

## 基于单壁碳纳米管的功能分子电子器件研究

刘松<sup>a</sup> 郭雪峰<sup>\*,a,b</sup>

(<sup>a</sup> 北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

(<sup>b</sup> 北京大学工学院材料科学和工程系 北京 100871)

**摘要** 单壁碳纳米管具有完美的一维纳米结构、良好的导电性和电子弹道输运特性，被认为是新一代电子学器件的重要基础材料。作者介绍了两种构筑基于单壁碳纳米管的功能化场效应晶体管的策略，使用纳米刻蚀法可以制备稳定的功能化单分子器件，使用表面化学修饰法则提供了发展新型纳米传感器件的简易途径。针对分子与电极间的非欧姆接触问题，作者着重介绍了制备羧基功能化单壁碳纳米管点电极的普适性方法，并将导电分子通过酰胺键共价嵌入碳纳米管电极之间，从而制备稳定的单分子电子器件。这一体系为发展无需标记、高选择性的快速单分子检测方法提供了机会，在实际的工业应用及基础科学研究中都具有广阔的应用前景。

**关键词** 单壁碳纳米管；单分子器件；纳米刻蚀法；表面化学修饰

## Functional Single-Walled Carbon Nanotube-based Molecular Devices

Liu, Song<sup>a</sup> Guo, Xuefeng<sup>\*,a,b</sup>

(<sup>a</sup> College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

(<sup>b</sup> Department of Materials Science and Engineering, College of Engineering, Peking University, Beijing 100871)

**Abstract** Because of the nature of their one-dimensional structure, good conductivity and excellent ballistic transport property, single-walled carbon nanotubes have been considered as an important nanomaterial in building a new generation of electrical circuits. In this article, we mainly focus on two strategies developed for installing diverse functionalities into single-walled carbon nanotube-based molecular transistors: nanolithographic method and surface chemical modification. To overcome ill-defined contacts between molecules and electrodes, we highlight the current effort and direction in the creation of reliable single-molecule devices using carboxylic acid-functionalized single-walled carbon nanotubes as nanogapped point contacts. These contacts are made by high-resolution electron beam lithography and oxygen plasma oxidative etching. Electrically functional molecules are then covalently bridged into the nanogaps through robust amide linkages, thus forming stable molecular electronic devices. These results open up new opportunities to develop unique single-molecule biosensors with high selectivity and high speed, which hold great promise in both industrial applications and basic scientific researches.

**Keywords** single-walled carbon nanotube; single-molecule device; nanolithography; surface chemical modification

## 1 引言

根据需要的性质通过合理设计用功能分子材料对纳米导电材料进行修饰可以将各种外部的输入信号转变为易于监测的电学输出信号，在开关、检测以及传感领域具有广阔的潜在应用价值，也是模拟自然界中生命现象如生物体系中的视觉过程、光合作用等功能的重要手段之一<sup>[1~3]</sup>。尤其是，将一维(1D)纳米导电材料，如纳米线、纳米管等制备成功能化的电子器件在微/纳电子学领域已经引起了研究者广泛的关注<sup>[4~6]</sup>。1D 纳米材料可以作为开关及传感器件优良的后备材料主要是由于其减小的维度特性。例如，将材料的维度缩小至纳米尺度时可以大大增强材料表面化学的重要作用，此时表面和

待分析物在尺寸大小上是匹配的。同时，低维度也带来了超微小的结构以及超大的比表面积。由维度减小带来的上述两方面的协同效应赋予了这类材料独特的性能，对局域化学环境的变化具有超高的灵敏度。另一方面，将器件的尺寸微小化到纳米量级也符合工业界传统硅基的互补型金属氧化物半导体(CMOS)器件发展的迫切需求。因此，发展不同纳米材料及其相应器件，特别是外部刺激响应的功能化纳米/分子器件具有十分重要的意义。在这方面，碳纳米材料如单壁碳纳米管(SWNT)，由于具有独特的结构和物理化学性能，并随着 SWNT 的合成技术和纯化方法的不断完善，近 10 年来被科研工作者广泛用于构建功能化的纳米器件，并进行了很多探索。基于 SWNT 的器件包括：单电子晶体管、分子二

\* E-mail: guoxf@pku.edu.cn; Fax: 010-62757789

Received January 6, 2013; published February 20, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21225311, 51121091 and 2112016), the National Key Basic Research Program of China (973) (No. 2012CB921404), the 111 Project (No. B08001) and the BSTSP (No. 2009A01).

项目受国家自然科学基金(Nos. 21225311, 51121091, 2112016)、国家重点基础研究发展计划(973) (No. 2012CB921404)、高等学校学科创新引智计划 (No. B08001)和北京市科技新星(No. 2009A01)资助。

极管、存储元件和逻辑门等; SWNT 超强的抗张强度使其可用于制造 SWNT 加强纤维和用作聚合物添加剂; 在分析化学领域, 碳纳米管表面容易通过自组装的方式结合功能分子、生物分子或者引入纳米探针分子, 适于发展各种特定用途的生物/化学传感器及纳米探针; 高的比表面积和极强的吸附性可使碳纳米管作为储氢、储能材料等。对单壁碳纳米管进行功能化修饰, 可以有效调节碳纳米管的能带结构, 增强对外界刺激的信号响应, 有望突破简单器件的结构类型, 制备具有新型结构的碳纳米管电子电路及集成电路。因此, 单壁碳纳米管器件的功能化一直是这一研究领域的热门话题之一。

## 2 单壁碳纳米管的结构特征

自从 1991 年 Iijima<sup>[7]</sup>发现碳纳米管至今, 如何将碳纳米管作为应用材料在很多领域都引起了人们的极大关注<sup>[8~10]</sup>。碳纳米管具有最简单的原子组成与键合方式, 但却是具有最丰富多样的结构及结构-性质关系的纳米材料。碳纳米管是具有独特结构、力学及电学性能的圆柱形物质, 直径从 1 nm 至几十 nm 不等, 长度可达厘米级别。根据它的(超)结构, 可以将碳纳米管分为两类, 即多壁碳纳米管和单壁碳纳米管。多壁碳纳米管由多层同心的圆柱组成, 相邻层之间的间距为 0.34 nm, 而单壁碳纳米管可以视为由单层石墨烯卷曲而成的无缝隙的圆柱结构。SWNT 的 1D 纳米结构、单层的原子表面以及延伸弯曲的  $\pi$  共轭体系给予了其超常的拉伸能力、优良的热传导性能、电子弹道运输特性以及超高的弹性。SWNT 表面蜂窝状六边形网格中的碳原子排列具有螺旋性。这种螺旋性及直径带来了碳纳米管电子态的显著差异, 因此带来了 SWNT 多样的电学特性。也就是说, SWNT 可能是金属性的, 也可能是半导体性的。金属性的碳管已经成为研究准一维固态体系中多种量子现象的模型体系, 包括单电子传导、拉廷格液体、弱离域效应、弹道传输以及量子干涉, 而半导体管被用来构建新型的纳米电子学器件, 包括晶体管、逻辑器件、记忆器件及传感器件等。目前碳纳米管可以使用多种不同的方法进行有效的制备合成<sup>[8~10]</sup>。

## 3 基于单壁碳纳米管电极的单分子器件

大量的实验和理论研究表明, 可以使用单个有机分子构建功能化的光电子器件, 在分子水平上研究分子的本征电荷输运性质及分子间的随机相互作用<sup>[11~13]</sup>。为此目的, 很多课题组致力于发展单分子器件制备方法的研究, 其中金属-分子-金属的器件模型最为常见。这些基于金属-分子-金属异质结的单分子器件存在的问题主要表现为: 由于常用的硫醇分子易被氧化聚集, 电极与分子间形成了不确定的非欧姆接触; 金属点电极的加工工艺复杂, 且难以精确控制电极的构型及所测量的分子数目。因此, 实验中所测得的分子电导的数值分布范

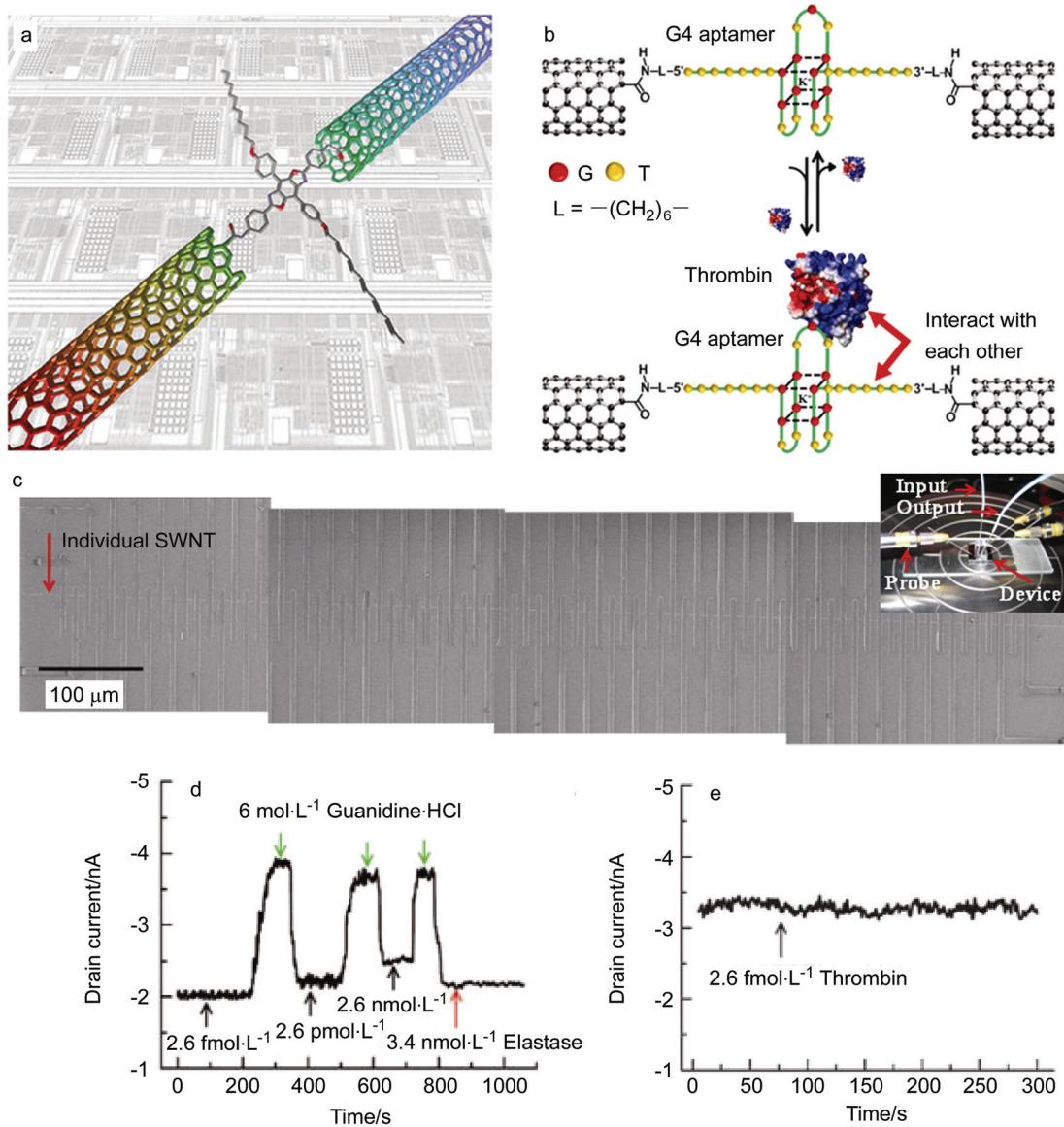
围较大, 实验和理论计算结果存在较大差异<sup>[14,15]</sup>。在种种问题中, 毋庸置疑, 电极与分子之间的接触界面问题是电导测量中至关重要的问题之一。在综合考虑上述问题的基础上, 哥伦比亚大学 Nuckolls 教授<sup>[2,16~21]</sup>实验室建立发展了一套构建单分子器件的新体系(图 1a)。该方法将 SWNT 精确切割形成具有纳米间隙的分子点电极, 然后通过酰胺共价键与一个或者少数几个分子导线连接起来, 形成闭合回路。分子电路中所有的单元均具有天然较小的维度, SWNT 是一维弹道导电性质的导体或者半导体, 其直径范围和中间连接的分子导线具有匹配的大小尺度。选择 SWNT 作为点电极主要基于以下考虑: 首先, 单壁碳纳米管是由碳元素组成的具有分子尺寸的导体或半导体, 它本身就是一个大分子, 与其它分子之间存在灵活的化学反应, 而且易于纳米加工; 其次, 碳纳米管实际上可以看作是石墨卷曲而成的柱状结构, 因此它们可以通过内在的  $\pi$  共轭网络表现出良好的导电性; 第三, 碳纳米管由于具有不同的尺寸和手性, 可以是金属性的, 也可以是半导体性的, 从而提供了丰富的与分子能级相匹配的能带。所以碳纳米管凭借着其丰富的化学性质和物理性质可以作为优良的分子点电极。

这一体系是将自上而下的器件加工与自下而上的分子自组装相结合, 通过精细的电子束刻蚀和氧等离子体氧化切割技术, 在单壁碳纳米管中构造 1~10 nm 的纳米间隙, 同时间隙的两端被自动羧基功能化。通过酰胺键的连接形式, 一个或者少数几个分子可以嫁接在碳纳米管电极之间。这些通过酰胺共价键连接的分子结的化学接触非常稳定, 能够承受较大的环境变化。这种性质使得能够在合成的分子骨架中引入分子特定的功能, 从而赋予分子器件特殊的性质。例如, 在分子骨架中可以增加对 pH 值、氧化还原、光等敏感的具有开关性质的功能化基团, 也可以引入金属离子的识别位点。而且, 该方法还可以提供多组分结构组装的策略, 使器件能够对蛋白质/基底相互作用及 DNA 杂交等生物过程具有选择性的识别响应。

前期工作证明, 我们能够在单分子事件的水平上检测蛋白质与基底的结合过程<sup>[20]</sup>, 而且能够探索单独的 DNA 完整双链结构的本征电荷输运性质及其与  $\pi$ - $\pi$  堆积完整性的依赖关系<sup>[21]</sup>。然而这些研究还是静态的, 并未实现实时地检测生物分子之间的相互作用。针对这一问题, 为了将快速的实时测量与单分子器件的高灵敏度结合在一起, 我们进一步发展了一套新的测量体系<sup>[22]</sup>。在这一研究中, 单个的 DNA 适配体和 SWNT 的点电极结合形成单分子器件, 可以高选择性、可逆地检测特异性结合的蛋白质凝血酶(图 1b)。经过凝血酶处理之后, 适配体功能化的单分子器件显示出一致的电导增加的现象。我们认为, DNA 和凝血酶之间的相互作用稳定了 DNA 分子的四链体结构, 从而增强了 DNA 分子内碱基对之间的  $\pi$ - $\pi$  相互作用和其相应的电荷传输性能, 这是

造成器件电流增加的主要原因。为了实现实时的动态测量，经过两次光刻过程，我们设计并制备得到了含有约 79 个等同的 SWNT 晶体管器件的重复阵列。这一器件设计可以与微流控技术相结合，使得我们不但可以检测蛋白质，还能够实时监测 DNA 和蛋白质的随机相互作用(图 1c)。经过不同浓度的凝血酶溶液处理之后(从  $2.6 \text{ fmol} \cdot \text{L}^{-1}$  至  $2.6 \text{ pmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，再增加至  $2.6 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )，器件

表现出可逆并且相似的导电性的变化。更重要的是，这些器件并未表现出明显的浓度依赖性现象，有力地证明了器件的单分子灵敏度特性(图 1d)。继续引入对照弹性蛋白酶 E，同一器件并未显示出明显的电导变化。使用不与凝血酶结合的对照 DNA (Con-A)连接得到的器件在相同处理条件下(凝血酶  $2.6 \text{ fmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )，仍然观察不到显著的电导变化(图 1e)。这些对照实验进一步证明这



**图 1** (a) 使用 SWNT 作为点电极制备得到的单分子器件的示意图、(b) 单分子传感器在单分子水平上检测蛋白质分子的示意图、(c) SWNT 集成器件的扫描电镜照片(插入图形为实时测量过程中单分子器件的光学照片)、(d) 适配体连接的器件在不同浓度(从  $2.6 \text{ fmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $2.6 \text{ pmol} \cdot \text{L}^{-1}$  至  $2.6 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )的凝血酶的 Tris-HCl 缓冲溶液及  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸胍溶液交替处理以及最后弹性蛋白酶 E ( $3.4 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 处理过程中器件电流随时间的变化曲线及(e) Con-A 连接的对照器件在  $2.6 \text{ fmol} \cdot \text{L}^{-1}$  凝血酶的 Tris-HCl 缓冲溶液处理过程中器件电流随时间的变化曲线(上述结果的测量条件为:  $V_D = -50 \text{ mV}$ ,  $V_G = 0 \text{ V}$ )

**Figure 1** (a) Schematic of single-molecule devices using SWNT point contacts, (b) schematic representation of the sensing design showing how single-molecule devices can detect proteins at the single-molecule level, (c) SEM images showing highly integrated identical SWNT devices (Inset shows an optical image of a single-molecule device during real-time measurements), (d) current-versus-time data recorded for an aptamer-rejoined device upon alternate additions of the thrombin Tris-HCl buffer solution at different concentrations (from  $2.6 \text{ fmol} \cdot \text{L}^{-1}$  to  $2.6 \text{ pmol} \cdot \text{L}^{-1}$  and  $2.6 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), the  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  guanidine HCl solution, and finally the elastase ( $3.4 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) Tris-HCl buffer solution and (e)  $I$ - $V$  plot recorded for a Con-A-rejoined device upon injection of  $2.6 \text{ fmol} \cdot \text{L}^{-1}$  thrombin in Tris-HCl buffer solution (all the measurements were performed at  $V_D = -50 \text{ mV}$  and  $V_G = 0 \text{ V}$ )

种蛋白质检测的方法具有很好的选择性。综上所述,这一方法有可能发展成为具有高选择性和单分子灵敏度,能够实时地非标记地可逆检测DNA-蛋白质相互作用的可靠平台。

DNA的双螺旋结构具有天然独特的分子识别性质,能够自组装成特定的二维或三维结构,因此DNA分子可能实现自下而上的分子电子器件和电路的组装<sup>[23,24]</sup>。然而,前期工作表明,DNA的导电性并不高<sup>[21,22]</sup>。要想使DNA成为纳米器件中具有优良导电性的分子导线,需要进一步提高DNA分子的导电性。理论预测,将DNA中的几个或者所有的Watson-Crick碱基对取代为金属复合物的非天然碱基对可能会解决DNA导电性差的问题<sup>[25~27]</sup>。使用SWNT作为点电极,我们测量了含有金属碱基对的非天然DNA分子的导电性<sup>[28]</sup>。实验结果表明,含有一个H-Cu<sup>2+</sup>-H金属碱基对的双链DNA具有和天然DNA双链结构可比的导电性,相比之下,只含有配位基团而未结合金属离子的双链DNA导电性明显下降。这是因为H-Cu<sup>2+</sup>-H基团与邻近的碱基对平行,能够维持DNA结构的稳定性,增强碱基之间的π堆积,有利于DNA电荷的传输,而未结合金属离子的配位基团相当于错配的碱基对,从而降低DNA的导电性<sup>[21]</sup>。基于这一事实,通过对DNA连接的单分子器件进行Cu<sup>2+</sup>和螯合剂EDTA的交替处理,我们实现了器件电导

导通-闭合的开关现象(图2)。另外,统计研究结果表明三金属配位的DNA分子的平均导电性要明显比单金属配位的DNA分子的平均导电性高。因此,该实验第一次研究了metallo-DNA的导电性,实现了对DNA分子导电性的调控,并在实验上证明了在DNA主链中合理地引入多个连续的金属碱基对可以增强天然DNA导电性的理论猜想。这项研究不仅提供了一条利用DNA分子构建开关器件的新途径,而且搭建了分子电子器件与生物体系相结合的桥梁,为分子电子器件在生命科学和疾病研究中的进一步应用奠定基础。

#### 4 表面功能化修饰的SWNT器件

在SWNT众多重要的特性之中,电学性质尤为引人注目。SWNT具有的高迁移率及电子弹道运输的特性,使其在硅基器件尺寸微小化过程中被广泛研究,有望成为新一代电子学器件的新材料,如纳米电子学、自旋电子学等。第一个碳纳米管场效应晶体管(FET)器件在1998年分别在Delft大学Dekker课题组<sup>[29]</sup>和IBM的Avouris课题组<sup>[30]</sup>独立完成。这两个工作带动了世界范围内碳纳米管电子学研究的全面展开。经过十几年的研究,学术界及工业界的研究已经证明碳纳米管在众多领域都有潜在的应用前景,如开关、传感、分子电子学、

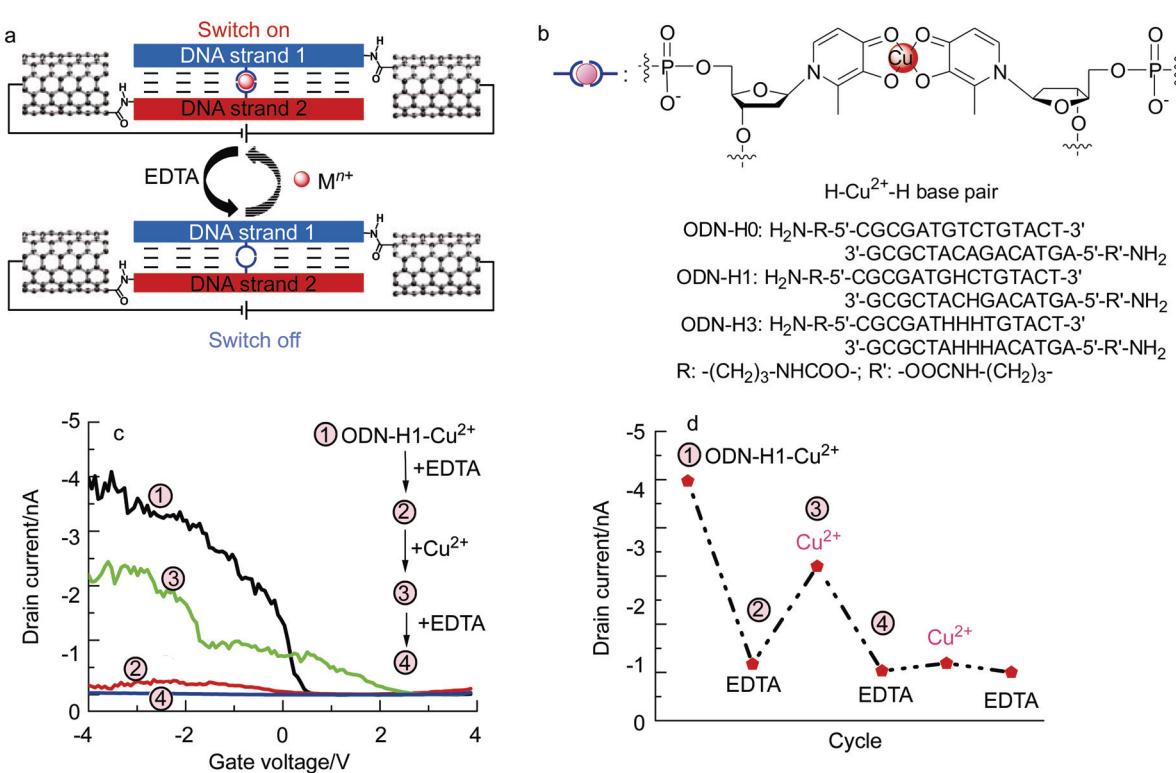


图2 (a)金属DNA连接器件的传感过程示意图、(b)Cu<sup>2+</sup>调节的金属碱基对的分子结构及所用DNA序列、(c)一个典型器件在不同状态下的I-V曲线及(d)同一器件在EDTA和Cu<sup>2+</sup>交替处理下的开关循环

**Figure 2** (a) Schematic representation of the sensing process of metallo-DNA-bridged devices, (b) molecular structure of the Cu<sup>2+</sup>-mediated base pair and DNA sequences used in this study, (c) the I-V curves of a typical device at different stages and (d) the switching cycles for the same device upon alternate treatments of EDTA and Cu<sup>2+</sup> ions

场发射器件、药物开发及运输、催化剂载体、储氢材料、光电器件、高性能复合材料的组分等<sup>[31,32]</sup>.

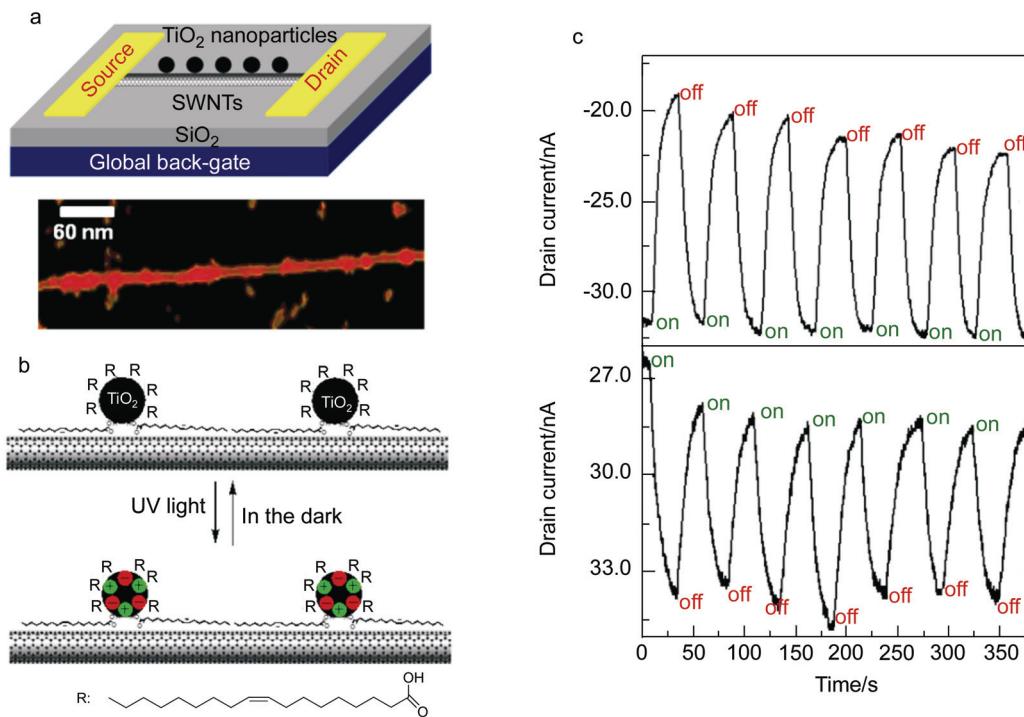
由半导体型 SWNT 构建的 FET 器件能够在室温大气环境下工作. 在一个标准的 SWNT FET 器件中, SWNT 和金属源漏极相连. 器件的第三个电极即栅极通过与导电沟道在介电层发生的电容耦合诱发碳纳米管中的载流子, 这些载流子在源漏偏压的驱动下发生定向运动, 从而实现器件的导电性及其调控. 对于 p 型 SWNT 来说, 施加正的栅压使得载流子耗尽, 从而降低导电性, 而施加负的栅压导致载流子的聚集, 从而增加导电性. FET 器件导电性的栅压依赖性使其成为研究传感机制的电学特征的最适模型, 栅极介电层局域环境改变引起的电场变化与通过栅电极施加电压的效果类似. 由于 SWNT 的每个原子均暴露在环境中, 环境的微小变化即可带来电学性质的巨大改变. 这些都奠定了 SWNT 在传感器件中应用的基础.

当分析物与 SWNT 采取非共价修饰的方式结合之后, 分析物可能通过两种不同的途径影响碳纳米管的导电性<sup>[33,34]</sup>. 首先, 可能发生分析物与碳管之间的电荷转移, 改变载流子的浓度( $n$ ). 电导可以由  $\sigma = ne\mu$  定义得到, 其中  $e$  代表的是电子绝对电荷. 单独的电导测量不能区分载流子浓度及电子迁移率的改变, 但是晶体管转移曲线的测量能够区分这两种机制. 大量的实验事实证明,  $n$  的改变导致开启电压的移动, 若结合的分析物是电子受体分子, 开启电压移向更正的栅压范围; 若结合的分析物是电子给体分子, 则开启电压向更负的栅压方向移动. 另一方面, 分析物能够在碳管表面产生随机分布的散射电势, 改变载流子的迁移率( $\mu$ ). 迁移率  $\mu$  的改变引起器件跨导也就是转移曲线斜率的变化, 此时由于吸附在 SWNT 表面的目标分析物的散射效应, 器件整体的导电性降低. 此外, 有时用于化学和生物传感器件中的碳纳米管和碳纳米管-金属电极的接合点都直接暴露在环境中, 器件的导电性在传感过程中的变化则可能由分子与金属电极的接触界面性质的变化引起. 吸附的分析物能够改变暴露的金属电极的功函数, 从而引起碳纳米管与金属电极之间肖特基势垒的改变, 进而影响器件的导电性. 目前, FET 器件的传感机制仍是一个存在争议的话题, 在实际器件中有可能是其中两种或两种以上机制的协同效应.

基于以上分析, 对 SWNT 进行表面功能化修饰, 可以有效地调节器件的导电性变化, 制备特定功能的纳米器件. 目前报道中经常使用的是功能化的有机分子材料<sup>[35~37]</sup>. 使用有机分子实现多样化、功能化器件的同时, 也面临着器件响应速度较慢, 稳定性差等问题. 针对这些问题, 我们采用非共价修饰的策略在单根 SWNT 表面引入具有光活性的无机半导体量子点来构建了新型的 SWNT 光电子器件. 无机材料具有丰富的电学、化学及物理性能, 在众多领域具有应用价值, 而且对外界化

学环境的改变具有极高的灵敏度, 更重要的是, 无机材料具有比有机材料更稳定的力学及化学性质. 另一方面, 碳纳米管的高比表面积使得 SWNT 的每个原子均可作为表面原子用于无机材料的修饰. 因此结合无机材料和碳纳米管的优势可以制备更高响应度和灵敏度的功能化碳纳米管传感器. 一些课题组已经研究了通过电子束刻蚀、热蒸镀、磁控溅射、滴涂、化学修饰及电化学沉积等方式用不同催化活性的金属粒子(Pd, Pt, Au, Rh 等)修饰 SWNT 制备成特定的传感器, 用于痕量化学气体的检测, 例如 H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO, HCN, HCl, Cl<sub>2</sub>, 丙酮, 苯以及 H<sub>2</sub>S<sup>[38~41]</sup>. 为了模拟光合作用等重要的生物体系的功能, 我们采用具有光活性的高晶化单分散性锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 量子点修饰单根 SWNT 制备成 FET<sup>[42]</sup>. TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的特性之一是在紫外光(UV)照射下在纳米晶体表面可以产生自由电子( $e^-$ )和空穴( $h^+$ ). TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的直径约 3~5 nm, 表面修饰有油酸分子. 由于油酸分子的烷基长链能够通过范德华力与碳纳米管发生相互作用, 因此油酸分子可以作为锚定分子将光活性的 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子紧贴于碳管侧壁(图 3a). 高分辨的原子力显微镜、Raman 光谱、热重分析以及高分辨的透射电镜的结果均证实 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子在碳管表面的成功组装. 有趣的是, 当 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子吸附到碳管表面之后, 我们观察到了器件开态电阻  $R_{on}$  在 UV 光照和黑暗条件下快速可逆的显著变化. 为了排除金属电极和碳管结合位置肖特基势垒变化的可能性, 使用电子束刻蚀制作模版, 在 FETs 器件的结合处覆盖一层绝缘层, 经过 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子处理之后, 也观察到相同的光开关效应. 我们认为, 在 UV 照射过程中, 光诱导电荷分离产生的自由电子迁移到量子点的表面, 形成碳管中空穴载流子的散射位点. 这些活性位点淬灭了空穴载流子, 因此降低了 p 型半导体器件的迁移率(图 3b). 基于这一假设, 可以推测当使用 n 型半导体 SWNT 时, 应该可以观察到器件电流增加的现象, 这是因为这些光生自由电子反过来可以增加电子载流子密度的缘故. 如图 3c 所示, 在同一双极性的碳纳米管器件中, 当施加负向栅压时, 紫外光照下我们观察到了快速显著的电流降低; 正如前面所预测, 当施加正向栅压时, 看到的则是明显的电流增加的现象. 这是首次在同一器件上实现具有镜像对称关系的光开关效应. 进一步的实验证明, 这种镜像光开关现象具有广泛的普适性, 利用不同的纳米材料通过合理的器件结构设计均可实现<sup>[43~45]</sup>.

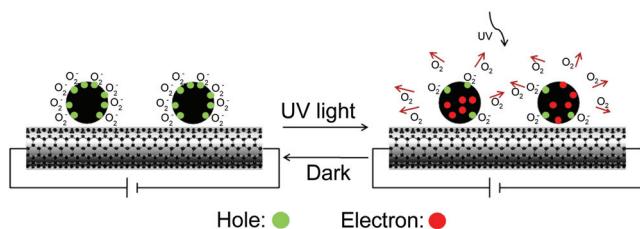
在实际应用中, 人们在努力提高 UV 光检测器的灵敏度、响应时间以及选择性. 基于这一目的, 通过在 SWNT 外壁表面修饰高晶的氧化锌(ZnO)纳米粒子可以制备可调的复合 UV 光检测器(该检测器的响应度高达 10<sup>5</sup>)<sup>[46]</sup>. 此处利用了 ZnO 纳米粒子大的比表面积可以增加表面俘获位点的数目及降低的维度限定了电荷载流子的活性区域的特点. 基于纳米粒子表面光诱导的吸附



**图 3** (a) SWNT 表面修饰 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的示意图及典型的 AFM 图像、(b) TiO<sub>2</sub> 纳米粒子在 UV 照射及黑暗状态下影响器件性质的示意图及(c)典型的双极性器件在 UV 光开关照射下的电流随时间变化曲线

**Figure 3** (a) A schematic of SWNT coated by TiO<sub>2</sub> nanoparticles and a representative AFM image, (b) illustration of how TiO<sub>2</sub> nanoparticles affect the device characteristics under UV irradiation and in the dark and (c) time courses of the drain current of an ambipolar device after assembly while UV light is toggled on and off

及氧脱附机制(图4), 器件表现出显著的光开关效应, 同时具备很好的可逆性和重复性。由于 ZnO 纳米粒子具有波长依赖的光灵敏度, 器件导电性也表现出波长依赖的特性。这一结果能够加快 ZnO 纳米粒子在 UV 光检测器领域的应用步伐。



**图 4** ZnO 纳米粒子在 UV 照射和黑暗状态下影响器件性质的示意图(为了更好的显示该机制, 在图形中忽略了 ZnO 纳米粒子表面用于将纳米粒子连接在 SWNT 侧壁的十二酸分子)

**Figure 4** Illustration of how ZnO nanoparticles affect the device characteristics under UV irradiation and in the dark (To clearly demonstrate the mechanism, we remove dodecanoic acids at the surface of ZnO nanoparticles, which are used to hold ZnO nanoparticles close to the tube surface)

## 5 展望

综上所述, 主要介绍了发展功能化 SWNT 晶体管器件的两种策略: 纳米刻蚀法及表面化学修饰法。通过纳米刻蚀法我们可以精确切割 SWNT, 从而形成纳米间

隙, 并利用导电分子实现了 SWNT 的重新连接。这提供了制备稳定分子器件的新途径, 能够真正在单分子水平上研究分子及生物体系的本征物性。通过明确的化学反应过程与专一性的分子识别, 这一方法可以用于制备对外界刺激响应的功能化器件, 应用于生物、材料科学及有机化学领域。另一方面, 表面化学修饰策略能够结合修饰分子和 SWNT 的优势, 设计开发特定的新功能, 在刺激响应的分子器件研究中具有广阔的应用前景。表面功能化 SWNT 器件的研究也将推动其在生物/化学传感、记忆器件、场发射器件等方面的应用。

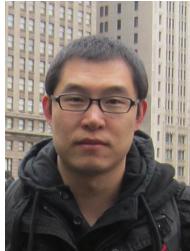
但是也应看到, 使用 SWNT 构筑功能化器件的研究也存在很大的挑战, 由于 SWNT 本身手性及直径的多样性, 器件与器件之间的测量差异给结果分析比较带来一定的困难。另外, 纳米刻蚀加工过程中具有微观切割过程的随机性, 难以在原子层面对该方法进行精确的控制, 从而导致器件制备的成功率较低。因此在发展 SWNT 功能化器件的同时, 也应着眼于新材料的应用研究。石墨烯是现阶段研究者广泛关注的新型材料, 由于其本身二维的结构特性以及优良的导电性, 是碳材料家族中极具潜在应用价值的另一明星材料。CVD 生长的大面积石墨烯有利于进行器件的制备及性能研究, 而且器件均表现出准金属的导电性质, 器件之间的差异较小, 因此 SWNT 功能化器件的研究均可以迁移至石墨烯器件中。针对以上问题, 最近我们发展了简易的虚线刻蚀

法可以制备锯齿形的石墨烯点电极对的阵列，从而大大提高了器件的制备成功率<sup>[47]</sup>。这构成了第二代的碳基分子电子器件，为进一步的单分子科学的研究提供了可靠平台。相信在不久的将来，碳材料功能化器件的研究会更加丰富，更加深入，从而大大推动碳基分子电子器件的快速发展。

## 作者简介



郭雪峰，北大“百人”特聘研究员。2004年7月获中国科学院化学研究所博士学位。2004年8月至2007年12月在美国哥伦比亚大学纳米中心从事博士后研究。2008年1月正式工作于北京大学化学与分子工程学院。曾获全国百篇优秀博士论文和中国化学会青年化学奖等，2012年荣获国家杰出青年基金资助。主要研究方向为：(1)功能纳米/分子电子器件；(2)化学和生物分子传感器；(3)有机/无机复合半导体材料合成及其光电性能研究。已连续在 *Science*, *Nature Nanotechnology* 以及 *Proceedings of the National Academy of Sciences, USA* 等上发表了多篇有关纳米/分子电子器件的研究论文，并引起了科学和工业界的广泛关注。*Scientific American*, *Nature Nanotechnology*, *C&EN*, *Nature Chemistry* 及其它的期刊和媒体以不同的形式报道了他的研究工作。



刘松，1983年出生于天津。2006年本科毕业于南开大学化学学院材料化学系。后进入北京大学化学与分子工程学院攻读博士学位，主要研究方向为功能化单壁碳纳米管器件的设计与应用。2011年博士毕业后到美国凯斯西储大学从事博士后研究工作。

## References

- [1] Zang, L.; Che, Y.; Moore, J. S. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1596.
- [2] Feldman, A. K.; Steigerwald, M. L.; Guo, X.; Nuckolls, C. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1731.
- [3] Kauffman, D. R.; Star, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 6550.
- [4] Patolsky, F.; Zheng, G.; Lieber, C. M. *Nat. Protoc.* **2006**, *1*, 1711.
- [5] Stern, E.; Klemic, J. F.; Routenberg, D. A.; Wyrembak, P. N.; Turner-Evans, D. B.; Hamilton, A. D.; LaVan, D. A.; Fahmy, T. M.; Reed, M. A. *Nature* **2007**, *445*, 519.
- [6] Wang, Z. L. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 889.
- [7] Iijima, S. *Nature* **1991**, *354*, 56.
- [8] Ouyang, M.; Huang, J.; Lieber, C. M. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1018.
- [9] Dai, H. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1035.
- [10] Avouris, P. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1026.
- [11] Tour, J. M. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 791.
- [12] Heath, J. R.; Ratner, M. A. *Phys. Today* **2003**, *56*, 43.
- [13] Nitayan, A.; Ratner, M. A. *Science* **2003**, *300*, 1384.
- [14] Xu, B.; Tao, N. J. *Science* **2003**, *301*, 1221.
- [15] Venkataraman, L.; Klare, J. E.; Nuckolls, C.; Hybertsen, M. S.; Steigerwald, M. L. *Nature* **2006**, *442*, 904.
- [16] Guo, X.; Small, J. P.; Klare, J. E.; Wang, Y.; Purewal, M. S.; Tam, I. W.; Hong, B. H.; Caldwell, R.; Huang, L.; O'Brien, S.; Yan, J.; Breslow, R.; Wind, S. J.; Hone, J.; Kim, P.; Nuckolls, C. *Science* **2006**, *311*, 356.
- [17] Guo, X.; Myers, M.; Xiao, S.; Lefenfeld, M.; Steiner, R.; Tulevski, G. S.; Tang, J.; Baumert, J.; Leibfarth, F.; Yardley, J. T.; Steigerwald, M. L.; Kim, P.; Nuckolls, C. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *103*, 11452.
- [18] Guo, X.; Xiao, S.; Myers, M.; Miao, Q.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2009**, *106*, 691.
- [19] Whalley, A. C.; Steigerwald, M. L.; Guo, X.; Nuckolls, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12590.
- [20] Guo, X.; Whalley, A.; Klare, J. E.; Huang, L.; O'Brien, S.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1119.
- [21] Guo, X.; Gorodetsky, A. A.; Hone, J.; Barton, J. K.; Nuckolls, C. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 163.
- [22] Liu, S.; Zhang, X.; Luo, W.; Wang, Z.; Guo, X.; Steigerwald, M. L.; Fang, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 2496.
- [23] Aldaye, F. A.; Palmer, A. L.; Sleiman, H. F. *Science* **2008**, *321*, 1795.
- [24] Endo, M.; Sugiyama, H. *ChemBioChem* **2009**, *10*, 2420.
- [25] Clever, G. H.; Shionoya, M. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2391.
- [26] Takezawa, Y.; Shionoya, M. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 2066.
- [27] Yang, H.; Metera, K. L.; Sleiman, H. F. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2403.
- [28] Liu, S.; Clever, G. H.; Takezawa, Y.; Kaneko, M.; Tanaka, K.; Guo, X.; Shionoya, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 8886.
- [29] Tans, S. J.; Verschueren, A. R. M.; Dekker, C. *Nature* **1998**, *393*, 49.
- [30] Martel, R.; Schmidt, T.; Shea, H. R.; Hertel, T.; Avouris, P. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 2447.
- [31] Eder, D. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1348.
- [32] Hu, L.; Hecht, D. S.; Grüner, G. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 5790.
- [33] Zhao, Y.; Stoddart, J. F. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1161.
- [34] Guldi, D. M.; Rahman, G. M. A.; Zerbetto, F.; Prato, M. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 871.
- [35] Guo, X.; Huang, L.; O'Brien, S.; Kim, P.; Nuckolls, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15045.
- [36] Simmons, J. M.; In, I.; Campbell, V. E.; Mark, T. J.; Léonard, F.; Gopalan, P.; Eriksson, M. A. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 086802.
- [37] Hecht, D. S.; Ramirez, R. J. A.; Briman, M.; Artukovic, E.; Chichak, K. S.; Stoddart, J. F.; Grüner, G. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2031.
- [38] Star, A.; Joshi, V.; Skarupo, S.; Thomas, D.; Gabriel, J.-C. P. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 21014.
- [39] Sippel-Oakley, J.; Wang, H.-T.; Kang, B. S.; Wu, Z.; Ren, F.; Rinzelzler, A. G.; Pearton, S. J. *Nanotechnology* **2005**, *16*, 2218.
- [40] Kumar, M. K.; Ramaprabhu, S. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 11291.
- [41] Liu, S.; Shen, Q.; Cao, Y.; Gan, L.; Wang, Z.; Steigerwald, M. L.; Guo, X. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1101.
- [42] Liu, S.; Li, J.; Shen, Q.; Cao, Y.; Guo, X.; Zhang, G.; Feng, C.; Zhang, J.; Liu, Z.; Steigerwald, M. L.; Xu, D.; Nuckolls, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 4759.
- [43] Wang, Q.; Guo, X.; Cai, L.; Cao, Y.; Gan, L.; Liu, S.; Wang, Z.; Zhang, H.; Li, L. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1860.
- [44] Shen, Q.; Cao, Y.; Liu, S.; Gan, L.; Li, J.; Wang, Z.; Hui, J.; Guo, X.; Xu, D.; Liu, Z. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1269.
- [45] Zhang, D.; Gan, L.; Cao, Y.; Wang, Q.; Qi, L.; Guo, X. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2715.
- [46] Liu, S.; Ye, J.; Cao, Y.; Shen, Q.; Liu, Z.; Qi, L.; Guo, X. *Small* **2009**, *5*, 2371.
- [47] Cao, Y.; Dong, S.; Liu, S.; He, L.; Gan, L.; Yu, X.; Steigerwald, M. L.; Wu, X.; Liu, Z.; Guo, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 12228.

(Zhao, C.)