

直立在金膜表面的单壁碳纳米管的研究^{*}

薛增泉 刘惟敏 侯士敏 吴全德

(北京大学电子学系 北京 100871)

施祖进 顾镇南

(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

摘要 用水溶胶体将单壁碳纳米管(SWCNTs)组装在晶态金膜表面,用扫描隧道显微镜(STM)研究了表面单壁碳纳米管直立于金膜表面,单根碳管的长度约在10—15nm之间。

关键词 单壁碳纳米管(SWCNTs),扫描隧道显微镜(STM)

SINGLE WALL CARBON NANOTUBES STANDING ON GOLD FILM SURFACES

XUE Zeng-Quan LIU Wei-Min HOU Shi-Min WU Quan-De

(Department of Electronics, Peking University, Beijing 100871)

SHI Zu-Jin GU Zhen-Nan

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract A water colloid of single wall carbon nanotubes(SWCNTs) is prepared and used to assemble SWCNTs on a gold film surface. The results obtained with a scanning tunneling microscope indicate that SWCNTs all stand on the gold surface, their length being between 10 and 15nm.

Key words single wall carbon nanotubes(SWCNTs), scanning tunneling microscope(STM)

碳纳米管是只有碳原子组成的圆柱状分子,基本上可以认为是由石墨层卷成的圆柱体。碳纳米管一般可分为单壁碳纳米管(SWCNTs)和多壁碳纳米管(MWCNTs)。多壁碳纳米管是由多层碳原子套构而成的同轴空心管,相邻的圆柱面间距约为0.34nm,与石墨的层间距相当。自Iijima在1991年发现碳纳米管以来^[1],碳纳米管以其独特的结构特性和电子特性为人们所重视。碳纳米管密度小且具有很大的弹性模量,预计可制备出有史以来强度最大的纤维。碳纳米管的化学稳定性高、纵横比大、曲率半径小,可用作扫描探针显微镜(SPM)针尖和场发射电源。碳纳米管的电学特性尤为独特,单壁碳纳米管以其简单完整的结构成为理论计算和实验研究的重点。单壁碳纳米管的导电特性依赖于管的直径和碳六角晶格沿管轴的螺旋度,螺旋度的轻微变化就会导致碳管从金属变为宽禁带半导体;而且单壁碳纳米管还表现出独特的量子线特性,使其可能应用于纳米电子器件之中。

目前,对单壁碳纳米管电学特性的研究主要集

中于碳管的电子输运特性和场发射特性,重点是对分立的单根单壁碳纳米管的研究。以往利用扫描隧道显微镜(STM)研究的单壁碳纳米管平躺于基底上,得到的是碳管的局域电学特性,而且所得结果受基底和周围环境的影响大。利用单壁碳纳米管膜研究其场发射特性得到的是多根碳管的平均效果,而且碳管的取向未知,这使得测量结果与理论计算相差甚远,很难正确完整地阐明碳管的电学性质。这样,如何制备出分立的定向的单壁碳纳米管并精确测量单根碳管的电学特性,成为人们追求的目标。在分立定向碳管的制备方面,国内外学者做了大量的工作,其中清华大学范守善教授和中国科学院物理研究所解思深研究员都取得了重要进展^[2,3],特别是解思深研究员的研究组,利用有机气体热解法在表面均匀分布着纳米Fe/SiO₂颗粒的介孔SiO₂基底上,制备出了长度达2mm的超长定向多壁碳纳米

^{*} 国家自然科学基金资助项目

1999-08-11收到

管阵列. 我们则对定向单壁碳纳米管的制备和电学性质测量进行了研究.

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, 填充粉末状石墨和 YNi_2 (mol 比为 1:1), 作为阳极. 阴极是直径为 10mm 的石墨棒, 一端磨尖并指向阳极, 以便尽量减少在阴极上的沉积. 在制备系统中, 氩气的压强为 $1 \times 10^4 - 7 \times 10^4 \text{ Pa}$, 放电电流为 40—100A. 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. 弧光放电完成以后, 在样品室的内壁上收集产生物. 用 1:1 的 CS_2 和盐酸萃取, 然后在 100 $^\circ\text{C}$ 烘干, 以便除去大量的富勒稀和催化剂. 再过滤去掉多壁碳纳米管. 将这种样品经氧化切割处理, 得到纯度达 90% 的短的单壁碳纳米管. 最后制成水溶胶体, 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. 在 $\sim 10^{-4} \text{ Pa}$ 真空中, 将新解理的云母加热至 400 $^\circ\text{C}$, 用较长时间去除水和吸附气体, 然后在保持基底温为 300 $^\circ\text{C}$ 时沉积纯度为 99.99% 的 Au, 沉积速率为 1nm/s, Au 膜厚度为 500nm, 得到原子级平整的 Au 薄膜. 当 Au 薄膜从真空中取出后, 立即将上述短单壁碳纳米管组装到金膜表面. 图 1 给出了组装在晶态金膜表面的单壁碳纳米管的扫描隧道显微镜 (STM) 形貌像. 由图 1 可以看出: (1) 碳纳米管直立于金膜表面, 从而形成高密度、分立的定向碳纳米管阵列; (2) 碳纳米管的直径 $< 2 \text{ nm}$, 表明碳管为单壁碳纳米管. 碳纳米管的高度在 10—15nm 之间.

将单壁碳纳米管竖直组装在晶态金属膜表面这一技术有着重要的应用价值:

(1) 可以精确测量单壁碳纳米管的电学特性. 单壁碳纳米管直立于金膜表面既减小了环境对测量的影响, 又使得测量是对整个碳管而言的, 更易于对测量结果进行理论分析.

(2) 此技术使利用单壁碳纳米管作 SPM 针尖更为方便.

(3) 单壁碳纳米管可作为电子显微镜的相干电子源. 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. 其发射电子束流是相干的, 有可能制造极高分辨的、全息的全用于电子显微镜的高亮度电子源.

(4) 单壁碳纳米管可作为高效场发射电子源. 单壁碳纳米管在晶态金薄膜表面可以很容易地组装成阵列. 当提高 SWCNTs 的水溶胶体密度时, 用相似

技术可以组装 SWCNTs 阵列. 我们测得每个单管可输运大于 50 nA 的电流, 每平方米可组装 10^{13} 个单壁碳纳米管, 提供电流密度达 10^6 A/cm^2 . 按我们在场发射实验中的测量, 每根 SWCNT 是微安级, 从电子的无电阻输运推导出电流密度为 10^9 A/cm^2 , 所以组装 SWCNTs 阵列作为场电子源的潜在能力是极惊人的.

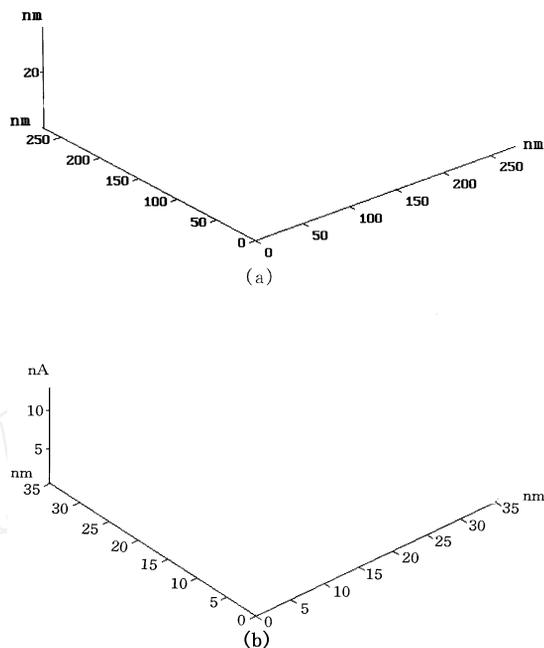


图 1 组装在 Au 膜表面上的单壁碳纳米管 STM 形貌像
(a) 三维像; (b) 截面分析

(5) 单壁碳纳米管可作为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. 如果采用单壁碳纳米管阵列制作显示屏, 由于单壁碳纳米管的直径小于 2nm, 它的可能分辨率也是惊人的, 是目前已知的其他技术不可能达到的.

(6) 单壁碳纳米管可用于制作纳米电子器件. 纳米电子器件将是微电子器件的下一代电子器件, 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.

参 考 文 献

- [1] Iijima S. Nature, 1991, 354: 56—58
- [2] Fan S S *et al.* Science, 1999, 283: 512—514
- [3] Pan Z W, Xie S S. Nature, 1998, 394: 631—632