形貌像。在形貌像的基础上选择好合适的区域以进行纳米操纵, 操纵时把反馈减小到零或者直接关闭, 通过调节 Set point 值或单步减小针尖与样品间距离的方法而增大针尖的压力, 然后按预先确定的操纵方向进行扫描。操纵结束后, 把反馈和针尖压力恢复到原来的水平, 重新扫描, 观察操纵后碳管的形貌像。

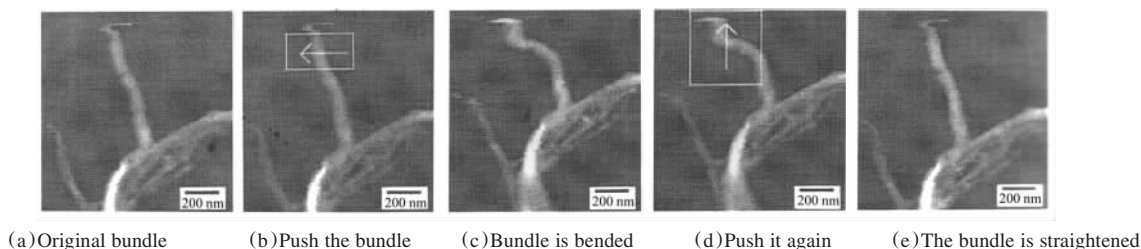


图 1 碳管束的弯折与恢复

Fig. 1 Bending and straightening of the SWCNT bundle

2 实验结果与讨论

我们实现对 HOPG 基底上的单壁碳纳米管束的操纵, 主要有以下三种操纵类型.

2.1 弯折与恢复

AFM 工作在接触模式下成像时, 由于针尖与样品表面直接接触, 与表面之间的作用力比较大. 因此, 能否对碳管稳定成像以及实现可控操纵, 取决于针尖与碳管的作用力以及碳管与基底之间作用力的大小. 如果碳管与基底表面之间的作用力很小, 而其本身的尺寸也比较小, 那么在观察形貌像的时候, 碳管就可能会在针尖的作用下移动, 甚至被吸附到针尖上, 无法稳定成像和进行可控的操纵. 所以理想的操纵条件是碳管在一定程度上被固定.

弯折与恢复操纵中, 选择的操纵对象是一根一端固定的碳管束, 如图 1(a) 所示, 其长度约 900 nm, 高度约 70 nm, 碳管束左上端自由, 右下端延伸至一束较粗的碳管束中, 较粗的碳管束与基底的作用力很强, 起到固定作用. 在获得稳定图像后, 使用前面描述的方法, 增大针尖的压力, 把反馈减小到零, 选择一定的区域进行操纵. 我们选择的是一个 $400 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$ 的长方形区域, 如图 1(b) 中方框所示, 连续扫描了 64 条线, 图 1(b) 中方框上的箭

头表示的是扫描方向, 扫描速度为 $2468 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$. 操纵结束后, 恢复成像条件对操纵区域进行重新成像, 如图 1 中的 (c) 所示. 从图中可以看到, 被操纵的碳管束沿操纵方向发生明显的弯折. 对弯折的碳管束, 用同样的操纵方法尝试将其恢复为准直的状态, 这次选择的操作区域是一个 $450 \text{ nm} \times 450 \text{ nm}$ 的正方形, 如图 1(d) 所示, 连续扫描了 256 条线, 每条线的扫描方向由下至上, 扫描速度为 $8875 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$. 操纵后重新观察碳管束的形貌像, 如图 1(e) 所示, 碳管束在操纵作用后基本恢复到与图 1(a) 相同的初始准直状态.

这组实验结果表明, 用 contact AFM 能够可控地使碳纳米管发生形变. 碳纳米管的形变将显著改变其电学特性^[8], 因此用这种方法, 可以实现对碳纳米管电学特性的操纵.

2.2 切割

操纵的对象是一根较长的碳管束, 如图 2(a) 所示, 其长度超过 $5 \mu\text{m}$, 高度在 25 nm 左右. 在碳管束的周围有一些较大的颗粒, 这些颗粒限制了碳管束的移动范围, 从而为切割碳管束创造了有利条件.

在碳管束的切割操纵中, 使用了很快的针尖扫描速度, $10433 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$, 操纵时的扫描范围是一个 $500 \text{ nm} \times 1100 \text{ nm}$ 的竖直的长方形, 共扫描了

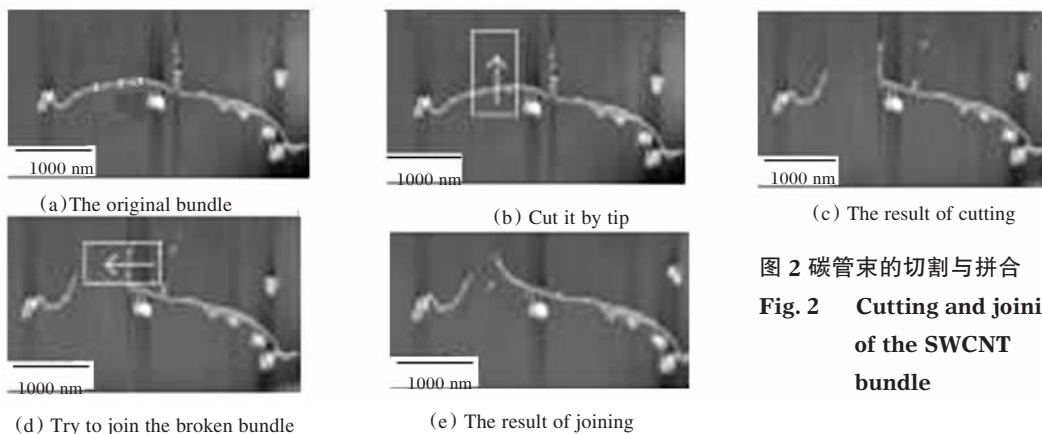


图 2 碳管束的切割与拼合

Fig. 2 Cutting and joining of the SWCNT bundle

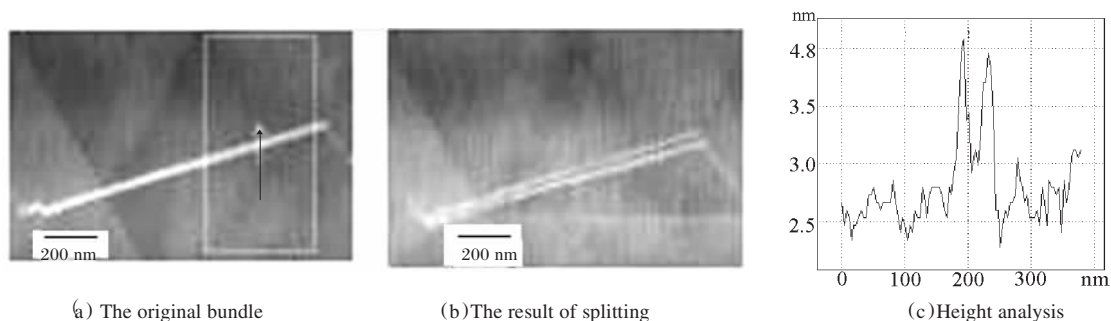


图3 碳管束的劈裂

Fig. 3 Splitting of the SWNT bundle

128 条线, 每条线的扫描方向都是从下至上, 如图 2(b)所示, 切割的结果如图 2(c)所示. 从图中可以看到, 由于碳纳米管束的两端被较大的粒子固定住了, 所以在针尖的大力推动下, 碳管束的移动受到限制, 从而使碳管束发生断裂. 断裂后形成的新端点不受颗粒的限制, 呈自由状态, 所以在接下来的扫描过程中被针尖继续推移, 最后变得几乎和针尖移动方向(即 Y 轴方向)平行, 这一点在图 2(c)中清晰可见. 切割操纵后, 我们又试图把切断后的碳管束再搭上, 进行了图 2(d)所示的操纵. 切断后的碳管束虽然没有搭上, 但断点间的距离确实减小了不少, 结果如图 2 中的(e)所示. 这组操纵结果表明, 当碳管束在基底表面的移动受到制约时, 用 AFM 针尖扫描时的侧向力可以实现碳管束的切割, 切割后的碳管束位置一般会移动, 用同样的方法, 可以重新定位移动后的碳管束.

2.3 碳管束的劈裂

劈裂实验中, 操纵的对象是一根长为 $1.3 \mu\text{m}$, 高为 3 nm 的碳管束, 如图 3(a)所示. 实验中发现, 这根碳管束和 HOPG 表面的作用力非常大, 用前面描述的操纵方法不能将其推动. 为了增加针尖对表面的作用力, 我们采用了关掉反馈, 单步推进针尖的方法, 并实时监控针尖 Deflection 信号, 控制针尖与表面的作用力. 由于单步推进可以使针尖移动较大的距离, 所以这种方法与调节 Set point 的方法相比, 可以使针尖对表面施加更强的作用力.

使用这种方法, 我们对图 3(a)中方框所示的区域进行了操纵. 操纵区域为 $400 \text{ nm} \times 800 \text{ nm}$, 针尖的扫描方向是由下向上, 一共扫描了 128 条线. 操纵结束后, 单步控制针尖后退, 直到 Deflection 信号恢复正常成像值, 然后扫描成像. 图 3(b)是操纵后的结果, 可以清晰地看到, 操纵后碳管束被劈裂成了

几乎平行的两根. 通过不同角度的扫描成像, 排除了由于针尖效应产生假象的可能. 对操纵前后碳管束高度的分析(见图 3(c))表明, 原碳管束的高度在 3 nm 左右, 劈裂后的碳管高度为 1.4 nm 左右, 与 HRTEM 得到的 SWCNTs 直径相符.

这组操纵结果表明, 当 AFM 针尖施加的作用力较大时, 可以使碳管束劈裂, 实现碳纳米管与管束的分离.

3 结论

用接触模式下的原子力显微镜, 实现了对 HOPG 基底上的单壁碳纳米管束的可控操纵. 通过改变针尖的作用力和扫描速度, 可以成功地对不同的碳管束进行弯折、移动、剪切和劈裂等操纵. 操纵结果表明, 原子力显微镜为制备纳米结构和构造纳米原型器件提供了有力的手段. 用原子力显微镜对碳纳米管束进行操纵, 其结果受碳管束在基底表面的受力状况的影响, 具体的操纵参数, 需要考虑碳管束与基底的相互作用以及与其周围其它结构的相互作用. 使用接触式 AFM 操纵方法的优点在于, 针尖对表面的作用力可以很大, 能够对尺寸较大的碳纳米管束进行操纵, 而当碳管束在一定程度上被固定时, 操纵起来更加容易控制.

References

- Iijima, S.; Brabec, C.; Maiti, A.; Bernholc, J. *J. Chem. Phys.*, **1996**, *104*: 2089
- Geyler, V. A.; Margulis, V. A. *Physica E*, **1999**, *4*: 128
- Postma, H. W. C.; Teepen, T.; Yao, Z.; Grifoni, M.; Dekker, C. *Science*, **2001**, *293*: 76
- Kim, P.; Lieber, C. M. *Science*, **1999**, *286*: 2148
- Lefebvre, J.; Lynch, J. F.; Llaguno, M.; Radosavljevic, M.; Johnson, A. T. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, *75*: 3014

- 6 Huang, Y.; Duan, X. F.; Cui, Y.; Lauhon, L. J.; Kim, K. H.; Lieber, C. M. *Science*, **2001**, **294**: 1313
- 7 Shi, Z. J.; Lian, Y. F.; Zhou, X. H.; Gu, Z. N.; Zhang, Y. G.; Iijima, S.; Zhou, L. X.; Yue, K. T.; Zhang, S. L. *Carbon*, **1999**, **37**: 1449
- 8 Nardelli, M. B.; Fattbert, J. L.; Orlikowski, D.; Roland, C.; Zhao, Q.; Bernholc, J. *Carbon*, **2000**, **38**: 1703

Study on the Manipulation of Carbon Nanotubes with Atomic Force Microscopy*

Liu Sai-Jin Shen Zi-Yong Hou Shi-Min Gu Zhen-Nan¹ Xue Zeng-Quan

(¹ Department of Electronics; ¹ College of Chemistry & Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract The technique of nanometer scale manipulation is very important in constructing nano-structures and nano-devices. By using atomic force microscope in contact mode, we have accomplished many kinds of controllable manipulations on single wall carbon nanotubes, including bending, cutting and splitting of nanotube bundles, etc. The results of the manipulation depend on the interaction between tip and nanotubes as well as between substrate and nanotubes. When nanotubes are fixed to some extent on the substrate surface, it will be easier to accomplish manipulations; when the force from the tip is stronger, bundles of nanotube can be splitted.

Keywords: Nanometer scale manipulation, AFM, Carbon nanotubes

Received: June 3, 2002; Revised: September 10, 2002. Correspondent: Shen Zi-Yong (E-mail: szy@ele.pku.edu.cn). * The Project Supported by NSFC(69902002, 50202001), DPFMEC(990001222) and MOST(2001CB610503)

福州大学招聘启事

福州大学光催化研究所是我国从事光催化基础和应用技术研究的一个专门化研究机构,有充足的科研经费和良好的实验条件及设备,有 10 名研究人员和 20 余名博士和硕士生,承担着国家计委光催化重大科技攻关项目和多项国家自然科学基金和省部级重点、重大科研项目及横向研究课题,取得了一批重要科研成果并实现了产业化。应发展需要,该所拟面向国内外诚聘特聘教授 1 人、博士后研究人员 2 人和博士生 2~3 人,主要开展光催化基础和应用研究及相关产品的开发工作,欢迎从事光催化和催化研究的人员来所工作。基本要求和待遇:

①)特聘教授,年龄 40 岁以下,具有长期从事催化、特别是光催化研究经历并有突出成绩,聘任期 3~5 年,年薪 10 万。

②)博士后,年龄 35 岁以下,光催化或催化专业博士研究生毕业,工作期限两年,年津贴 3~5 万。

③)博士生,凡催化、光催化、半导体物理、无机材料等专业毕业的硕士研究生均可报考,研究所将提供优厚的生活补贴。

同时,也欢迎国内访问学者来所开展合作研究。

欢迎来函或来电话联系与垂询。联系人:付贤智(教授,研究所所长,福州大学副校长)

地址:福建省福州市 212 信箱,邮编:350002

电话:0591-3738608,0591-3731234-8501; 传真:0591-3738608,0591-3773729。 电子信箱:xzfu@fzu.edu.cn