

躺在石墨表面上的碳纳米管*

刘虹雯 薛增泉 刘惟敏 施祖进¹ 吴锦雷

(北京大学电子学系, 北京 100871)
(1 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘要: 用扫描隧道显微镜(STM)测试分析了高定向石墨(HOPG)表面的碳纳米管。在大气中室温下获得了碳纳米管原子结构, 测量了碳管的 $I-V$ 特性。结果表明, STM 观察到的一般情况下的碳管容易呈簇集状态, 与透射电镜(TEM)观察到的碳纳米管一致; 在稀释和超声之后, STM 观察到大量的单根碳管。作者认为产生这种差别的原因, 和碳管的疏水亲近效应强弱有关。

关键词: 碳纳米管; 石墨; $I-V$ 特性

PACC: 7280R; 7320D

中图分类号: TN 304. 1⁺ 8 文献标识码: A 文章编号: 0253-4177(2000) 04-0354-05

Carbon Nanotubes on Highly Orientated Pyrolytic Graphite^{*}

LIU Hong-wen, XUE Zeng-quan, LIU Wei-min, SHI Zu-jin¹ and WU Jin-lei

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

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

Received 25 June 1999, revised manuscript received 12 October 1999

Abstract: Carbon nanotubes on highly orientated pyrolytic graphite (HOPG) were studied with a scanning tunneling microscope (STM) operated at room temperature in ambient conditions. The atomic structure, $I-V$ properties and the surface profiles of aggregation are carried out. The surface profiles correspond with the images through transmission electron microscopy (TEM). Aggregating nanotubes are immersed in ethanol and ultrasonically agitated to separate the individual tubes because of the weaker hydrophobic proximity effect between the nanotubes.

Key words: carbon nanotubes; graphite; $I-V$ characteristic

PACC: 7280R; 7320D

* 国家自然科学基金资助项目(批准号 69890221)[Project Supported by National Natural Science Foundation of China Under Grant No. 69890221].

刘虹雯 女, 1972 年出生, 博士生, 研究方向: 纳米电子学。

吴锦雷 男, 1943 年出生, 教授, 博士生导师, 研究方向: 纳米电子学及光电薄膜材料。

1999-06-25 收到, 1999-10-12 定稿

Article ID: 0253-4177(2000)04-0354-05

1 引言

自从 Iijima 利用电弧蒸积法第一次发现碳纳米管^[1]后, 碳纳米管的研究得到飞速的进展, 它的神奇特性引起广泛关注。理论^[2]和实验^[3]证明, 碳纳米管具有很好的韧性和很好的轴向强度, 与传统的碳纤维比较, 在超硬材料方面具有更广阔的应用前景。作为自然一维量子线的碳纳米管, 与传统的半导体工艺相比, 有潜力成为更高密度器件^[4]; 几百 nm 长的半导体碳管可用来制作场效应晶体管^[5]; 包含量子点的结构可作为单电子器件^[6]。

要想获得样品的原子结构和电特性, 要求比较苛刻的测试条件。在低温时原子几乎固定在晶格上, 而超高真空又可以使样品在数天内保持原子清洁, 因此以往用扫描隧道显微镜(STM)对碳纳米管的研究一般是在真空低温条件下^[7-9]。Venema 等人与 Wildoer 等人分别在 4.2K 和 77K、超高真空的条件下测试了 Au(111) 表面的单壁碳纳米管(SWNTs) 的原子结构, 并讨论了它们的电特性(金属性或半导体性)与 SWNTs 的直径和螺旋度的关系。在大气中样品表面迅速受到水蒸气和其他杂质的污染, 又由于在室温下原子在晶格附近振动强烈, 热噪声增大, 增大了测试难度。但一方面由于测试成本低, 另一方面人们的理想是能在大气室温下制备出更高密度器件和单电子器件, 所以在大气室温下的测试就很重要。Hassanien 等人在大气室温下首次对 SWNTs 作了研究^[10]。本文利用 STM 研究了在大气室温下高定向石墨(HOPG) 表面的碳纳米管, 获得表面形态、I-V 特性, 观察了原子结构。此外, 也用透射电镜(TEM) 分析了碳纳米管的结构及形态, 并将结果进行了对比。

2 实验

碳纳米管利用电弧法^[11]和酸处理过滤获得, 制成水溶胶体。经 Raman 谱^[11]测试, 水溶胶中除了碳管外, 还存在少量的无定形碳和催化剂 Y-Ni。

1# 样品: 用于 STM 测试。在清洁的 HOPG 表面先滴一滴无水乙醇, 再滴一小滴碳管水溶胶溶液, 使碳管充分延展, 分布稀疏而均匀。放置在烘箱内保持在 50℃ 烘干 20min。

2# 样品: 用于 TEM 测试。支撑膜为方华膜, 在膜表面先滴一滴无水乙醇, 再滴一小滴碳管水溶胶, 自然挥发。

3# 样品: 用于 STM 测试。取一滴和 1# 样品同样的水溶胶, 以 10 倍体积的无水乙醇稀释后, 超声 10min, 在清洁的 HOPG 表面滴一滴溶液, 放置在烘箱内保持在 50℃ 烘干 20min。

STM 型号为 MDT P47-SPM, 在大气常温下工作, 探针为经 NaOH 腐蚀的钨针尖。透射电镜型号为 JEM-200CX。

3 结果与分析

3.1 1# 样品的 STM 测试

1# 样品在烘干后, 为防止久置大气中所引起的表面污染, 立即作 STM 测试。扫描结果表明, 大多数碳管簇集在一起, 见图 1。

图 1(a) 在隧穿电流 $I_t = 0.293\text{nA}$, 偏置电压 $V_B = -0.080\text{V}$ 时, 得到在 1400nm 范围内稳定的扫描图像。观察到两组碳管 A 和 B, A 组长约 400nm, B 组长于 830nm, 每组碳管簇集都保持着各自的方向性。由于样品溶液中含有其他杂质(催化剂颗粒或无定形碳碎片等)或缠搅成团的碳管, 在扫描图像中有时反映为大的颗粒或局部的乱堆。这种情况可以和 2# 样品所作的 TEM 图像对应起来。

图 1(b) 为同样扫描条件下选 A 组碳管的放大图像, 碳管的直径在 4—10nm, 这几十条碳管间隙存在着微小差异。

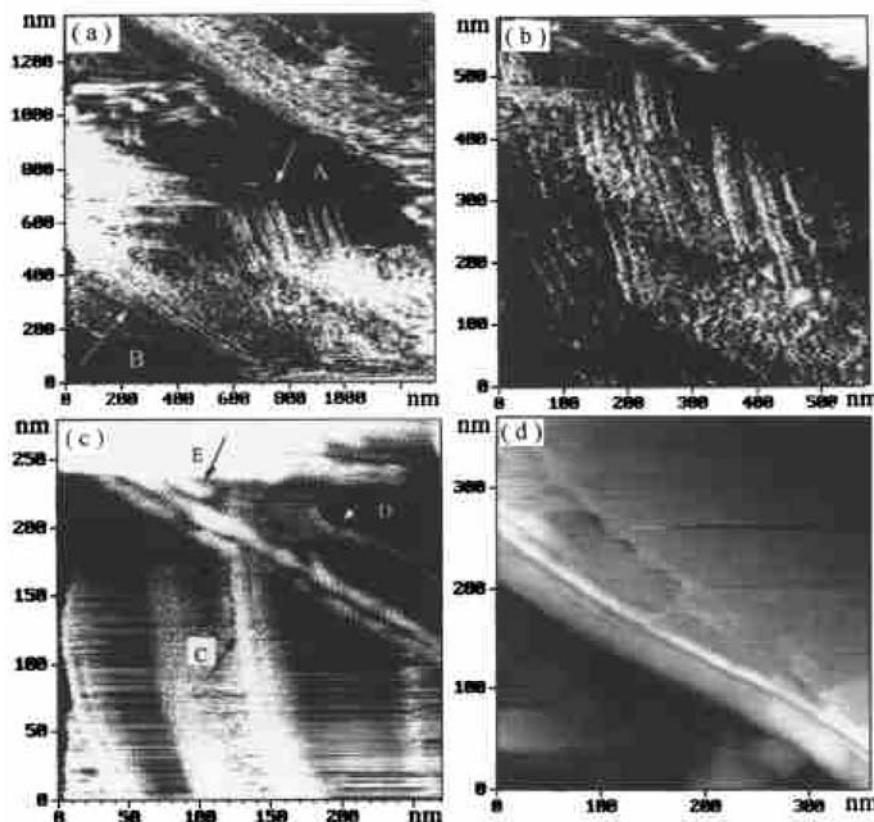


图 1 大气室温下 STM 测试 HOPG 表面的碳纳米管样品未经稀释超声处理, 呈簇集状态
 (a) A 和 B 两组碳管, (b) 放大的 A 组碳管, (c) 弯折的、游离的和相对短的碳管, (d) 搭在杂质上的碳管
 FIG. 1 Carbon Nanotubes on HOPG Surface at Air and RT
 (a) Two Sets (A and B) of Carbon Nanotube, (b) Magnetified A Set Carbon Nanotubes,
 (c) Bended, Dissociated and Shorter Carbon Nanotubes,
 (d) Carbon Nanotubes Putting on Doping

图 1(c) 为一簇碳管, 在图中央处分叉, 一条碳管 C 向下折开, 与其他碳管分离。在这簇碳管附近有一条弯曲的游离碳管 D, 直径约 4nm。簇集中的碳管 E 较它的同伴们短, 其另一端压在杂质下(实验条件: $I_p=1.653\text{nA}$, $V_B=-0.222\text{V}$)。

图 1(d) 为两条相伴的碳管, 直径分别为 32nm、10nm。它们搭在 HOPG 表面上的杂质上(实验条件: $I_p=1.653\text{nA}$, $V_B=-0.222\text{V}$)。

3.2 2[#] 样品的 TEM 测试

以同样组分的水溶胶溶液制备的 2[#] 样品, 在 TEM 下观察(见图 2), 可见到以下几种物质形态, 簇集的碳管、游离的单根碳管、中心呈暗色的催化剂纳米颗粒, 以及无定形碳膜的碎片, 碳管的直径在 10—30nm。由于方华膜与碳管属同一种元素构成, 造成背景与样品的反差降低, 对于管壁较厚的多壁碳纳米管, 由于管壁和管内的透射率的差别较大, 比薄壁碳管更易观测到。

分别对催化剂颗粒和碳管束作衍射分析, 管束的衍射花样为清晰的亮点, 构成规则的六边形结构, 见图 2 内的左上图。嵌带的几条多晶圆环与催化剂颗粒的多晶圆环完全对应, 表明碳管束成单晶结构。

3.3 3# 样品的 STM 测试

由于碳管为一维长分子, 长达几百 nm 甚至 μm , 所以当它溶于水后, 会发生簇集现象, 使碳管成束排列或缠搅成团。在稀释和超声后, 疏水亲近效应减弱, 单根碳管增多。

经以上处理后的 3# 样品, 在 STM 下观测到长 200nm 以上, 直径为 4nm 的一维碳管, 如图 3 中亮线, 搭在 HOPG 表面的一维沟槽(图左暗色)上, 沟槽宽约 20nm, 图中显示碳管与沟槽相交处(实验条件: $I_p=0.111\text{nA}$, $V_B=0.037\text{V}$)。

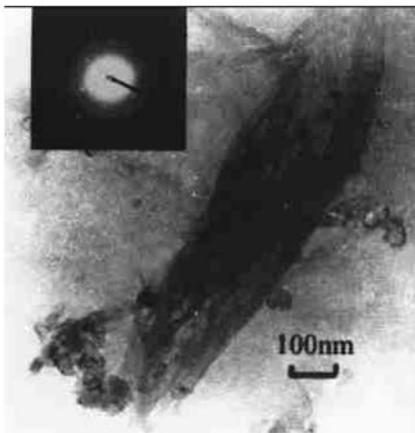


图 2 TEM 下的碳纳米管簇,
左上图为碳管的衍射相

FIG. 2 TEM of Carbon Nanotube Cluster

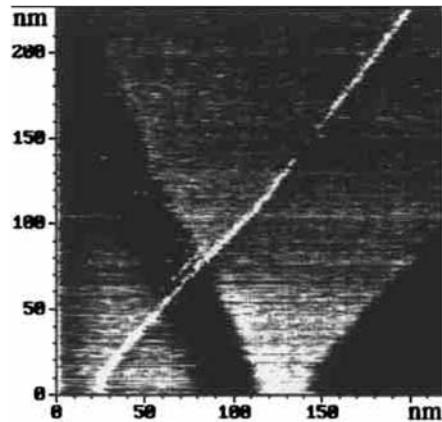


图 3 一根碳纳米管搭在一维沟槽上,
大气室温下 STM 测试, 样品经稀释超声处理

FIG. 3 One Carbon Nanotube is Put Up
One Demensional Channel

将针尖正对该碳管, 以 W 针尖和 HOPG 基底作为电极, 重复测 $I-V$ 曲线。由于针尖与正下方的碳管之间的隧穿电流最大, 而侧向的碳管其隧穿电流随着与针尖的距离增大呈指数衰减, 因此得到的 $I-V$ 曲线可看作是该碳管的纵向 $I-V$ 曲线, 结果表明纵向电特性为半导体特性, 见图 4。

为了避免多次扫描同一碳管对其结构产生的破坏, 我们选定碳管上的一段, 仅扫描两次便将区域缩小到 12nm, 获得了碳管的原子结构, 见图 5, 其中插图为模拟的六边形结构。经测量, 每个六边形宽 0.30nm。

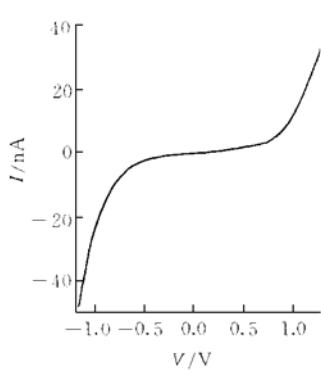


图 4 碳纳米管的 $I-V$ 特性曲线

FIG. 4 $I-V$ Characteristic of Carbon Nanotubes

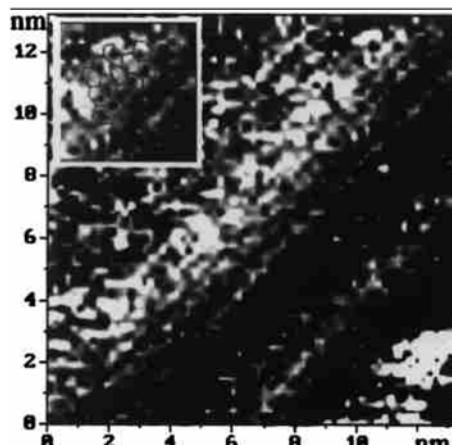


图 5 大气室温下, 直径 4nm 碳管的原子结构

FIG. 5 Atomic Structure of $\phi 4\text{nm}$ Carbon Nanotubes at Air and RT

4 结论

为了避免热噪声和样品表面污染,以往用 STM 测试碳纳米管的研究,通常在真空低温条件下进行,在大气室温下很少。本实验在大气室温下用 STM 测试分析了 HOPG 表面的碳纳米管,获得了碳管的原子结构,并测量了碳管的 $I-V$ 曲线,表明碳管呈半导体特性。研究表明,一般情况下 STM 观察到的碳管容易呈簇集状态,这与透射电镜观察到的碳纳米管一致;在稀释和超声之后,STM 观察到大量的单根碳管。本文分析产生这种差别的原因,是和碳管的疏水亲近效应强弱有关。

参 考 文 献

- [1] S. Iijima, Nature, 1991, **354**(6348): 56—58.
- [2] J. P. Lu, Phys. Rev. Lett., 1997, **79**(7): 1297—1300.
- [3] E. W. Wong, P. E. Sheehan *et al.*, Science, 1997, **277**(5334): 1971—1975.
- [4] G. Timp, Nanoscience and Technology (AIP Press, New York, in the press).
- [5] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren and C. Dekker, Nature, 1998, **393**(6680): 49—52.
- [6] M. H. Devoret, D. Esteve and C. Urbina, Nature, 1992, **360**(6404): 547—553.
- [7] T. W. Odom *et al.*, Nature, 1998, **391**(6662): 62—64.
- [8] L. C. Venema *et al.*, Science, 1999, **283**(5398): 52—55.
- [9] J. W. G. Wildoer *et al.*, Nature, 1998, **391**(6662): 59—62.
- [10] A. Hassanien *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1998, **73**(26): 3839—3841.
- [11] Zujin Shi *et al.*, Carbon, 1999, **37**(9): 1449—1452.