碳纳米管的操纵和剪切

张宇军^① 李鹏^② 胡元中^① 王慧^① 黄兰^③

(^①清华大学摩擦学国家重点实验室, 北京 100084; ^②清华大学物理系, 北京 100084; ^③北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871. E-mail: zhangyj99@mails.tsinghua.edu.cn)

摘要 纳米级微操纵技术是纳米制造的基础和前提, 也是目前科学界研究的一个热点问题. 运用原子力显微镜的显微探针操纵技术, 成功地对 CVD 方法制备的多壁碳纳米管进行了操纵和剪切, 以预先设计的方案任意操纵碳纳米管, 并且在实验中观测到了碳纳米管在操纵过程中弯曲、扭转联合形变的特性, 发现在一定条件下, 可以将碳纳米管切割分段, 从而剪切掉局部晶格有缺陷的部分, 得到管径分布均匀、晶格较完整的纳米零件材料. 这为未来纳米机械装配技术的研究奠定了基础.

关键词 纳米制造 碳纳米管 微操纵 剪切 黏着

纳米制造作为一个全新的科学领域, 是目前研究的热点问题之一. 设计制造纳米级的器件有两种方法: 一种是自底向上(bottom-up)方法, 例如自组装; 另一种是自顶向下(top-down)方法, 比如利用微操纵技术进行人工组装. 人工组装技术被设想用于设计制造既具有特殊功能又具有复制功能的纳米机械. 纳米级微操纵技术可能成为纳米制造的一种有效方式, 根据不同的操纵对象、环境和设备, 纳米级微操纵技术又可以划分为两种主要方式: 接触式操纵(以原子力显微镜 AFM 为代表的纳米操纵仪等)和非接触式操纵(扫描隧道显微镜 STM, 光钳, 光陷等).

碳纳米管作为一种性能优异的纳米材料, 本身具有良好的力学、电学特性, 非常适合于在纳米尺度下, 作为纳米机电系统中器件制造的一种理想材料, 如用于纳米镊子、纳米轴承或者是用于搭接碳纳米管电路. 近几年的研究进展已经显示出了碳纳米管在纳米器件方面良好的应用前景^[1,2].

面向 NEMS(nanoelectromechanical systems)的设计制造, 不论是进行纳米装配还是搭接纳米电路, 首先要对碳纳米管进行定位和操纵, 为了得到纳米级装配所需的理想装配零件, 还需要将轴向较长的碳纳米管截断. 近几年来国外已经开展了碳纳米管的微操纵研究^[3~8], 在国内尚未见到有过相关的报道. 通过实验, 掌握了针对纳米尺度对象进行操纵的一种方法, 并且从实验中观测到了碳纳米管受力变形的特点.

1 实验及讨论

1.1 样品制备

本次实验以原子力显微镜为主要实验手段(Nanoscope IIIa, DI), 在硅基体上进行碳纳米管的微操纵研究. 所用的碳纳米管是用 CVD(化学气相沉积)方法制备, 在二氯乙烷中超声分散, 最后沉积在硅片上, 硅片表面有一层很厚的 SiO₂ 氧化层.

实验是在室温大气环境下进行的, 选用硅悬臂梁针尖, 针尖曲率半径小于 10 nm, 力常数 k 的范围是 23~91 N/m, 标准值为 48 N/m.

图 1 是 CVD 方法制备的碳纳米管的 TEM 照片, 放大倍数为 8 万倍.

图 1 CVD 方法制备的多壁碳纳米管的 TEM 图

1.2 实验过程和结果分析

采用原子力显微镜的 Indentation 和 Scratch 模式,

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/CSB2002-47-14-1066>

图 2 被近似拉直的碳纳米管

每次操纵选取不同的针尖推动角度(如图 2 示 α)和不同的推动长度(如图示 oe). 图 2(a)显示了在 $3.16\text{ }\mu\text{m} \times 3.16\text{ }\mu\text{m}$ 大小的范围内搜索到的一根碳纳米管. 以 45° 的角度使针尖从图像中心开始向图像右上角滑动, 滑动距离是 $1.5\text{ }\mu\text{m}$. 操纵执行以后, 我们得到一根近似被拉直的碳纳米管, 如图 2(b)所示. 从实验中发现, 由于碳纳米管的操纵尺度处于纳米量级, 操纵的对象呈现出明显的表面效应, 不稳定性大为增加, 黏着现象明显, 碳纳米管残段很容易与针尖发生黏着吸附, 当用 AFM 的 Tapping Mode 扫描成像时, 针尖本身的振动又会使吸附在针尖上的残段脱落在基底表面上的任意位置, 造成污染和碳纳米管本身位置的不确定性漂移, 从而使操纵和剪切达不到预期的目标.

采用如上所述的微操纵方法, 我们试图研究单根碳纳米管与针尖和基底是如何相互作用的. 宏观尺度下, 圆管滚动所需的侧向力要小于使其滑动所需的推动力, 因而滚动易于滑动. 而在纳米尺度下, Falvo 等人发现了一些新现象^[9]: 使碳纳米管滚动所需克服的黏着力峰值要高于维持其滑动所需的侧向力, 而且滚动时的能量损失也要高于滑动时的能量损失. 本次操纵实验在推动碳纳米管的过程中, 得到了以下结果(见图 3).

实验中选取的多壁碳纳米管直径约为 17.36 nm , 管长约为 591.96 nm , 如图 3(a)所示. 通常选取的方

法是先在 $20\text{ }\mu\text{m} \times 20\text{ }\mu\text{m}$ 大小的范围内大概确定所需碳纳米管的位置, 再局部放大到几乎全屏的尺寸范围内, 最后把单个碳纳米管逐渐偏移(offset)到图像的预定位置, 以利于确定操纵的角度和针尖滑行距离.

实验结果表明: 碳纳米管表现出良好的柔韧性和回弹性, 这与 Iijima 等人的研究结果相一致^[10,11]. 另外, 我们还观测到了碳纳米管在针尖机械力作用下呈现出弯曲-扭转联合形变的特性.

图 3((a)~(j))是一组连续操纵的图像, 实验设计是沿着与碳纳米管垂直的方向进行操纵, 实验结果显示, 碳纳米管并未按照预想的那样平移运动, 而是在平移过程中, 同时发生了弯曲和扭转变形(见图 3(a), (b)); 此外, 从实验结果中还发现碳纳米管受力变形后的弛豫时间较长, 为宏观可观测量. 从图 3((b)~(d))我们注意到, 在 3 次扫描成像的时间间隔里(1 次扫描时间约为 256 s), 碳管本身在不断的扭曲形变, 造成结构形态的不断变化, 但是这一形变是弹性可恢复的; 从图 3((g), (h)), 可以清晰地看到碳纳米管尾部从左扭转到右; 从图 3((i), (j)), 可以看到碳纳米管又恢复到原始的晶格状态.

仔细分析以上结果, 可以得出: 由于基底本身具有一定的粗糙度(见图 3(a)的 oe 方向截面图), 造成表面黏着力、碳纳米管与基底间钉扎力的大小沿管长方向分布不均匀, 使得碳纳米管在受到侧向推力时, 会同时在碳纳米管内产生弯曲应力、拉伸应力和扭转

图 3

(a) 设置操纵参数, (b) 显示操纵结果, 未标注箭头的图形没有进行微操纵, 其余类似. 黑色箭头表示操纵方向, 黑色虚线标示操纵前的位置, 黑框用于标示观察碳纳米管变形的参考点

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2002-47-14-1066>

应力. 操纵结束后, 在弛豫过程中, 应力逐渐释放, 引起自身的结构形态发生了明显的变化, 同时又由于这 3 种应力的共同影响, 产生了如实验中所观测到的复杂变形; 另外, 由于基底对碳纳米管的黏附作用, 碳纳米管形变要受到表面黏着能与自身应变能的综合影响, 表面较强的吸引作用使得吸附在基体表面上的碳纳米管的弛豫时间较长.

碳纳米管在连续操纵以后, 轴向尺寸略有减小, 说明微操纵过程造成了一定的材料损失.

微操纵技术可以用于制造有特殊形状的纳米结构, 如图 4(b)所示. 我们得到了一个类似于字母“S”的纳米结构. 除了操纵实验以外, 我们还进行了碳纳米管的剪切实验, 如图 5 所示.

图 5(a)是 3 根叠加、缠结在一起的碳纳米管, 沿着图示方向剪切, 3 根碳纳米管被分开, 如图 5(b)所

示. 在一定的条件下, 还可以将碳纳米管切割分段, 得到人们所需的理想纳米零件材料. 如图 5(c)所示, 为了将碳纳米管上部的杂质去掉, 我们从根部进行剪切, 成功地一次性将杂质部位剪掉, 结果如图 5(d)所示.

图 6 显示将碳纳米管剪断的另一次实验结果, 如图 6(a)所示, 所选碳纳米管的直径分布差别较大. 从图像上判断碳纳米管两端较高, 中间较低, 使得不同部位与基底的钉扎力大小不同, 当钉扎力值大于材料本身的极限应力时, 横扫过碳纳米管的针尖就可能将其切断. 从图 6(b)和(c), 我们得到了一个直角折扣, 这一结果可用于判断针尖的实际直径.

在实验中挑选具有上述特征的碳纳米管, 实验得到了相似的结果, 这些结果使得剪切实验具有了一定的可控性和可重复性.

图 4 黑框内图为(b)顺时针旋转 90° 且缩小后的图

图 5 碳纳米管的剪切-1

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2002-47-14-1066>

图 6 碳纳米管的剪切-2

2 结论

本次实验在原子力显微镜(AFM)上研究了碳纳米管的微操纵方法以及碳纳米管与微操纵工具和基底之间的相互作用。

实验表明由 CVD 方法制备、并沉积在硅基体上的多壁碳纳米管，当长径比较大时具有很大的柔性，易于被原子力显微镜的针尖挪动和弯曲。碳纳米管和基体间的钉扎力较大，当其表面晶格缺陷较大，管径分布不均匀时，易于被针尖截断。同时发现针尖推动碳纳米管时，对于具有较完整晶格的碳纳米管，不仅可以在基体上滑移，而且还会产生滚动、弯曲和扭转，在小变形应力作用力下，弯曲和扭转均是弹性变形，在操纵过程完成，弛豫后，这些弹性形变可以恢复。仔细观察实验结果，发现这种弯曲-扭转联合形变与碳纳米管所受表面黏着力、钉扎力分布不均有关。

到目前为止，我们已经成功进行了碳纳米管的微操纵研究，在原子力显微镜上完成了对碳纳米管的定位、操纵和剪切，实验观测到了碳纳米管的形变特性，并且在一定条件下，可以对碳纳米管进行剪切。

致谢 本工作为教育部博士点基金(项目号: 2000000339)和国家自然科学基金(批准号: 50075043, 50135040 和 50173001)资助项目。

参 考 文 献

1 Drexler K E. Nanosystems: Molecular machinery manufacturing and computation. New York: Wiley-Interscience Publication, 1992. 253~319

2 Kim P, Lieber C M. Nanotube nanoweavers. Science, 1999, 286:

2148~2150

3 Falvo M R, Clary G J, Taylor II R M, et al. Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain. Nature, 1997, 389: 582~584

4 Postma H W C, Sellmeijer A, Dekker C. Manipulation and imaging of individual single-walled carbon nanotubes with an atomic force microscope. Adv Mater, 2000, 12(17): 1299~1302

5 Postma H W C, Jonge M D, Yao Z, et al. Electrical transport through carbon nanotube junctions created by mechanical manipulation. Physical Review B, 2000, 62(16): 10653~10656

6 Hertel T, Martel R, Avouris P. Manipulation of individual carbon nanotubes and their interaction with surfaces. J Phys Chem B, 1998, 102: 910~915

7 Yu M F, Dyer M J, Skidmore G D, et al. Three-dimensional manipulation of carbon nanotubes under a scanning electron microscope. Nanotechnology, 1999, 10: 244~252

8 Guthold M, Falvo M R, Matthews W G, et al. Investigation and modification of molecular structures with the nanomanipulator. Journal of Molecular Graphics and Modelling, 1999, 17: 187~197

9 Falvo M R, Taylor II R M, Helser A, et al. Nanometre-scale rolling and sliding of carbon nanotubes. Nature 1999, 397: 236~238

10 Iijima S, Maiti C B A, Bernholc J. Structural flexibility of carbon nanotubes. J Chem Phys, 1996, 104: 2089~2092

11 Wong E W, Sheehan P E, Lieber C M. Nanobeam mechanics: Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. Science, 1997, 277: 1971~1975

(2002-01-07 收稿, 2002-05-16 收修改稿)