



单根碳纳米管的“基因”编辑

张锦

北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

E-mail: jinzhang@pku.edu.cn

Programming the genetic code of a single carbon nanotube

Jin Zhang

College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

E-mail: jinzhang@pku.edu.cn

doi: [10.1360/TB-2022-0210](https://doi.org/10.1360/TB-2022-0210)

碳元素在自然界中分布广泛,“有机碳”构成有机物和生命体的分子骨架,“无机碳”可形成立方结构的金刚石和六方结构的石墨。以石墨六元环为基本单元,还可组成多种低维碳纳米材料,如零维富勒烯、一维碳纳米管和二维石墨烯、石墨炔等。碳纳米管是日本科学家饭岛澄男于1991年在透射电子显微镜(TEM)下发现的^[1]。碳纳米管的直径为纳米尺度,长度通常为微米级,可视作石墨片层卷曲而成的螺旋管状结构。从其尺度和螺旋结构来看,碳纳米管与以碳原子为骨架构成的DNA分子有相似之处(图1(a))。美国科学家Mildred Dresselhaus^[2]通过理论计算发现,不同螺旋结构(即手性)的碳纳米管可表现为金属性或半导体性^[2]。因而,可以把手性看作是碳纳米管的“基因”。实现手性与导电属性调控是当前碳纳米管研究领域的核心问题之一。

半导体性单壁碳纳米管具有原子级厚度、表面无悬键的准一维管状结构和高迁移率等优异电学性质,因而被视为10 nm以下高性能、低功耗场效应晶体管沟道材料的最有力候选^[3,4]。但目前制备获得的碳纳米管通常是金属性和半导体性的混合物。针对碳纳米管手性控制这一挑战,近年来的研究主要集中在设计新型催化剂直接生长与后处理分离两方面^[5-8],而单根碳纳米管的手性及电学性质控制鲜有报道。

一般而言,材料的“成材”过程不仅包括生长与纯化,材料加工也是一个关键环节。理论上,通过塑性变形可改变碳纳米管的手性结构,从而对其电学性质进行调控^[9,10]。黄建宇等人^[11]实验验证了碳纳米管在高温下的超塑性变形能力,但伴随塑性变形的手性变化和电学性质控制仍然是一个巨大挑战。近期,日本国立材料科学研究所、中国科学院金属研究所、澳大利亚昆士兰科技大学、俄罗斯国立科技大学、日本产业技术综合研究所、东京大学等单位的研究者采用原

位TEM技术对单根碳纳米管同步进行加工、表征和测量,实现了碳纳米管的手性改造和从金属性到半导体性的可控转变,制备出最短沟道长度仅为2.8 nm的金属-半导体-金属构型碳纳米管分子结晶体管,观测到室温量子相干输运性质,揭示了碳纳米管手性转变的规律和机制,该研究成果发表于*Science*^[12]。

研究人员采用原位TEM多探针操纵技术,在纳米尺度下对碳纳米管进行可控操作,在原子分辨率下表征单个分子的结构变化,同时对单个纳电子器件进行精确电学测量。他们将碳纳米管直接生长或负载于微栅边缘,以改善碳纳米管与基体的机械结合和电学接触;采用低加速电压(80 kV)球差校正透射电子显微镜进行观察,避免电子辐照对碳纳米管造成结构损伤的同时获得原子级分辨率;利用原位纳米束衍射方法实现碳纳米管电子衍射谱的连续获取,并跟踪其手性转变过程;以单根碳纳米管为导电通道,微栅为源电极,两根探针分别作为漏电极和门电极,同时利用真空间隙为介电层构建碳纳米管场效应晶体管。他们开发了控制程序,实现加工-表征-测量过程的自动化:碳纳米管在焦耳加热和拉伸应力下产生的手性转变通过高分辨TEM成像和电子衍射分析;电学性质的转变通过原位搭建的晶体管测量,电学性质及晶体管开关比作为反馈信号调节电压和位移,最终实现了金属性碳纳米管向半导体性的可控转变,成功构建了碳纳米管分子结晶体管。这是首次实现单根碳纳米管手性及电学性质的可控调变,即碳纳米管的“基因”编辑。

采用“碳纳米管手性改造”方法,研究者观测到碳纳米管从金属性到半导体性的转变。在碳纳米管直径持续缩小的过程中,测量到与直径成反比而逐渐增大的半导体带隙。制造了一个直径约0.6 nm、导电通道长度仅2.8 nm的超短单壁碳

纳米管(SWCNT)晶体管(图1(b)). 在0.5 V的驱动电压下, 导通电流值约为0.74 μA , 开关电流比为 ~ 3000 (图1(c)). 其亚阈值摆幅(SS)为 ~ 1.33 V/dec, 优于此前报道的悬空架构CNT场效应晶体管. 值得一提的是, 这是首次构建出导电通道小于3 nm碳纳米管场效应晶体管, 结果表明在接近物理极限的尺度上碳纳米管仍然是优异的晶体管沟道材料. 局部手性改造后, 碳纳米管中段的直径缩小, 与两端初始碳纳米管形成分子结. 由于分子结的间距为纳米尺度而产生量子限域效应, 电子在其中传播时可保留其相位信息而体现出波动效应. 随着门电压的变化, 导通状态下的源漏电流曲线出现周期性震荡, 即为法布里-珀罗干涉. 通常这种量子化相干输运现象需要在接近液氮温度下才能观察到, 但由于碳纳米管分子结的长度小于10 nm, 且具有共价键结合的低散射界面, 因而该研究在室温下观察到了碳纳米管中电子的波动行为和相干输运.

研究者进一步分析了碳纳米管手性转变过程和机制. 图1(d)是一根三壁碳纳米管在转变过程中的纳米束电子衍射(NBED)图谱, 图1(e)给出了每一步转变后各管层的手性角. 在多达29次的手性连续变化过程中, 研究发现手性角具有向高

角度转变的趋势. 通过分析碳二聚体(C2)热蒸发产生5|8|5缺陷和位错的形成能, 结果表明在较低的手性角下(1,0)位错形成能较低, 因此小手性角的纳米管在手性转变过程中倾向于增大手性角. 根据(1,0)和(0,1)位错形成能计算碳纳米管手性转变过程, 显示出与实验观察一致的向大角度区域收敛趋势. 碳纳米管手性转变具有清晰的规律是一个惊人的发现, 表明通过改造碳纳米管手性以调控其电学性质是一条可行的路径.

该研究在单根碳纳米管尺度下, 开展了器件加工、结构表征和电性测量研究, 实现了对单根单壁碳纳米管局域手性结构和导电特性的可调控变. 在透射电子显微镜腔体内, 利用焦耳热和机械应变的协同作用, 可重复地实现了对单根单壁碳纳米管局域手性结构的编辑, 使其局域电学特性从金属转变为半导体, 并原位制备出沟道长度仅为2.8 nm的单壁碳纳米管分子内晶体管; 在悬空、超短沟道单壁碳纳米管的分子内晶体管中, 观测到电子波的室温量子干涉等量子效应; 阐释了高温与应力共同作用下碳纳米管的手性演化动力学机制. 该研究展示的单根碳纳米管“基因”编辑技术, 为碳纳米管在电子和量子器件中的应用提供了新思路, 对精确控制单个分子结构及分子电子学的研究也有一定的启示作用.

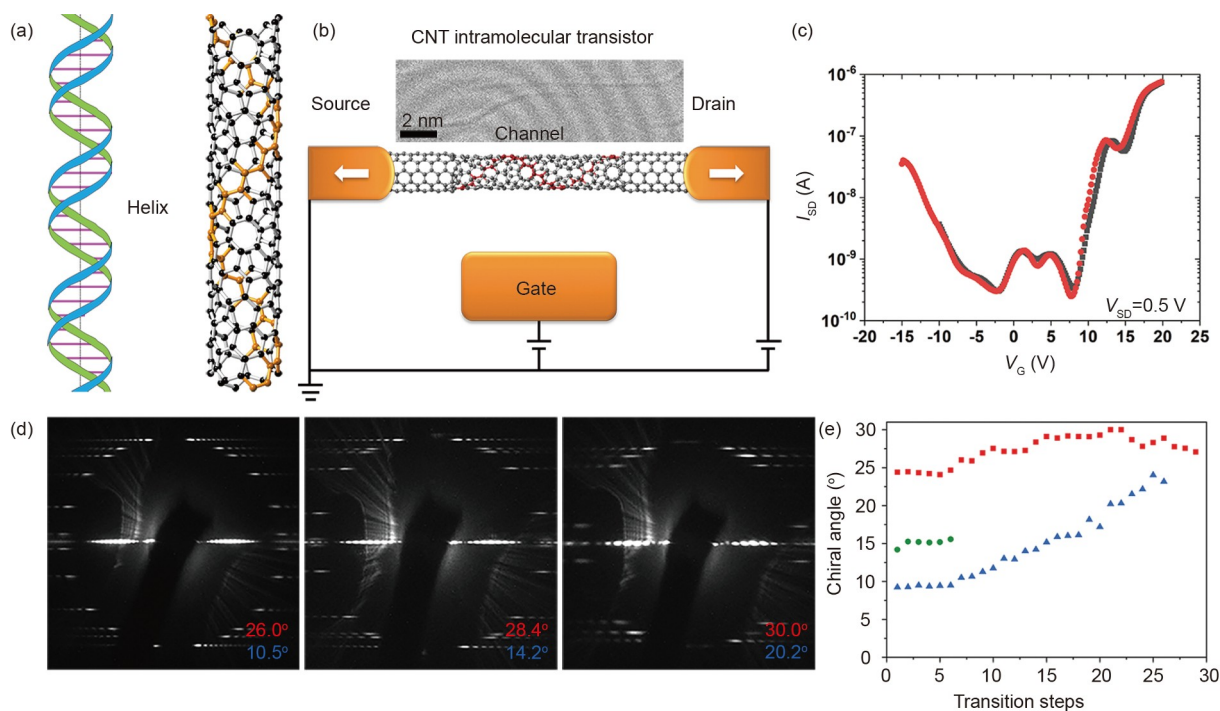


图1 (网络版彩色)改造碳纳米管手性制作分子结晶体管. (a) DNA和单壁碳纳米管(SWCNT)的螺旋结构示意图; (b) 碳纳米管分子结晶体管的透射电子显微镜(TEM)照片与示意图; (c) 碳纳米管分子结晶体管的输运性质; (d) 手性转变过程的电子衍射图谱(NBED); (e) 手性角的变化趋势

Figure 1 (Color online) CNT molecular junction transistor by chirality engineering. (a) Schematic diagram of the helical structures of a DNA molecule and an SWCNT. (b) TEM image and schematic diagram of a CNT molecular junction transistor. (c) Transport properties of a CNT molecular junction transistor. (d) NBED patterns during chirality transitions with the chiral angles marked. (e) Changes of the chiral angles revealing a converging trend toward large angles

参考文献

- 1 Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. [Nature](#), 1991, 354: 56–58
- 2 Saito R, Fujita M, Dresselhaus G, et al. Electronic structure of chiral graphene tubules. [Appl Phys Lett](#), 1992, 60: 2204–2206
- 3 Qiu C, Zhang Z, Xiao M, et al. Scaling carbon nanotube complementary transistors to 5-nm gate lengths. [Science](#), 2017, 355: 271–276
- 4 Cao Q, Tersoff J, Farmer D B, et al. Carbon nanotube transistors scaled to a 40-nanometer footprint. [Science](#), 2017, 356: 1369–1372
- 5 Liu H, Nishide D, Tanaka T, et al. Large-scale single-chirality separation of single-wall carbon nanotubes by simple gel chromatography. [Nat Commun](#), 2011, 2: 309
- 6 Sanchez-Valencia J R, Dienel T, Gröning O, et al. Controlled synthesis of single-chirality carbon nanotubes. [Nature](#), 2014, 512: 61–64
- 7 Yang F, Wang X, Zhang D, et al. Chirality-specific growth of single-walled carbon nanotubes on solid alloy catalysts. [Nature](#), 2014, 510: 522–524
- 8 Zhang S, Kang L, Wang X, et al. Arrays of horizontal carbon nanotubes of controlled chirality grown using designed catalysts. [Nature](#), 2017, 543: 234–238
- 9 Yakobson B I. Mechanical relaxation and “intramolecular plasticity” in carbon nanotubes. [Appl Phys Lett](#), 1998, 72: 918–920
- 10 Ding F, Jiao K, Wu M, et al. Pseudoclimb and dislocation dynamics in superplastic nanotubes. [Phys Rev Lett](#), 2007, 98: 075503
- 11 Huang J Y, Chen S, Wang Z Q, et al. Superplastic carbon nanotubes. [Nature](#), 2006, 439: 281
- 12 Tang D M, Erohin S V, Kvashnin D G, et al. Semiconductor nanochannels in metallic carbon nanotubes by thermomechanical chirality alteration. [Science](#), 2021, 374: 1616–1620