

文章编号 : 1003-8213 (2006) 03-0022-05

碳纳米管的微操纵

孙 志, 秦水介

(贵州大学 光电子技术及应用重点实验室, 贵阳 550025)

摘要: 利用原子力显微镜对碳纳米管进行微操纵研究。首先, 选择出适合系统使用的基底; 然后, 在基底上利用原子力显微镜接触模式, 成功地对碳纳米管束进行了推动、切割和弯曲等操纵; 最后, 讨论了影响微操纵的一些系统参数, 总结出该系统微操纵的适合参数为: 参考点 4.0 ~ 5.0, 扫描频率 20 Hz ~ 50 Hz。该研究为微/ 纳米机械装配技术的发展进行了有益的探索。

关键词: 原子力显微镜; 基底选择; 碳纳米管; 微/ 纳米操纵

中图分类号: O4 **文献标识码:** A

1 引言

原子力显微镜 (AFM) 是一种起源于扫描隧道显微镜 (STM) 的扫描探针显微镜 (SPM)。1982 年, Gerd Binnig 和 Heinrich Rohrer 共同研制成功了第一台扫描隧道显微镜 (STM)^[1]。STM 要求样品表面能够导电, 因此对于非导电物质而言, 它不能直接进行检测。为了克服 STM 的不足, 1986 年, Binnig 等人研制成功了第一台原子力显微镜 (AFM)^[2-4]。与 STM 不同, AFM 不受样品导电性能的限制, 因而其应用领域更为广阔。

1991 年, 饭岛 (Iijima) 首先在高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM) 下发现了一种针状的管形碳单质——碳纳米管 (CNTs)^[5]。研究表明, 碳纳米管在电学、磁学、力学、热学以及物理化学方面具有独特的性能, 因而在纳米电子学、纳米机械系统、电磁吸收、传感器、STM 探针、催化、探测生物细胞用电极及其他领域具有广泛的应用前景。

微/ 纳米操作与宏观尺度下的操作情况不同, 其主要特点如下^[6-8]:

(1) 操作对象肉眼不可见, 因此, 具有多种放大倍率及多自由度观察能力的显微镜成为必需。

(2) 操作对象质量轻, 结构脆弱, 易于损毁, 所

以, 须拥有灵敏度极高的力传感器。

(3) 操作对象形状复杂, 操作的不确定性因素较多, 易导致操作成功率低。

(4) 制约微操作过程的物理化学规律与宏观情况不同, 因此清晰理解其微观力学行为就显得至关重要。

(5) 微/ 纳米操作的行为呈多样化, 如沉积、掀起、抓获、弯折、移动、释放、扭曲、振动、拉伸及旋转等动作。

利用从上至下 (top-down) 的微/ 纳米制造技术, 如微/ 纳米操纵对碳纳米管进行人工组装, 是有效利用碳纳米管优异性能的重要前提。在本研究中, 首先通过实验选择出合适的基底; 然后, 利用原子力显微镜 (AFM), 在接触模式下实现了对多壁碳纳米管束的各种可控操纵。该研究为加工碳纳米管的微/ 纳米零件进行了有益的探索。

2 实验

2.1 实验仪器

本工作以原子力显微镜 (所用仪器是中国科学院本原纳米仪器有限公司的 CSPM-3100 型扫描探针显微镜, 该机集成了扫描隧道显微镜 (STM) 模式

收稿日期: 2006-04-16; 修订日期: 2006-05-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50375031); 教育部优秀青年教师资助计划 (2003 年); 春晖计划 (2003 年 591 号); 贵州省科学基金资助项目 (3014; 3005); 贵州省高层次人才特助经费资助项目

作者简介: 孙志 (1981 -), 男, 黑龙江佳木斯人, 硕士, 研究方向为基于扫描探针显微镜的微/ 纳米加工、操作; 秦水介 (1963 -), 女, 贵州贵阳人, 博士, 教授, 博士生导师, 贵州省省管专家, 主要从事以激光应用为主的研究工作, 研究经历包括激光加工、激光调阻、激光全息、高温超导以及微机电系统 (MEMS) 的研究等。

和原子力显微镜模式 (AFM) 于一体, 横向与纵向分辨率最高可达 0.26 nm 和 0.1 nm , 最大扫描范围为 $28 \mu\text{m} \times 28 \mu\text{m}$ 为主要实验工具, 在室温大气条件下, 对碳纳米管进行微操作。AFM 针尖采用的是 MikroMasch 公司的 NSC21/AIBS 型非导电 AFM 探针, 针尖悬臂梁的弹性系数为 $8.5 \text{ N/m} \sim 33.0 \text{ N/m}$, 典型值是 17.5 N/m , 针尖曲率半径小于 10 nm , 高 $20 \mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$, 锥角小于 30° 。

2.2 基底的选择

碳纳米管与基底之间的作用力对碳纳米管的操纵起着很重要的作用, 它决定了碳纳米管能否稳定成像及实现可控操纵, 正是由于它们之间的相互作用, 才使碳纳米管的形状得以稳定, 若其间的作用力很小, 则在观察形貌时碳纳米管就可能在针尖的作

用下移动或被吸附到针尖上, 无法稳定成像, 从而实现可控操纵, 但同时基底表面也不能太粗糙, 否则会造成碳纳米管定量分析 (宽度和高度) 的不可信度。

在一些相关的研究实验中, 曾选用高定向裂解石墨 (HOPG)^[9] 和云母作为实验基底。HOPG 和云母作为基底的主要优势在于: 纯度较高, 性质稳定, 能够排除杂质和氧化物的影响, 而且其易解理的层状结构可较容易地得到清洁平坦的实验表面。

但是, 在本实验系统中发现, HOPG 由于解理的不均匀, 造成在微米尺寸的范围内有石墨台阶, 容易湮没碳纳米管的信号。另外, 这两种基底都比较软, 在加工过程中, 特别是施加较大的作用力的时候, 容易把基底表面刮开 (如图 1 和图 2 所示), 产生一些 HOPG 和云母的碎屑, 干扰观测效果。

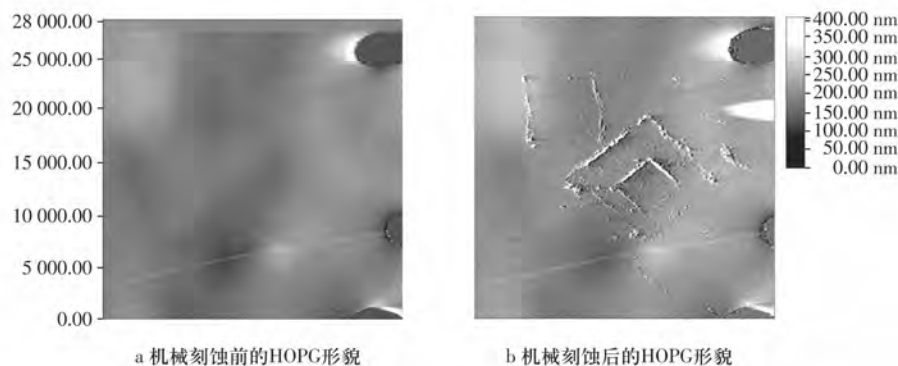


图 1 HOPG 表面的石墨台阶和在 HOPG 上面的机械刻蚀

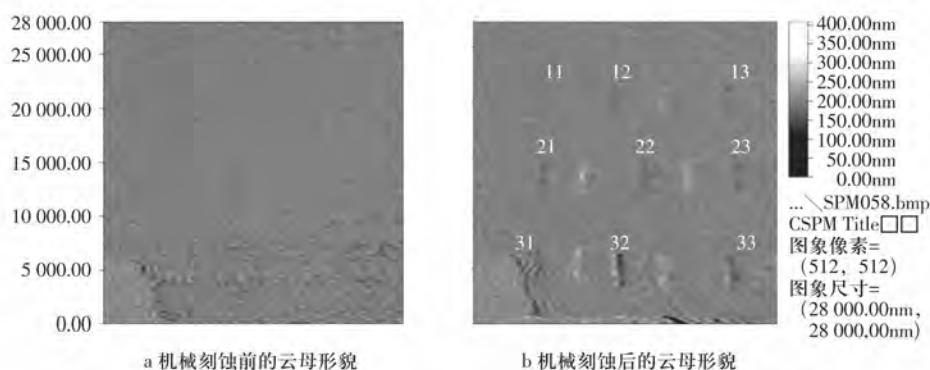


图 2 云母表面的机械刻蚀

图 1a 是机械刻蚀之前的 HOPG 表面, 可以看出底部有一条明显的石墨台阶, 图 1b 是在关闭反馈, 频率为 40 Hz 、参考点为 5.0 的条件下机械刻蚀产生的碎屑图象。

图 2a 是机械刻蚀之前的云母基底, 在其上选择 9 个部分进行了不同参数的机械刻蚀, 刻蚀过程中将

反馈设置为 0, 参考点、频率大小如表 1 所示。由图 2b 可以看出, 除位置 11 外, 其它各处机械刻蚀之后均产生了较明显的云母碎屑。

在本实验中选择了表面有 SiO_2 氧化层的硅基底, 因为 SiO_2 性质稳定、附着力强, 在空气中不会再被氧化, 提高了样品的稳定性和同一性。但是在使

表1 云母表面机械刻蚀不同位置的不同参数

参考点	频率/ Hz		
	30	40	50
4.0	11	12	13
5.0	21	22	23
6.0	31	32	33

用之前,还是需进行预处理,以去掉上面附着的杂质^[10]。

2.3 样品制备

实验所用的多壁碳纳米管由中国科学院成都有机化学有限公司提供,碳纳米管管径为 10 nm ~

20 nm,管长 ~ 50 μm,纯度 > 95%,灰分 < 1.5%,视比容 17 mL/g,比表面积 > 180 m²/g,电导率 > 100 S/cm。

制备出的碳纳米管常呈团聚形态,使用前需要进行分散。但是,目前还没有一种可靠的方法可以将碳纳米管粉体充分分散,从而获得单根的碳纳米管^[11]。本实验选用异丙醇作为分散溶剂,超声波下振荡搅拌 10 h 以上,之后,应立即取少量滴于硅基底之上,以防碳纳米管再次团聚。根据 AFM 观测到的样品形貌图(如图 3 和图 4 所示)的尺寸判断,所操纵的长条状目标是几根碳纳米管缠绕在一起而形成的碳纳米管束。

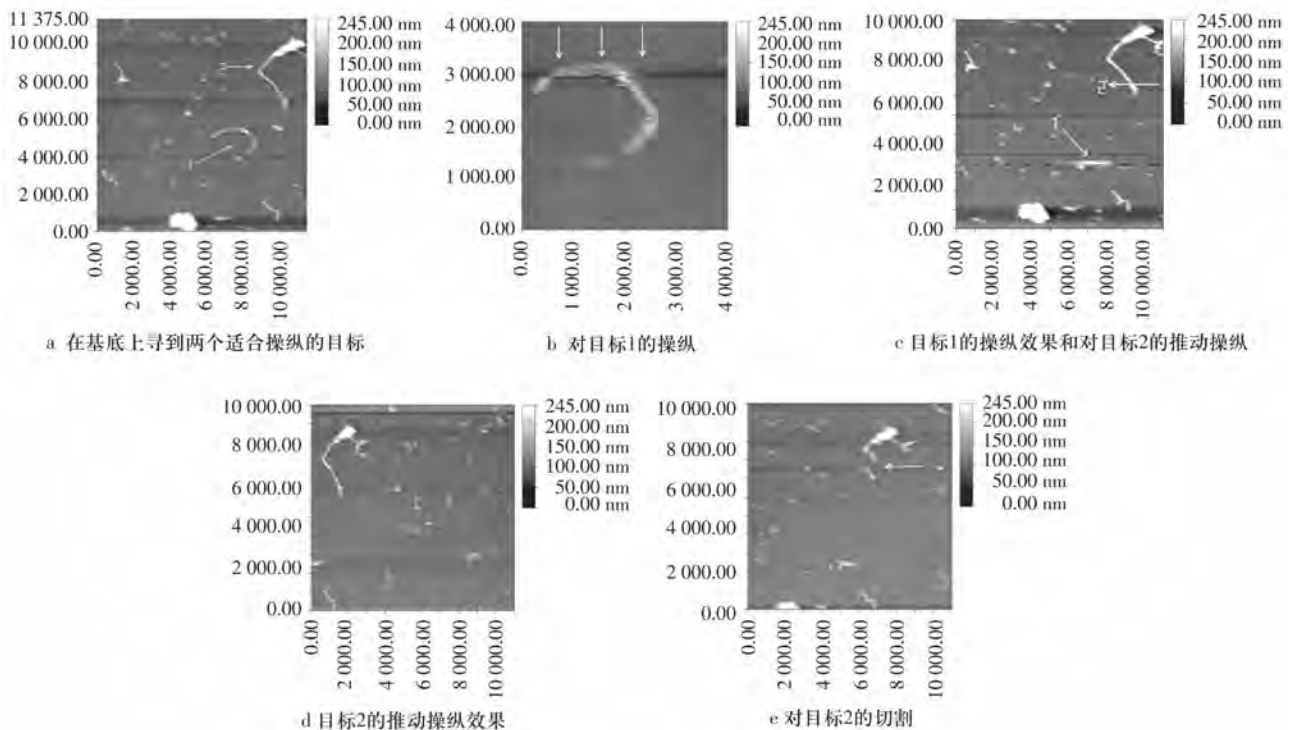


图3 对一组碳纳米管束的操纵(推动、切割)图

2.4 碳纳米管的操纵

2.4.1 推动、切割

采用原子力显微镜的接触模式^[12-13],首先以较大的扫描范围寻找适合的操作目标,如图 3a 图所示,该过程属于一般的 AFM 成像,所选择的参数:扫描频率 2 Hz,参考点 0,积分增益系数 50,比例增益系数 65。在该系统中扫描频率决定 AFM 针尖的运动速度,参考点是表示针尖与样品间垂直作用力大小的参数,积分增益和比例增益(取值范围均为 1 ~ 127)影响针尖与样品作用时的灵敏度,当积分增益为 127,比例增益为 1 时,反馈灵敏度最低,为 0;反之则灵敏度最高,输出信号将产生强烈振荡。

图 3 是对一组碳纳米管束的操纵过程,包含了推动、切割。图 3a 所示的是在扫描范围内发现两个适合进行操纵的目标,分别标注为“目标 1”、“目标 2”。首先对目标 1 进行如图 3b 所示方向的推动(反馈为 0,扫描频率为 50 Hz,参考点为 5.0),由于参数选取不当(作用力过大),目标 1 被挤压成 1,操纵结果如图 3c 所示,第一次操纵失败。

鉴于第一次的失败,对目标 2 采取相对小的推动力(反馈为 0,扫描频率为 20 Hz,参考点为 4.0),按图 3c 中 2 所示方向推动,结果如图 3d 所示。由图可以看出,目标 2 的张角明显变大,证明推动操纵成功。在继续对目标 2 进行操纵的过程中发觉,目标 2

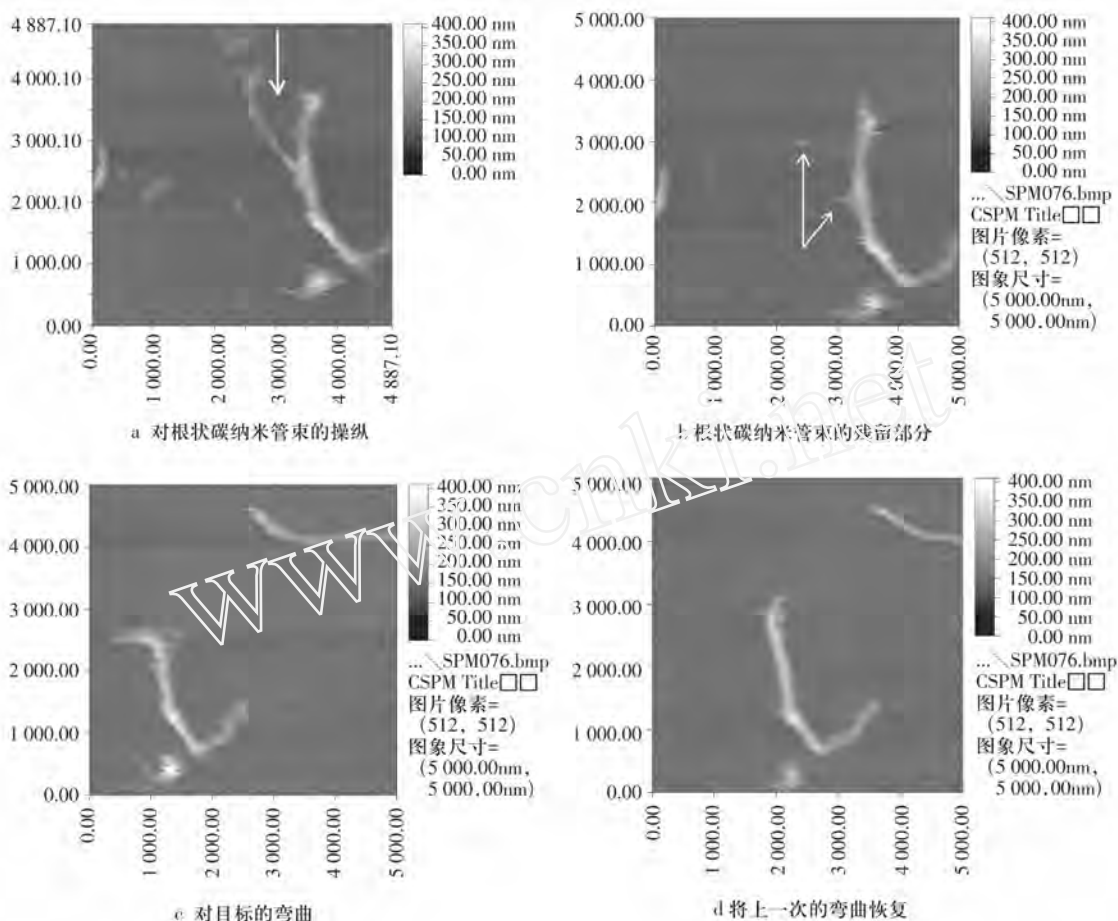


图 4 对一组碳纳米管束的弯曲操纵

与基底的结合比较牢固,所以选取一个较大的力学参数(反馈为 0,扫描频率为 50 Hz,参考点为 5.0),对目标 2 进行切割,结果如图 3e 所示,成功。

2.4.2 弯曲

继续搜寻到图 4a 中的目标,总体形状呈字母“L”状,但其中有一束根状碳纳米管束从左侧延伸出来。实验首先试图把根状碳纳米管束与“L”状主体部分之间的夹角通过推动操纵变大,其中:反馈为 0,扫描频率为 20,参考点为 4.0。从图 4b 的操纵结果可以看出,根状碳纳米管束消失了,只留下如图所示的残余部分。原因是根状碳纳米管束与基底结合不牢固,在针尖外力的作用下,被吸附到针尖上带走了。

接下来对“L”状碳纳米管束的顶部做向左的推动(反馈为 0,扫描频率为 20 Hz,参考点为 4.0),结果如图 4c 所示。试图继续对“L”状碳纳米管束的顶部做向下的推动,将其形状变为“2”,由于在这个位置上碳纳米管束与基底的向下摩擦力是比较大,致使接下来向下的推动没有成功。只好向反方向推动碳纳米管束(反馈为 0,扫描频率为 20 Hz,参考点为

4.0),使之重新恢复原来的“L”状,结果成功了,如图 4d 所示。

3 研究结果和讨论

这两组操纵实验表明,利用 AFM 接触模式对碳纳米管进行操纵是可行的,但是因为针尖、碳纳米管和基底三者间相互作用力的不确定性,使操纵结果还不是十分理想。影响加工效果的主要因素是针尖与样品(由碳纳米管和基底组成)间的相互作用力,在实验中可以通过改变系统参数(参考点、频率、反馈系数)来控制作用力的大小,微操纵是多个系统参数配合使用的过程。

3.1 参考点的影响

参考点的大小与针尖对样品的垂直作用力有关。实验中,AFM 工作在接触模式状态下的最佳参考点为 4.0~5.0。参考点过小,针尖对样品作用力不足,无法完成操纵;参考点过大,针尖对样品作用力过大,首先容易损伤针尖,另外过大的针尖对样

品作用力也容易使针尖把操纵目标从原始位置吸带走,影响操纵稳定性。

3.2 频率的影响

在工作范围一定的情况下,提高 AFM 扫描的频率,可提升针尖的运动速度,从而增大针尖对样品的作用力,但因为受到 AFM 扫描器压电陶瓷自身性质(滞回、非线性)的制约,扫描频率也不能无限增大。该系统在操纵实验过程中采用 20 Hz ~ 50 Hz 的工作频率。

3.3 反馈的影响

积分增益系数 127,比例增益系数 1,是该系统的一个极限参数,使得反馈作用变得最弱,针尖对样品的形貌起伏(碳纳米管束)不敏感,相当于关掉反馈回路,这也将有利于操作的成功。

4 结论

本项目研究了在原子力显微镜(AFM)接触模式下对碳纳米管束的微操纵方法。首先,通过机械刻蚀实验对比,在高定向裂解石墨(HOPG)、云母和硅基底中选择出适合该系统的硅作为实验用基底;然后把经过超声分散的碳纳米管滴在基底上,通过改变实验系统的参数(反馈、扫描频率、参考点),可以成功地对碳纳米管束进行不同类型的操纵,包括弯折、移动、切割等。实验结果表明,原子力显微镜为制备纳米结构和构造纳米器件提供了有力的。

参考文献:

[1] Binnig G, Rohrer H, Gerber C, et al. Surface studies by scanning tunneling microscopy[J]. Phys Rev Lett, 1982,

40 (1) :178 - 181.

- [2] Binnig G, Quate C, Gerber C. Atomic force microscopy [J]. Phys Rev Lett, 1986, 56 (9) :930 - 933.
- [3] Russ J C. Fractal dimension measurement of engineering surfaces[J]. Int J Mach Tools Manufact, 1998, 38(5/6) :567 - 572.
- [4] Alex S, Hellernans L, Marti O, et al. Atomic-resolution atomic-force microscopy implemented using an optical level [J]. J Appl Phys, 1989, 65 (1) :164 - 167.
- [5] Iijimas S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354:56 - 58.
- [6] Lu J H, Li H K, An H J, et al. Positioning isolation and biochemical analysis of single DNA molecules based on nanomanipulation and single - molecule KR [J]. J Am Chem Soc, 2004, 126 (36) : 11136 - 11137.
- [7] Curran S, Carro D L, Ajayan P M, et al. Picking needles from nano - haystacks[J]. Advanced Materials, 1998, 10 (4) :311 - 313.
- [8] 刘静. 操纵微小世界的工具 - 微/纳米镊的研究与应用[J]. 微纳电子技术, 2005, 42 :97 - 106.
- [9] 刘赛锦. 用原子力显微镜操作和观测纳米材料的结构[D]. 北京:北京大学硕士学位论文, 2002.
- [10] 厦门大学物理系半导体物理教研室. 半导体器件工艺原理[M]. 北京:人民教育出版社, 1977. 352 - 357.
- [11] 胡洁, 张宇军, 李鹏, 等. 碳纳米管分散形态的电镜分析[J]. 电子显微学报, 2003, (22) :415 - 419.
- [12] 张宇军, 李鹏, 胡元中, 等. 碳纳米管的操作和切割[J]. 科学通报, 2002, 47(4) :1066 - 1070.
- [13] Huang N Y, She J C, Chen J, et al. Mechanism responsible for initiating carbon nanotube vacuum breakdown [J]. Physical Review Letter, 2004, 92(7) :755011 - 755014.

Micro/ Nanomanipulation of Carbon Nanotubes

SUN Zhi, QIN Shui-jie

(Laboratory for Photoelectric Technology and Application, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract : AFM (atomic force microscope) was used to realize the Micro/ Nanomanipulation of CNTs. First, an appropriate substrate was chosen for this system. Then, CNTs on the substrate were successfully bent, cut and moved by the contact model of AFM. Finally, some parameters of influence the micro/ nanomanipulation of CNTs were discussed. The suitable parameters in this system for Micro/ Nanomanipulation are set point 4.0 ~ 5.0, scanning frequency 20 Hz ~ 50 Hz.

Key words : atomic force microscope (AFM); choice of the substrates; carbon nanotubes (CNTs); micro/ nano-manipulation