

HOPG和云母基底上原子力显微镜的微操作研究

孙志*, 秦水介, 樊永发, 段茂强, 杨子义, 师小卉, 郝荣郭
(贵州大学光电子技术及应用重点实验室, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 纳米级微操作技术是制造纳米电子器件的技术基础。本文以 HOPG 和云母为基底, 利用原子力显微镜, 对碳纳米管团簇进行微操作。由于基底不同, 在微操作过程中呈现不同的现象。这为微/纳米机械装配技术的研究作出了有益探索。

关键词: 原子力显微镜; HOPG; 云母; 碳纳米管; 微/纳米操作

0 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 共同研制成功了一台扫描隧道显微镜(STM)^[1]。STM 要求样品表面能够导电。对于非导电物质, 不能直接进行检测, 为了克服 STM 的不足, 1986年, Binnig 等人研制成功第一台原子力显微镜(AFM)^[2-4]。与 STM 不同, AFM 不受样品导电性的限制, 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(CNT)^[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^[6,7]:

(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) 操作对象重量轻、结构脆弱、易于损毁, 所以, 拥有灵敏度极高的力传感器非常关键。

(3) 操作对象形状复杂, 操作的不确定性因素较多, 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、揭起、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。在本文的研究中, 我们使用原子力显微镜(AFM), 在接触模式下实现了对单壁碳纳米管束的各种可控操纵, 由于基底不同, 在微操作过程中呈现不同的现象。该研究为加工碳纳米管的微/纳米零件做出有益探索。

1 实验部分

1.1 实验仪器

本工作以原子力显微镜(中国科学院本原纳米仪器有限公司出品的 CSPM-3100 型扫描探针显微镜, 该机集成了扫描隧道显微镜(STM)模式和原子力显微镜模式(AFM)于一体, 横向与纵向分辨率分别为 0.26nm 和 0.1nm, 最大扫描范围为 28um×28um)为主要实验手段, 在室温大气条件下, 分别以高定向列解石墨(HOPG)和云母为基底, 对碳纳米管团簇进行微操作。探针选用商用 Si₃N₄ 针尖, 针尖的曲率半径为 20nm, 力常数的标准值为 1N/m。

1.2 样品制备

实验所用 HOPG 和云母二种基底, 其优良的表面光滑性使其可以作为空白背景。

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: 10~20nm, 管长: ~50cm, 纯度: >95wt%, 灰分: <1.5wt%, 视比容: 17ml/g, 比表面积: >180 m²/g, 电导率: >100s/cm。

样品制备采用超声波分散法, 用超声分解乙醇中的碳纳米管, 分别沉积在高定向列解石墨(HOPG)和云母基片上, 用于原子力显微镜对碳纳米管进行操作研究。

2 实验结果及讨论^[8,9]

2.1 HOPG 基底

采用原子力显微镜的接触模式, 首先以较大的扫描范

基金项目: 国家自然科学基金项目(50375031); 教育部优秀青年教师资助计划项目(2003年); 春晖计划项目(批文: 2003年591号); 贵州省科学基金项目(No. 3014, No. 3005); 贵州省国际科技合作计划项目(黔科合国字(2004)11004号); 贵州省高层次人才助经费资助项目

* **作者简介:** 孙志(1981-), 男, 硕士研究生, 主要从事基于扫描探针显微镜的微/纳米加工、操作方面的研究。通讯联系人: 秦水介(1963-), 女, 教授, 博士, 博士生导师, 主要从事激光应用与微电子机械系统方面的研究。电话: 13078501047, E-mail: sjqin@mail.gzst.gov.cn

围(6782nm × 6782nm)寻找适合操作的目标,如图1所示,该过程所选择的参数:扫描频率2Hz,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针尖的运动速度,加大扫描频率可提升针尖的运动速度,从而增加针尖的作用力;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,反馈被关闭;反之则灵敏度最高,输出信号将产生强烈振荡。稳定成像如图1。

然后,在不改变其它系统参数的情况下缩小扫描范围(1713nm × 1713nm),对所选择的适合微操作的区域进行微加工(图2)。

此时系统参数修改为:扫描频率45Hz,参考点4.7,从而增大AFM针尖与碳纳米管团簇之间的作用力;同时使积分增益系数为127,比例增益系数为1,使反馈被关闭为零。对指定的微操作区域进行扫描操作,该过程属于微操作的加工过程。

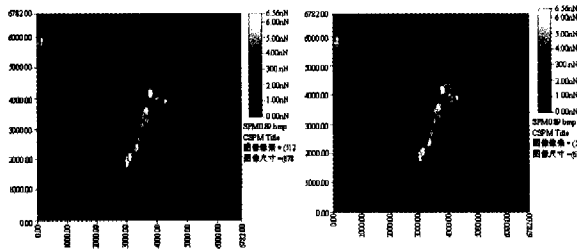


图1 HOPG 基片上的碳纳米管团簇

图2 HOPG 基片上操作前的碳纳米管团簇

扫描操作过程结束之后,把系统参数恢复到加工之前的数值,重新对所选择的加工区域进行成像扫描,如图3所示,结果表明,原来碳纳米管团簇被成功“擦除”了一部分。

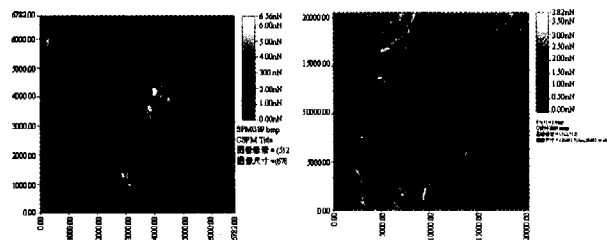


图3 HOPG 基片上剪切操作后的碳纳米管团簇

图4 云母基片上的碳纳米管

被加工的1713nm × 1713nm 正方形内部的碳纳米管团簇几乎被完全清除干净了,在被加工区域的下部多了一个小团簇,即是被“扫”下来的,该部分团簇小于被扫除的团簇,余下的CNTs 团簇附着在针尖上。

2.2 云母基底^[10]

采用同样的方法和步骤在云母基底上再做对比试验,首先要寻找合适的加工范围,如图4所示,该过程所选择的参数:扫描频率2Hz,参考点0,积分增益系数50,比

例增益系数65。稳定成像如图4。

然后,在不改变其它系统参数的情况下缩小扫描范围,对所选择的适合微操作的区域进行放大成像(图5)。

稳定成像之后,选定微操作范围(微操作点)。修改系统参数为:扫描频率20Hz,参考点1.0,从而增大AFM针尖与碳纳米管之间的作用力;同时使积分增益系数为127,比例增益系数为1。对指定的微操作区域进行加工。

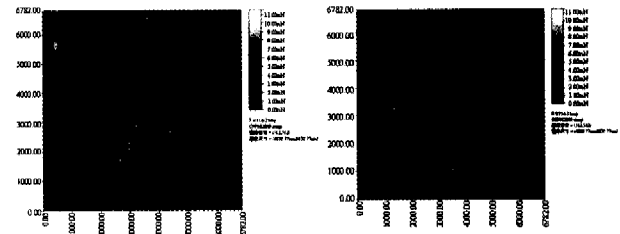


图5 云母基片上操纵前的碳纳米管

图6 云母基片上剪切操纵后的碳纳米管

加工过程结束之后,把系统参数恢复到加工之前的数值,重新对所选择的加工区域进行扫描,如图6所示,结果表明,原来附着在一起的二束碳纳米管束被成功割断了。

2.3 针尖压力对扫描的影响

当悬臂逼近样品表面时,Vander Waals 力开始对样品产生作用,如图7所示,一般Vander Waals 力的作用范围比较大,在相距几十个埃的时候开始产生作用。当针尖和样品的距离减小到几个埃时,排斥力开始产生作用。另外,在针尖和样品的接触点上,除了Vander Waals 吸引力、排斥力外还有毛细作用力、静电力等都产生作用。每一种力都导致针尖有相对形变^[11]。

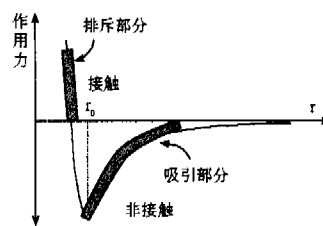


图7 针尖与样品作用力曲线

2.4 反馈的影响

我们在操作加工之前修改的4个参数,目的在于加大针尖和碳纳米管团簇之间的作用力。加大扫描频率,针尖运动速度大的时候更容易切割操作对象;增大针尖与样品间垂直作用力,亦可提高推动操作的成功率。积分增益系数设为127及比例增益系数为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(碳纳米管团簇)不敏感,相当于关掉反馈回路,也将有利于操作的成功。

2.5 基底的影响

实验中,对HOPG和云母二种基底上面的碳纳米管束加工时,所用扫描频率(Hz)及参考点参数显著不同,在

HOPG 基底上要明显大于在云母上的参数,也就是说在 HOPG 基底上加工时所施加的针尖作用力要大于在云母上加工时所施加的针尖作用力。这主要是因为, HOPG 的硬度值小于云母的硬度值,使得在相同参数条件下, HOPG 基底上的基底、碳纳米管束和针尖三者之间的作用力小于云母基底上三者之间的作用力,所以必须由系统施加的参数以增加三者之间的作用力。

表 1 在 HOPG 和云母基底上面的加工参数

	扫描频率 (Hz)	参考点	积分增益	比例增益
常规成像状态	2	0	50	65
HOPG 加工参数	45	4.7	127	1
云母 加工参数	20	2	127	1

但是,扫描频率 (Hz) 及参考点参数也不可无限增加,否则在对碳纳米管束施加有效作用力之时,还会刮开基底,从而引入杂质,影响操作实验效果。

3 结论

本项目研究了在原子力显微镜 (AFM) 上,在接触模式下对碳纳米管的微操作方法以及基底对碳纳米管的微操作的影响,成功实现了用原子力显微镜对 HOPG 和云母基片上的碳纳米管团簇进行切割的操作。实验表明,在 AFM 接触模式下进行微操作,AFM 针尖与碳纳米管之间的接触力是影响切割碳纳米管团簇的最主要因素。该研究为加工碳纳米管的微/纳米零件做出有益探索。

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
- [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., Anatomic - resolution atomic - force microscopy implemented using an optical level [J], J Appl Phys, 1989, 65 (1): 164 - 167
- [5] IJIMA S., Helical microtubules of graphitic carbon, Nature, 1991, 354: 56 - 58
- [6] LU J H, LI H K, AN H J, et al. Positioning isolation and bio-chemical analysis of single DNA molecules based on nanomanipulation and single - molecule KR [J], J Am Chem Soc, 2004, 126 (36): pp. 11136 - 11137
- [7] Curran S, Carro D L, Ajayan P M, et al. Picking needles from nano - haystacks", Advanced Materials, 1998, 10 (4): 311 - 313
- [8] 张宇军等. 碳纳米管的操作和剪切 [J], 科学通报, 2002, 47, 4, 1066 - 1070
- [9] Huang N. Y., She J. C., Chen J. et al Mechanism Responsible for Initiating Carbon Nanotube Vacuum Breakdown [J], Physical Review Letter, 2004, 93, 7, 75501
- [10] 孙志, 秦水介. 基于原子力显微镜的碳纳米管微操作研究 [J], 中国机械工程, 2005, 16: 39 - 43
- [11] 刘赛锦. 用原子力显微镜操作和观测纳米材料的结构 [D], 北京大学硕士学位论文, 2002, 6. 1

Study on the Nanomanipulation of Carbon Nanotubes Using an Atomic Force Microscope

SUN Zhi*, QIN Shu - jie, FAN Yong - fa, DUAN Mao - qiang,
YANG Zi - yi, SHI Xiao - hui, HAO Rong - guo

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

Abstract: The micro/nano - manipulation of Carbon Nanotubes (CNTs) based on an atomic force microscope (AFM) was studied in this paper. By setting the scanning force of the AFM cantilever tip the carbon nanotubes can be moved and cut on the both substrates of the HOPG and the mica. As the adhesion between the carbon nanotubes and the substrate is different, dissimilar phenomenon can be observed in the process of micro/Nano - manipulation. The effects of the scanning force of the tip, feedback and the substrate to the micro/nano - manipulation were also discussed in the paper

Keywords: Atomic power microscope; Micro/Nano - manipulation; Carbon Nanotubes; HOPG; Mica