

# 半导体型与金属型单壁碳纳米管的“原位”选择性制备及其研究进展

罗成志<sup>1,2</sup>, 李芳莹<sup>2</sup>, 潘春旭<sup>1,2</sup>

(1. 武汉大学 深圳研究院, 广东 深圳 518057)

(2. 武汉大学 物理科学与技术学院, 湖北 武汉 430072)

**摘要:** 单壁碳纳米管 (SWNTs) 由于其高强度、高韧性、高导电率和高导热率被广泛用于微纳电子器件领域。然而, 目前普通方法制备的 SWNTs 均为金属型和半导体型的混合物, 极大地阻碍了 SWNTs 的应用。实现不同结构的 SWNTs 的有效分离是解决其研究与应用困境的有效途径。本文以金属型 SWNTs (m-SWNTs) 和半导体型 SWNTs (s-SWNTs) 的选择性制备为目标, 系统分析和比较近几年发展的“原位”选择性制备的主要技术和方法, 并在此基础上总结了 SWNTs 的金属型和半导体型控制生长的基本思路及实现途径, 以期为后续 SWNTs 的规模化制备奠定基础。

**关键词:** 单壁碳纳米管; 金属型; 半导体型; 原位; 选择性制备

中图分类号: TB321

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)12-4012-09

众所周知, 单壁碳纳米管 (SWNTs) 具有优良的力学、热学及电学性能, 受到了广泛的研究<sup>[1-4]</sup>。SWNTs 优异的性能起源于其特殊的结构。首先, SWNTs 具有极高的长径比 ( $10^4$ ) 和大的比表面积 ( $>1500 \text{ m}^2/\text{g}$ ), 因此可用作催化载体或制作各种传感器等<sup>[5,6]</sup>。另外, 在 SWNTs 中碳原子间以 C-C 共价键结合, 碳原子之间是  $sp^2$  杂化, 每个碳原子有一个孤对电子位于垂直于层片的  $\pi$  轨道上, 使其具有极高的导电性和杨氏模量, 其电导率可达  $10^7 \text{ S/m}$ , 其轴向杨氏模量最高可达  $1 \text{ TPa}$ 。因此, 可将其用于制作结构增强材料或新型微纳电子器件等<sup>[7,8]</sup>。理论结果显示, SWNTs 的结构与其直径、手性均有密切的联系, 利用这一点可将 SWNTs 用于制作生物传感器或标记物等<sup>[9]</sup>。

在不同的应用领域中, SWNTs 最广泛的应用还是电子学领域。目前, SWNTs 在电子学领域的应用主要是利用其良好的导电性或高的开关比。但是, 现有制备工艺生产出来的均为直径不同、手性各异的 SWNTs 混合物。特别是其中混杂的金属型 (m-) 和半导体型 (s-) SWNTs, 这种混合性的 SWNTs 会使其电子迁移率和开关比大大降低, 极大地阻碍了 SWNTs 在众多领域的研究和应用进展<sup>[10]</sup>。例如 s-SWNTs 具有高的开关比, 是场效应晶体管 (FETs) 沟道材料的理想选择。如果 s-SWNTs 中混有

m-SWNTs, 将会大大降低 FETs 的开关比, 从而降低其性能<sup>[11]</sup>。在透明导电材料的应用方面, m-SWNTs 有望替代氧化铟锡 (ITO) 成为新一代透明导电材料。而 m-SWNTs 中如果混有 s-SWNTs 将会大大降低材料的电导率和透光率<sup>[12]</sup>。除了导电性, m-和 s-SWNTs 在许多其他的物理和化学性质上也有所不同, 如静态偏振度、掺杂效应、化学反应活性, 以及其他与电子结构有关的性质等。s-SWNTs 对电学阈值非常敏感, 在不同的阈值电压下 s-SWNTs 的导电性具有数量级的变化。相反, 对于 m-SWNTs 来说, 电荷转移不会改变其费米能级附近的电荷密度, 因此 m-SWNTs 对分子吸附和化学阈值不太敏感<sup>[13]</sup>。

随着科学家们对 SWNTs 的深入研究, SWNTs 的可控制备尤其是 m-/s-SWNTs 的选择性制备方面已经取得了许多实验研究成果, 理论研究也表明选择性制备具有单一性能的 SWNTs 是可能的。但目前单一性能 SWNTs 的大规模、低成本制备仍然是一个技术难题<sup>[14-22]</sup>, 这也许就是制约着 SWNTs 进入商业化应用的主要原因。为了解决困扰 SWNTs 应用研究再进一步深入研究的难题, 必须探索对不同结构和性质的 SWNTs 进行分离的技术和方法, 尤其是 m-SWNTs 与 s-SWNTs 的纯化与分离具有非常重要的现实意义。

收稿日期: 2016-12-06

基金项目: 深圳市 2014 年战略性新兴产业专项资金资助项目 (JCYJ20140419141154246); 国家自然科学基金项目 (11174227)

作者简介: 罗成志, 男, 1991 年生, 博士生, 武汉大学物理科学与技术学院, 湖北 武汉 430072, 电话: 027-68752481-8186, E-mail: luo\_cz@foxmail.com

# 1 SWNTs 的结构特征

碳纳米管 (CNTs) 的原子杂化方式与石墨烯类似, 将石墨烯按照一定方向卷曲即得到 CNTs。由单层石墨烯卷曲而成的是 SWNTs<sup>[23]</sup>; 由两层或多层石墨稀卷曲而成的是双壁或多壁碳纳米管 (MWNTs)<sup>[24]</sup>。可以用石墨烯的单位向量  $a_1$  和  $a_2$  来描述 SWNTs 的手性向量  $C_h$ <sup>[25]</sup>, 如图 1 所示。其中  $C_h = n_{a1} + m_{a2}$ <sup>[10]</sup> ( $m > n$ )。图中以 (7, 3) SWNT 为例具体说明卷曲方式与  $(n, m)$  之间的关系。根据卷曲方式不同可以形成 3 种类型的 SWNTs。向量  $(n, n)$  代表扶手椅型 (armchair) SWNTs,  $(n, 0)$  对应锯齿型 (zigzag) SWNTs, 其他  $(n, m)$  向量标注的均为手性 SWNTs。SWNTs 的直径由下式给出

$$d_t = \sqrt{3} r_{C-C} (m^2 + mn + n^2)^{1/2} / \pi = |C_h| / \pi B \quad (1)$$

其中,  $|C_h|$  为向量  $C_h$  的长度,  $r_{C-C}$  是 C-C 键的平均长度 (0.142 nm), 手性角  $\alpha$  定义为向量  $C_h$  与向量  $a_1$  (zigzag 方向,  $\alpha = 0^\circ$ ) 的夹角, 取值范围在  $0^\circ \sim 30^\circ$ 。 $\alpha$  角大小可由下式得出

$$\alpha = \tan^{-1} [ \sqrt{3} m / (2n + m) ] \quad (2)$$

SWNTs 的管径  $d_t$  和手性角  $\alpha$  决定其结构和性能, 手性指数  $(n, m)$  直接影响 SWNTs 的电子学和光学性能<sup>[26]</sup>。例如, Dresselhaus 等证明当  $n - m \neq 3q$  ( $q$  为整数) 时, SWNTs 的电子态密度 (density of states, DOS) 在费米能级附近表现出明显的能带间隙, 因此呈现半导体型; 当  $n - m = 3q$  时, SWNT 的导带和价带相互重叠, 从而呈金属型<sup>[27]</sup>。一般来说, 手性 SWNTs 中约 2/3 是半导体型的, 约 1/3 是金属型的。另外, 石墨稀的价带与导带之间的能级差为零, 而当卷曲形成碳纳米管以后, 它的价带与导带之间的能级差不再是零, 而与特征指数  $(n, m)$  密切相关, 不同类型的 SWNTs

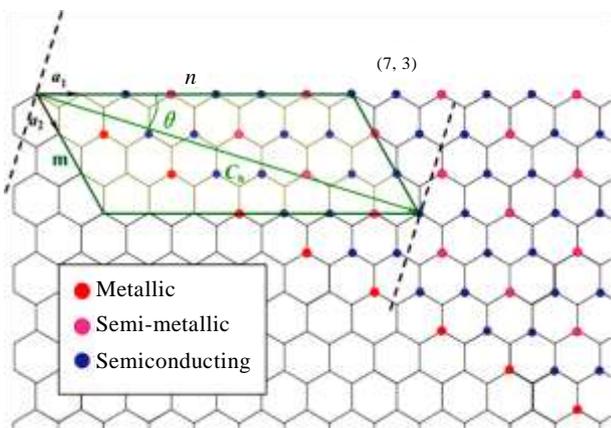


图 1 由石墨烯片层卷曲成 SWNT 的示意图

Fig.1 Schematic model for single-wall carbon nanotube rolled by single-layer graphene<sup>[10]</sup>

之间能隙相差很大。此外, 对于手性相同的 s-SWNTs, 其能级差大小与其直径有关, 且与直径大小成反比。Dekker 小组<sup>[28]</sup>与 Lieber 小组<sup>[29]</sup>同时报道了用扫描隧道显微镜 (STM) 直接观察到 SWNTs 的原子结构, 并用实验证明 SWNTs 的电学性能根本上决定于其直径和螺旋度。

# 2 m-SWNT 与 s-SWNT 的选择性制备

由于具有单一电学性能的 SWNTs 在微纳电子等领域具有重要的应用前景, 因此, 获得单一性能的 SWNTs 已经成为近年来的研究热点。SWNTs 分离研究的主要理论依据是基于不同手性碳纳米管具有的不同化学与电子结构, 及其由此决定的微弱的物理和化学性质差异。主要体现在 m-SWNTs 拥有更小的能带间隙和更多的自由电子, 使其更倾向于失去或者得到电子, 在化学反应中具有更高的活性。一般来说, 分离 m-和 s-SWNTs 的方法主要有二种: 基于溶液系统的制备后分离法和“原位”分离法。制备后分离法包括: 电泳法<sup>[30]</sup>、胶带法<sup>[31]</sup>、离心分离法<sup>[32]</sup>、化学修饰法<sup>[33]</sup>等。“原位”分离法有: 弱氧化法<sup>[34]</sup>、气相刻蚀法<sup>[35]</sup>、紫外光刻蚀法<sup>[36]</sup>等。目前, 用于电学器件的 SWNTs 主要是在溶液中分离后涂覆上去的。然而, 由于基于溶液法而制备的 SWNTs 表面含有官能团和各种污染物, 而且很难在目标基底上形成阵列排列, 在实际应用中对电学器件的性能有很大影响。而一些高性能、柔性、透明薄膜器件需要使用简单的步骤实现 SWNTs 在大面积基底上均匀分布, 这就要求 SWNTs 的制备与在基底上的沉积最好能一步完成, 也就是“原位”分离<sup>[37, 38]</sup>。通过“原位”分离的 SWNTs 杂质少, 不需要后续处理过程, 最适合应用于微纳电子器件。因此, “原位”分离法将成为未来选择性制备 m-或 s-SWNTs 的首选方法和发展方向。下面我们将逐一介绍各种“原位”选择性制备方法。

## 2.1 s-SWNTs 的“原位”选择性制备

### 2.1.1 辐照法 (Irradiation Method)

辐照法是目前比较常用的制备 s-SWNTs 的方法, 其依据是 m-SWNTs 活性较大, 在辐照条件下容易反应而被移除。辐照法包括紫外可见光辐照<sup>[36]</sup>、氙灯辐照<sup>[39]</sup>、激光辐照<sup>[40]</sup>和微波辐照<sup>[41]</sup>等。

紫外光照射法和氙灯照射法首先由 Liu 课题组提出<sup>[36, 39]</sup>。紫外光照射法是在化学气相沉积法 (CVD) 制备 SWNTs 的过程中“原位”引入不同强度的紫外光, 紫外光对 m-SWNTs 的破坏作用比对 s-SWNTs 的大, 适当地调整紫外光的强度就可以选择性地制备 s-SWNTs, 如图 2a~2d 所示。电学性能测试表明该方

法制备的 s-SWNTs 含量可达 95%。该方法最大的优点就是可以直接在基底上生长阵列 s-SWNTs，并可以直接应用于薄膜晶体管 (TFT)。他们认为紫外光对 SWNTs 的选择作用可能与多种因素有关，例如氧化、温度起伏、自由基反应等。紫外光的引入不可避免的会造成温度的起伏，从而对 s-SWNTs 有选择作用。另外，他们发现在引入紫外光后无定型碳的含量大大减少，也就是说，紫外光对 SWNTs 的选择作用最有可能是与自由基反应有关。

与紫外光辐照法不同，氙灯照射法是在 SWNTs 制备完成以后，再用长弧氙灯进行照射，其效果与紫外光照射类似，都是 m-SWNTs 被破坏，在基底上留下 s-SWNTs，如图 2e~2g 所示。相比紫外光照射来说，氙灯照射操作简单，不需要在 SWNTs 生长的过程中进行，而且对大密度的 SWNTs 阵列有效。

Huang 等人<sup>[40]</sup>研究了 514.5 nm (Ar<sup>3+</sup>) 和 632.8 nm (He-Ne) 激光对 m-与 s-SWNTs 混合物的影响。研究表明激光能选择性地破坏 m-SWNTs，而且手性角越大越容易被破坏。H. C. Shim 等人<sup>[41]</sup>发现微波辐照同样也能选择性地生长 s-SWNTs，并且也同样发现手性角越大的 m-SWNTs 越容易被破坏。他们认为 m-与 s-SWNTs 的介电常数不同是微波辐照能选择性破坏 m-SWNTs 的原因。m-SWNTs 的介电常数大，在微波辐照中吸收的能量多，从而更容易被破坏。

### 2.1.2 化学刻蚀法 (Chemical Etching Method)

一般来说，m-SWNTs 的化学活性较大，容易与氧化剂反应而被刻蚀。因此在制备 SWNTs 的过程中，通入弱氧化剂，如水蒸气<sup>[34]</sup>，氧气<sup>[42]</sup>等就能选择性地刻蚀 m-SWNTs，从而得到 s-SWNTs。

Zhou 等人<sup>[34]</sup>在 CVD 法制备阵列 SWNTs 的过程中通入水蒸气，发现水蒸气可以选择性的刻蚀 m-SWNTs，最终在基底上留下 s-SWNTs 阵列，在最优条件下可制备含量高于 97% 的 s-SWNTs 阵列。需要注意的是：(1) 水蒸气浓度[H<sub>2</sub>O]合适。他们认为选择性生长 s-SWNTs 的前提是水蒸气对 m-SWNTs 的刻蚀速率( $R_{m, ETCH}$ )大于对 s-SWNTs 的刻蚀速率 ( $R_{s, ETCH}$ )，而水蒸气对 SWNTs 的刻蚀速率与[H<sub>2</sub>O]有关，因此只有在合适的[H<sub>2</sub>O]条件下才能满足  $R_{m, ETCH} > R_{s, ETCH}$ ；(2) [H<sub>2</sub>O]低于临界值。在合适的[H<sub>2</sub>O]范围内，如果[H<sub>2</sub>O]超过某个临界值[H<sub>2</sub>O]<sub>C</sub>，水蒸气会对 SWNTs 阵列产生较强的刻蚀，只有在[H<sub>2</sub>O]低于[H<sub>2</sub>O]<sub>C</sub>的条件下才能选择性的生长 s-SWNTs 阵列。研究表明[H<sub>2</sub>O]<sub>C</sub>在 307 和 450 μg/g 之间；(3) 碳源的通入速率低。他们在[H<sub>2</sub>O]相同的情况通入不同速率的碳源后发现碳源通入速率越高 s-SWNTs 的相对生成率越低。这是因为碳源通入速率越高 m-SWNTs 的生长速率越大，当 m-SWNTs 的生长速率大于  $R_{m, ETCH}$  时水蒸气对 m-SWNTs 的刻蚀作用不明显。

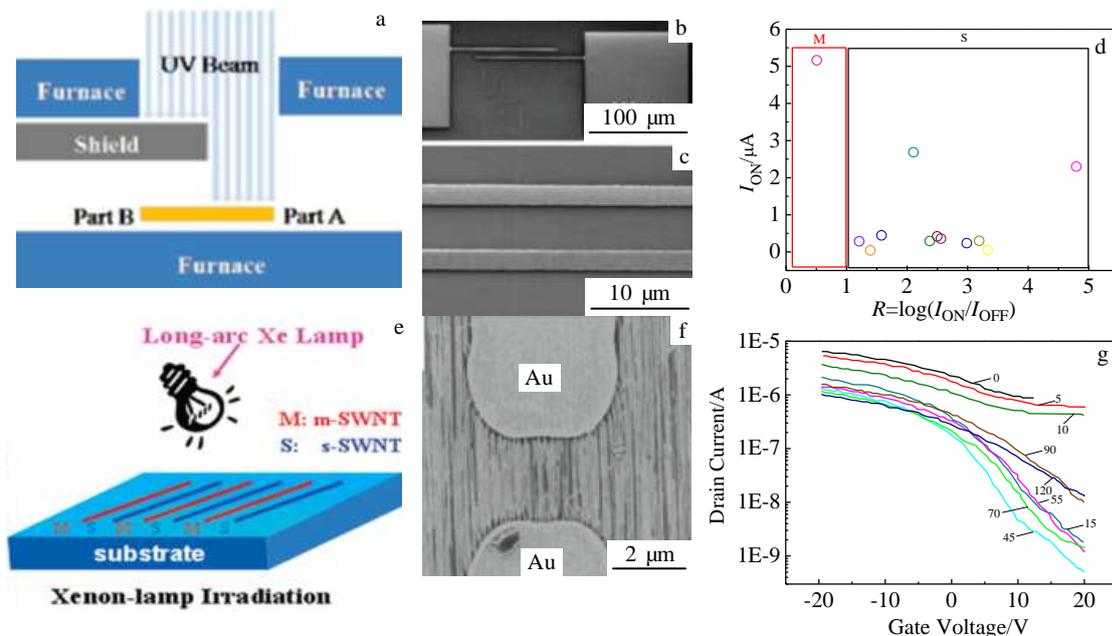


图 2 辐照法制备 s-SWNT

Fig.2 Selective growth of s-SWNTs by irradiation<sup>[36,39]</sup>: (a) schematic illustration of the comparison experiment for s-SWNT growth with UV, (b, c) low/high amplified SEM images of the SWNT-based FET structure, (d) plot of  $I_{ON}$  vs  $R = \log(I_{ON}/I_{OFF})$  for each FET, (e) schematic illustration of the idea of sorting out s-SWNT arrays using long-arc Xe-lamp irradiation, (f) SEM images of

SWNT-based FET device, (g)  $I_{ds}$ - $V_g$  plots after different Xe-lamp irradiation time (0, 5, 10, 15, 45, 75, 90, and 120 min) of one FET

Yu 等人<sup>[42]</sup>则利用  $O_2$  对 m-SWNTs 的刻蚀作用来选择性生长 s-SWNTs。他们在浮动催化剂 CVD 法制备 SWNTs 的气路中通入少量  $O_2$ , 当  $O_2$  的流量为 0.2 mL/min 时对 s-SWNTs 的促进生长作用最佳, 其制得的 s-SWNTs 的含量高达 90%。该工作的最大特点在于所制备的 s-SWNTs 的直径分布在 1.4~1.8 nm 之间。研究表明组装 FETs 的 s-SWNTs 的最佳直径为 1.6~2 nm, 在此直径范围内的 s-SWNTs 有高的开关比和低的接触电阻。因此该方法所制备的 s-SWNTs 可作为优异的 FETs 沟道材料, 如图 3 所示。该方法的另一个优点是利用浮动催化剂 CVD 法大量制备 SWNTs 的特点, 在通入适量  $O_2$  后同样可制备大量 s-SWNTs。

### 2.1.3 等离子增强 CVD 法 ( Plasma Enhanced CVD Method )

在等离子增强 CVD (PECVD) 系统中, 利用等离子效应同样可制备高含量的 s-SWNTs。该现象首先由 Li 等人<sup>[43]</sup>发现, 他们在自制的 PECVD 系统中制备 SWNTs 时, 意外地发现在产物中有高含量的 s-SWNTs。他们在选取 138 根 SWNTs 进行电运输测试后发现 124 根为 s-SWNTs, 即 s-SWNTs 的含量接近 90%, 如图 4a~4d 所示。其实 Li 等人开始的目标是利用 PECVD 来降低 SWNTs 的制备温度, 在较低的反应温度下 CMOS 器件的兼容性更好, 催化剂也更加稳定。PECVD 法制备 s-SWNTs 这一无意的发现给“原位”制备 s-SWNTs 提供了新的思路。

虽然 PECVD 法能够制备高含量 s-SWNTs, 但随机分布的碳纳米管会影响其性能, 只有阵列的碳纳米管才能最大限度地发挥其作用。为此, Qu 等人<sup>[44]</sup>通过优化 PECVD 参数和结合快速加热技术成功地制备了阵列 s-SWNTs, 并且直接用于 FETs。结果表明所测试的 FETs

性能优良, 开关比都高于  $10^2$ , 电子迁移率在  $4.2\sim 13\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  之间, 如图 4e 和 4f 所示。该方法不仅可以制备阵列 s-SWNTs 而且大大简化了实验流程, 为 FETs 的批量组装提供了可能性。

### 2.1.4 电学破坏法 (Electrical Breakdown Method)

电学破坏法制备 s-SWNTs 的方法首先被 Collins 等人报道<sup>[45]</sup>。为了选择性地移除 m-SWNTs, 他们首先施加正的栅压来关闭 s-SWNTs, 然后再施加较大偏压, 此时 m-SWNTs 由于电流导通加热而被破坏。电学破坏的过程, 如图 5a 所示; SWNTs 被电学破坏前后的  $G(V_g)$  曲线, 如图 5b 所示。从图中可以看出电学破坏后  $G(V_g)$  曲线有明显的电流下降, 这种电流调制作用是由高含量的 s-SWNTs 引起的, 表明电学破坏法对 s-SWNTs 具有高度选择作用。这种简单高效的方法可以将 s-SWNTs 的开关比提高几个数量级。该方法不仅对阵列 SWNTs 有效, 对基于随机排列 SWNTs 的 TFT 也有很好的效果<sup>[46-48]</sup>。值得指出的是, 电学破坏不仅仅是移除 m-SWNTs, 还能局部加热剪切长的 SWNTs。

Ng 等人<sup>[49]</sup>利用同样的方法对双壁碳纳米管 (DWNTs) 进行实验。结果表明电学破坏法对选择性制备半导体性的 DWNTs (s-DWNTs) 也有很好的效果。电流可以破坏金属性 DWNTs (m-DWNTs) 的内层和外层, 但对 s-DWNTs 却没有破坏。所得到的 s-DWNTs 电导为 600~1000 nS, 开关比达到 40 700, 比原始 DWNTs 提高 360 倍。

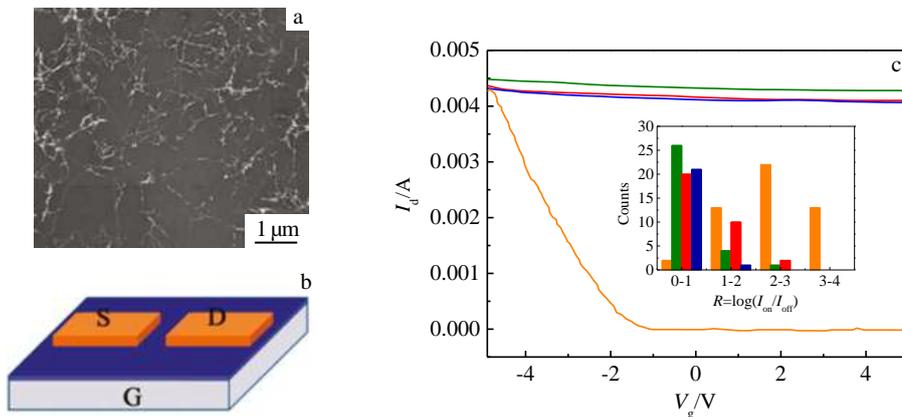


图 3 氧气辅助法制备 s-SWNT

Fig.3 Selective growth of s-SWNTs by oxygen-assisted floating catalyst chemical vapor deposition<sup>[42]</sup>: (a) SEM image of the SWNT thin film, (b) the configuration of SWNT based TFT, and (c) typical transport characteristics of SWNT-based TFTs

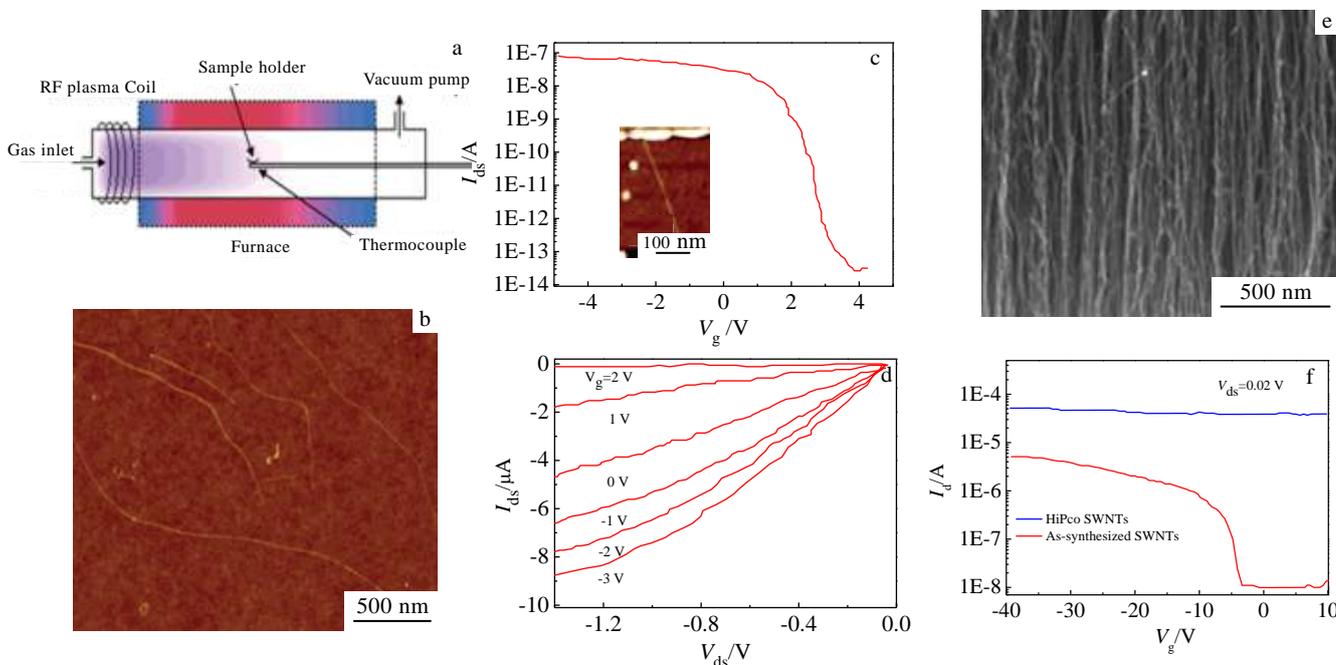


图 4 PECVD 法制备 s-SWNT

Fig.4 Selective growth of s-SWNTs by PECVD<sup>[43,44]</sup>: (a) schematic drawing of the PECVD reactor used for the synthesis of SWNTs, (b) AFM image of SWNTs, (c)  $I_{ds}$  vs  $V_g$  for a single-tube device, (d) current  $I_{ds}$  vs bias under various  $V_{ds}$ , (e) SEM image of the SWNTs array prepared by PECVD, and (f)  $I_d$  vs  $V_g$  for both the as-synthesized SWNT and HiPCO network devices

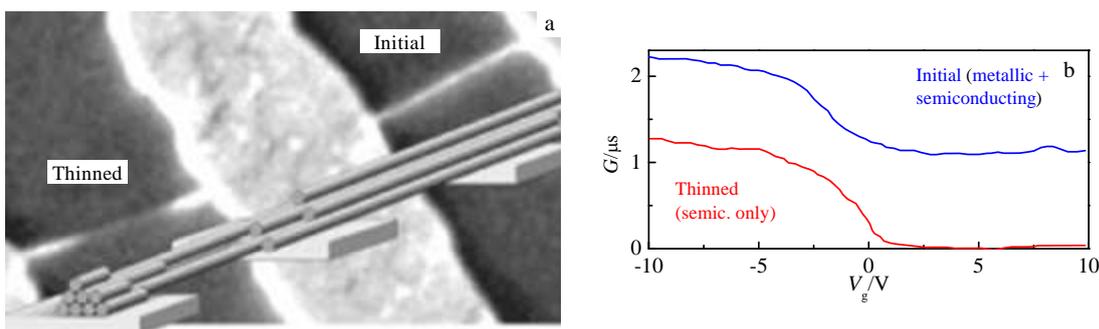


图 5 电学破坏法制备 s-SWNT

Fig.5 Selective growth of s-SWNTs by electrical breakdown<sup>[45]</sup>: (a) schematic drawing of the electrical breakdown of SWNT ropes and (b)  $G$  vs  $V_g$  for both the initial SWNT and treated by electrical breakdown

### 2.1.5 磁场辅助法 ( Magnetic Field Assisted Method )

众所周知，通过施加电场或磁场可以有效地控制

一维碳纳米材料的生长过程。其中对电场控制碳纳米管生长的研究较多<sup>[50,51]</sup>。本课题组在前期研究中发现外加电场不仅能够控制碳纳米管的生长方向，而且能

改变其直径、有序度等微结构特征<sup>[52, 53]</sup>。与电场相比, 研究磁场对一维碳纳米材料生长的诱导作用较少, 这可能与在制备过程中磁场较难施加, 以及磁场的大小较难控制等因素有关。一般施加磁场的方法可分为 3 种: 制备前引入、制备时引入和制备后引入。“制备前引入”是通过磁场控制催化剂的沉积方向来影响碳纳米管的生长方向<sup>[54]</sup>。“制备时引入”是通过外加磁场直接控制碳纳米管的生长<sup>[55]</sup>。“制备后引入”是根据碳纳米管径向和横向的磁化各向异性, 或者通过磁性材料修饰, 然后施加磁场对碳纳米管进行诱导有序排列<sup>[56]</sup>。实际上, 对碳纳米管生长的调控, 最好是在制备过程中引入磁场。在前期研究工作中, 本文作者发现在碳纳米管的生长过程中, 如果施加磁场进行诱导, 可以使一维碳纳米材料的结晶度提高、缺陷减少, 并且直径分布更加均匀<sup>[55, 57]</sup>。

基于以上原因, 本课题组利用 s-SWNTs 和 m-SWNTs 在电磁性能方面的差异, 进一步通过施加磁场来获得高含量的 s-SWNTs。有研究表明 s-SWNTs 在垂直和平行于长轴的方向都表现出逆磁性 ( $\chi < 0$ ), 而 m-SWNTs 在平行于长轴方向表现出顺磁性 ( $\chi > 0$ )<sup>[58]</sup>。磁化率的不同将会使 m-SWNTs 和 s-SWNTs 在磁场中的受力不同<sup>[59]</sup>, 因此可以选择性的诱导 s-SWNTs 在基底上沉积。我们的实验是在自制的磁场辅助浮动催化剂化学气相沉积 (FCCVD) 系统中完成的, 中心磁场强度连续可调, 最大可达 1 T<sup>[60]</sup>。图 6a 为实验装置示意图。本实验中二茂铁和硫做催化剂,  $\text{CH}_4$  为碳源, SWNTs 在高温区生长然后在低温区 ( $< 60^\circ\text{C}$ ) 连续沉积。本方法最大的优点是可以在各种基底“一步”沉积

SWNTs, 如  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 、玻璃、甚至是有机聚合物, 而且 SWNTs 的密度可以通过反应时间来控制。图 6b 为不同磁场强度下制备的 SWNTs 在 633 nm (1.96 eV) 激光下的径向呼吸振动 (RBM) 峰。可以看出 s-SWNTs 和 m-SWNTs 的 RBM 峰分别在  $100\sim 150\text{ cm}^{-1}$  和  $180\sim 220\text{ cm}^{-1}$ , 随着磁场强度的增大, s-/m-SWNTs 的 RBM 峰强比逐渐增大, 当磁场强度达到 1 T 时基本无法观察到 m-SWNTs 的 RBM 峰, 表明磁场对 s-/m-SWNTs 的调控生长作用非常明显。为了更加精确地表征 s-SWNTs 的含量, 本文作者测试了 40 根单根碳管的电学性能, 如图 6c 和 6d 所示。测试结果表明, s-SWNTs 的含量高达 95%。本实验中误差的计算方法为  $1.96 [p(1-p)/n]^{1/2}$ , 其中  $p$  为测得的含量,  $n$  为所测碳管数量<sup>[43]</sup>。因此, 考虑到误差的存在, 我们的 s-SWNTs 含量能达到 99%。

相比于其他“原位”制备方法, 磁场辅助法具有如下优势: (1) 操作简单, 成本低; (2) 基底置于常温下, 可以在有机物等基底上直接沉积; (3) 可以实现连续大量制备。

## 2.2 m-SWNTs 的“原位”选择性制备

目前选择性制备 m-SWNTs 的报道很少。Zhang 等人<sup>[61]</sup>通过在高温下通入  $\text{SO}_3$  刻蚀 s-SWNTs, 从而制备高含量的 m-SWNTs。此方法简便易行, 无需任何后续处理过程。另外, 该方法的产量也很大, 在 2 h 内可以制备 5 mg 的 m-SWNTs。Voggu 等人<sup>[62]</sup>则利用电弧放电法在  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  气氛下选择性地制备出了含量高于 90% 的 m-SWNTs。在他们的研究中  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  是成功制备

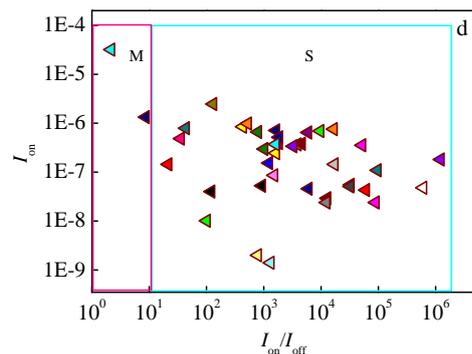
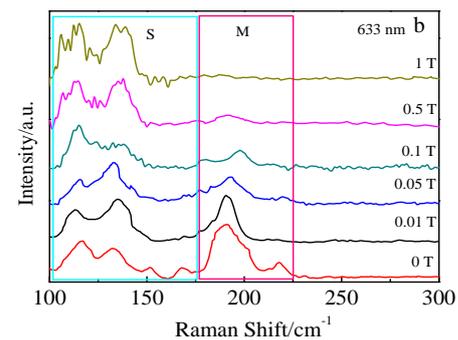
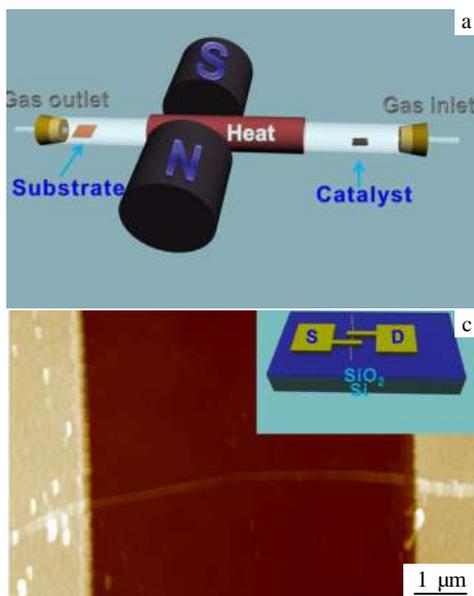


图 6 磁场辅助法制备 s-SWNT

Fig. 6 Selective growth of s-SWNTs by magnetic field assisted method<sup>[60]</sup>: (a) schematic diagram of the magnetic field-assisted FC-CVD reactor, (b) typical RBM Raman spectra of the SWNTs samples using the excitation laser wavelengths of 633 nm, (c) typical AFM image of single SWNT on two electrodes (the inset shows the schematic diagram of the configuration of the transistor based on single SWNT, and (d) plot of  $I_{on}$  vs  $I_{on}/I_{off}$  for each transistor

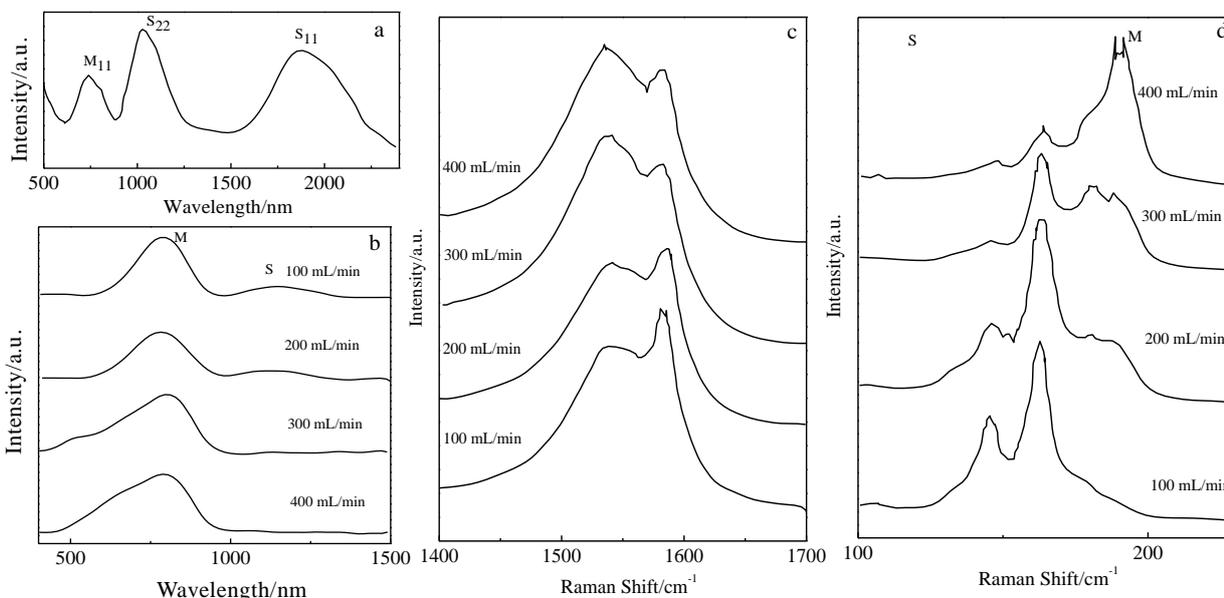


图 7 通入  $Fe(CO)_5$  来选择性制备 m-SWNT

Fig. 7 Selective growth of m-SWNTs by feeding  $Fe(CO)_5$ <sup>[62]</sup>: absorption spectra of SWNTs obtained in the absence (a) and presence (b) of  $Fe(CO)_5$ ; Raman spectra of SWNTs in the presence of  $Fe(CO)_5$  vapor: (c) G-bands, (d) RBM bands

m-SWNTs 的关键。在没有  $Fe(CO)_5$  气氛条件下制备的产物光学吸收谱中有  $M_{11}$ ,  $S_{22}$ ,  $S_{33}$  的峰, 表明其中含有大量 s-SWNTs。在  $Fe(CO)_5$  气氛条件下制备的产物光学吸收谱中主峰为  $M_{11}$  峰, 且  $M_{11}$  的峰强随  $Fe(CO)_5$  的流速增大而增强, 表明 m-SWNTs 的含量随  $Fe(CO)_5$  的流速的增大而增大, 如图 7 所示。

### 3 结束语

目前的“原位”选择性制备技术各有优缺点: 辐照法的优点是能在基底上直接生长 s-SWNTs, 缺点是对碳管的结构会有破坏; 化学刻蚀法的优点是产量大, 但获得的 SWNTs 缺陷较多; PECVD 法的优点是能生长阵列的 s-SWNTs 而且能降低制备温度, 但该方法对仪器设备的要求高, 而且 SWNTs 的产量低; 电学破坏法具有最高的选择效率 (100%), 但操作步骤复杂; 磁场辅助法的优点是选择效率高 (99%)、产量大, 但也存在制备参数不易控制的缺点。

因此, 进一步开发出能够实现产量高、纯度高、操作简便的选择性制备技术是今后的研究目标。从产量和纯度的角度分析, 磁场辅助法具备很好的应用前景, 是未来 SWNTs 分离研究努力的方向。本课题组的电磁铁所能提供的最大磁场强度为 1 T, 在未来实验中如果选用更强的磁场, 有望制备含量为 100% 的 s-SWNTs。此方法简便易行, 且能大规模生产, 能够满足商业化应用。此外, 为了获取结构可控、手性单一的 SWNTs, 精确控制合成研究是另一个重要方向, 在未来也可以通过磁场调控生长单一手型的 SWNTs。碳纳米管的可控制备技术与分离技术相辅相成, 未来在这 2 个领域取得的任何技术进步与革新都将大大推动 SWNTs 的实际广泛应用。

### 参考文献 References

[1] Yang F, Wang X, Zhang D et al. Nature[J], 2014, 510(7506):

- [2] Park J, Reid O G, Blackburn J L *et al. Nat Commun*[J], 2015, 6: 8809
- [3] Matsumoto N, Oshima A, Yumura M *et al. Nanoscale*[J], 2015, 7(19): 8707
- [4] Seabron E, MacLaren S, Xie X *et al. ACS Nano*[J], 2016, 10(1): 360
- [5] Niu Z, Dong H, Zhu B *et al. Adv Mater*[J], 2013, 25(7): 1058
- [6] Kong J, Franklin N R, Zhou C *et al. Science*[J], 2000, 287(5453): 622
- [7] Luo C, Li F, Li D *et al. ACS Appl. Mater Interfaces*[J] 2016, 8(45): 31 256
- [8] Appenzeller J, Martel R, Derycke V *et al. Microelectron Eng* [J], 2002, 64(1-4): 391
- [9] Dai H, Rinzler A G, Nikolaev P *et al. Chem Phys Lett*[J], 1996, 260(3-4): 471
- [10] Lu F, Meziani M J, Cao L *et al. Langmuir*[J], 2011, 27(8): 4339
- [11] Unalan H E, Fanchini G, Kanwal A *et al. Nano Lett*[J], 2006, 6(4): 677
- [12] Kumar A, Zhou C. *ACS Nano*[J], 2010, 4(1): 11
- [13] Kong J, Franklin N, Zhou C *et al. Science*[J], 2000, 287(5453): 622
- [14] Lu J, Yuan D, Liu J *et al. Nano Lett*[J], 2008, 8(10): 3325
- [15] Li J, Franklin A D, Liu J. *Nano Lett*[J], 2015, 15(9): 6058
- [16] Wang Y, Liu Y Q, Wei D C *et al. J Mater Chem*[J], 2007, 17(4): 357
- [17] Jeffrey L B, Teresa M B, Matthew C B *et al. ACS Nano*[J], 2008, 2(6): 1266
- [18] Wang B, Patrick P, Wei L *et al. J Am Chem Soc*[J], 2007, 129(29): 9014
- [19] Ding L, Tselev A, Wang J Y *et al. Nano Lett*[J], 2009, 9(2): 800
- [20] Harutyunyan A R, Chen G, Paronyan T M *et al. Science*[J], 2009, 326(5949): 116
- [21] Chiang W H, Mohan Sankaran R. *Nat Mater*[J], 2009, 8(11): 882
- [22] Liu B, Liu J, Li H-B *et al. Nano Lett*[J], 2015, 15(1): 586
- [23] Iijima S, Ichihashi T. *Nature*[J], 1993, 363(6430): 603
- [24] Iijima S. *Nature*[J], 1991, 354(6348): 56
- [25] Jones D E H. *Nature*[J], 1996, 381(6581): 384
- [26] Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Saito R *et al. Phys Rep*[J], 2005, 409(2): 47
- [27] Saito R, Fujita M, Dresselhaus G *et al. Appl Phys Lett*[J], 1992, 60(18): 2204
- [28] Wildoer J W G, Venema L C, Rinzler A G *et al. Nature*[J], 1998, 391(6662): 59
- [29] Odom T W, Huang J L, Kim P *et al. Nature*[J], 1998, 391(6662): 62
- [30] Krupke R, Hennrich F, Lo hneysen H *et al. Science*[J], 2003, 301(5631): 344
- [31] Hong G, Zhou M, Zhang R *et al. Angew Chem Int Ed*[J], 2011, 50(30): 6819
- [32] Arnold M S, Green A A, Hulvat J F *et al. Nat Nanotechnol*[J], 2006, 1(1): 60
- [33] Lemieux M C, Roberts M, Barman S *et al. Science*[J], 2008, 321(5885): 101
- [34] Zhou W, Zhan S, Ding L *et al. J Am Chem Soc*[J], 2012, 134(34): 14 019
- [35] Zhang G, Qi P, Wang X *et al. Science*[J], 2006, 314(5801): 974
- [36] Hong G, Zhang B, Peng B *et al. J Am Chem Soc*[J], 2009, 131(41): 14 642
- [37] Sun D, Timmermans M Y, Tian Y *et al. Nat Nanotechnol*[J], 2011, 6(3): 156
- [38] Engel M, Small J P, Steiner M *et al. Aligned ACS Nano*[J], 2008, 2(12): 2445
- [39] Zhang Y, Zhang Y, Xian X *et al. J Phys Chem C*[J], 2008, 112(10): 3849
- [40] Huang H J, Maruyama R, Noda K *et al. J Phys Chem C*[J], 2006, 110(14): 7316
- [41] Shim H C, Song J W, Kwak Y K *et al. Nanotechnology*[J], 2009, 20(6): 065 707
- [42] Yu B, Liu C, Hou P *et al. J Am Chem Soc*[J], 2011, 133(14): 5232
- [43] Li Y, Mann D, Rolandi M *et al. Nano Lett*[J], 2004, 4(2): 317
- [44] Qu L, Du F, Dai L. *Nano Lett*[J], 2008, 8(9): 2682
- [45] Collins P G, Arnold M S, Avouris P. *Science*[J], 2001, 292(5517): 706
- [46] Yuan D N, Ding L, Chu H B *et al. Nano Lett*[J], 2008, 8(8): 2576
- [47] Zhou Y X, Gaur A, Hur S H *et al. Nano Lett*[J], 2004, 4(10): 2031
- [48] Seidel R, Graham A P, Unger E. *Nano Lett*[J], 2004, 4(5): 831
- [49] Ng A L, Sun Y, Powell L *et al. Small*[J], 2015, 11(1): 96
- [50] Xu F, Liu X, Tse S D. *Carbon*[J], 2006, 44(3): 570
- [51] Liao C, Zhang Y, Pan C. *J Appl Phys*[J], 2012, 112(11): 114 310
- [52] Bao Q, Zhang H, Pan C. *Appl Phys Lett*[J], 2006, 89(6): 063 124
- [53] Bao Q, Pan C. *Nanotechnology*[J], 2006, 17(4): 1016

- [54] Lee K H, Cho J M, Sigmund W. *Appl Phys Lett*[J], 2003, 82(3): 448
- [55] Luo C, Fu Q, Pan C. *Sci Rep*[J], 2015, 5: 9062
- [56] Stoffelbach F, Aqil A, Jerome C *et al Chemical Communications*[J], 2005, 36: 4532
- [57] Zhang J, Pan C. J. *Phys Chem C*[J], 2008, 112(35): 13470
- [58] Shaver J, Parra-Vasquez A N G, Hansel S *et al. ACS Nano*[J], 2009, 3(1): 131
- [59] Pamme N. *Lab Chip*[J], 2006, 6(1): 24
- [60] Luo C, Wan D, Jia J *et al. Nanoscale*[J], 2016, 8: 13017
- [61] Zhang H, Liu Y, Cao L *et al. Adv Mater*[J], 2009, 21(7): 813
- [62] Rao C N R, Voggu R, Govindaraj A. *Nanoscale*[J], 2009, 1(1): 96

## “In Situ” Selective Growth of Semiconducting and Metallic SWNTs: A Review

Luo Chengzhi<sup>1,2</sup>, Li Fangying<sup>2</sup>, Pan Chunxu<sup>1,2</sup>

(1. Shenzhen Research Institute, Wuhan University, Shenzhen 518057, China)

(2. School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

**Abstract:** Single-walled carbon nanotubes (SWNTs) are the ideal candidates for making next-generation electronic circuits because of their high strength, high toughness, high thermal stability, and superior electrical conductivity. However, achieving these goals is extremely challenging because the as-grown SWNTs contain mixtures of semiconducting (s-) and metallic- (m-) SWNTs, typically inadequate for integrated circuits. It has attracted much recent attention that how we can separate these two species according to their electronic structure and chemical activity. Herein, this review focuses on the “in situ” methods and techniques for the selective growth of s- and m-SWNT. Based on the understanding of the growth mechanism of those strategies, we try to propose the general guideline on how to develop the optimal condition for large-scaled growth of s- and m-SWNTs.

**Key words:** single-walled carbon nanotubes; semiconducting; metallic; in situ; selective growth

---

Corresponding author: Pan Chunxu, Ph. D., Professor, School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, P. R. China, Tel: 0086-27-68752481-8186, E-mail: cxpan@whu.edu.cn