

一维碳纳米管的二维范德瓦耳斯组装

张智淳^{1,2} 史志文^{1,2,†} 张广宇^{3,4,††}

(1 上海交通大学物理与天文学院 人工结构及量子调控教育部重点实验室 上海 200240)

(2 上海交通大学 李政道研究所 上海 201210)

(3 中国科学院物理研究所 北京凝聚态物理国家研究中心 北京 100190)

(4 松山湖材料实验室 广东 523808)

2025-04-25 收到

† email: zwshi@sjtu.edu.cn

†† email: gy Zhang@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20250507

CSTR: 32040.14.wl20250507

单壁碳纳米管是一种管状的碳分子，直径仅为1 nm左右，是最广为人知的一维材料。自20世纪90年代被实验发现以来^[1, 2]，其独特的结构吸引了众多科学家的关注，优异的电学性能使其被视为下一代计算机芯片的理想候选沟道材料。碳纳米管应用于芯片技术具有如下几个优势，包括远超传统硅材料的电子迁移率(更高的响应速度)、在低电压下工作的能力(降低晶体管功耗)及其在沟道长度小于10 nm的器件中表现出卓越的短沟道效应免疫能力^[3-5]。2013年，研究人员制造了世界上第一台完全基于碳纳米管薄膜晶体管的计算机^[6]。虽然该计算机结构简单且运行缓慢，但对于碳基电子系统来说，这是一个巨大的进步。2019年，研究人员制作了更加复杂的基于碳纳米管的处理器，并在上面成功运行了16位系统，标志着碳纳米管在制造商用芯片方面取得了重大进展^[7]。2020年，研究人员使用加工硅半导体设计的商业设备成功制成了圆晶级的碳纳米管晶体管，证明了碳基芯片的制造与已有的硅基芯片产线兼

容，进一步推动了碳基芯片的应用^[8]。

碳纳米管可以看成由单原子层石墨烯卷曲而成，在理论上有限多种卷曲方式，每种卷曲方式对应一种手性结构。这不仅为碳纳米管带来了丰富的结构，同时也带来了困扰：从概率的角度来看，只有2/3的碳纳米管表现为半导体性，其余1/3则表现出金属性。半导体性碳纳米管的电导可以有效地被栅极电压调控，而金属性碳纳米管不具有这一性质。在制作晶体管时，人们希望样品中只有半导体性碳纳米管，这样作为沟道材料才能保证器件的高开关比。另外，还需要将这些半导体性的碳纳米管以相互平行、间距相同的方式排列在一起，形成“碳纳米管阵列”结构，以保证器件的高开态电流密度。如果排列不整齐会给电子器件之间的一致性带来问题，影响规模化器件集成。碳基芯片沟道材料的梦想，就是把一种半导体性碳纳米管进行平行密排，在晶圆尺度形成二维阵列。

早在2001年，诺贝尔奖得主Richard E. Smalley教授就提出碳纳米管研究领域的一个重要难题和研究目标：如何制备出由单一手性碳纳米管整齐平行紧密排列而成的晶体结构^[9]？全世界许多科学家都在尝试攻克这一难题。目前学界主要有两大类方法：受控的化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)和后生长组装技术。

化学气相沉积生长通常会得到杂散排列的碳纳米管，需要控制生长的条件使生长具有方向性，从而得到平行排列的碳纳米管。这一控制通常通过在生长过程中引入外力实现，如控制气流方向、施加外电场、引入原子台阶和晶格等^[10]。2015年，张锦团队使用“特洛伊催化剂”方法生长出了密

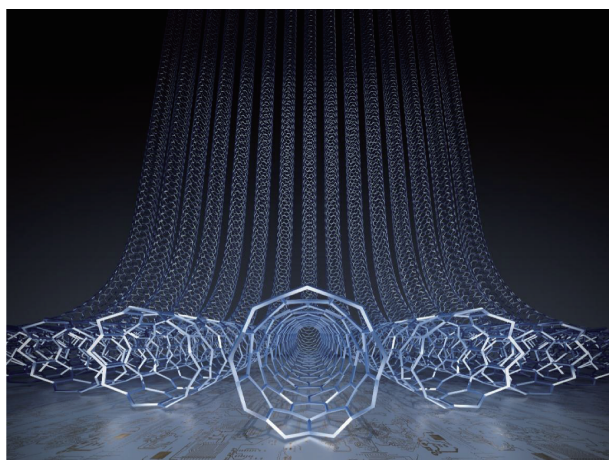


图1 单一手性密排单壁碳纳米管的概念图

度高达每微米 130 根的碳纳米管阵列^[11]；随后又在 2017 年通过设计催化剂的形状生长碳纳米管阵列，成功地控制了碳纳米管的管径分布，并能选择性地提高碳纳米管阵列中特定手性碳纳米管的比例^[12]。这些排列碳纳米管的方法还未能做到全半导体性碳纳米管的选择性生长，器件电学性能不甚理想。虽然可以通过蚀刻等手段选择性地除去碳纳米管阵列中的金属性碳纳米管，但这样做也会带来增加缺陷、降低碳纳米管密度等问题。2024 年，科学家使用外加电场的方式，选择性地在生长过程中将金属性碳纳米管扭曲成半导体性碳纳米管，首次在直接生长中实现了 99.92% 纯度的半导体性碳纳米管^[13]。

后生长组装碳纳米管阵列通常在溶液中进行，并使用表面活性剂来有效分散和选择特定手性的碳纳米管。高纯度的单壁碳纳米管首先被分散到溶液中，然后在外力的引导下组装成平行阵列沉积到目标基板上，包括 Langmuir—Blodgett 法、Langmuir—Schaefer 法、介电泳、蒸发液滴、慢真空过滤、功能化表面的自组装等^[10]。2020 年，彭练矛团队开发了维度限制的自对准(dimension-limited self-alignment, DLISA)技术，实现了从溶液中制备密度超过每微米 100 根、半导体性碳纳米管比例高达 99.9999% 的碳纳米管阵列，大幅度提高了碳纳米管阵列器件的性能^[14]，但仍无法做到碳纳米管之间完全平行排列。

综上，以上两种技术手段均面临一些难以克服的问题。化学气相沉积生长技术面临的主要挑战是难以获得具有均匀结构或电性能的单壁碳纳米管，而基于溶液的后处理与组装则不可避免地在制备过程中引入表面活性剂，这些表面活性剂在组装过程完成后不能完全去除。此外，这两种方法均没有解决碳纳米管之间相互堆叠缠绕的问题，并且无法做到碳纳米管之间的紧密排列。虽然国内外许多科学家都在尝试攻克这些困难，但是二十多年过去了，Smalley 教授提出的终极研究目标一直未能实现。

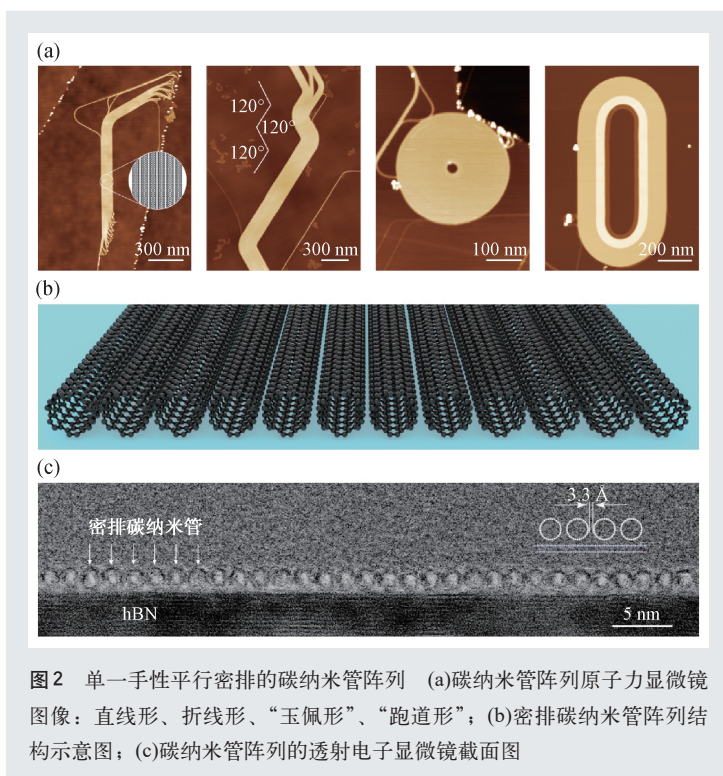


图2 单一手性平行密排的碳纳米管阵列 (a)碳纳米管阵列原子力显微镜图像：直线形、折线形、“玉佩形”、“跑道形”；(b)密排碳纳米管阵列结构示意图；(c)碳纳米管阵列的透射电子显微镜截面图

为解决这一难题，我们提出了在原子级平整表面上碳纳米管的二维组装方法。生长碳纳米管的基底是六方氮化硼，其表面原子级平整，且与碳纳米管之间的范德瓦耳斯相互作用较弱，使得碳纳米管在生长时可以在基底表面自由滑移并自组装形成平行密排的阵列结构，实现了这一领域二十多年来的梦想(图 1)^[15]。

实验观测发现，所生长的碳纳米管阵列在六方氮化硼基底上沿径向相互平行排列成厚度均匀的二维薄膜，厚度大概在 1—2 nm，约等于碳纳米管的直径。碳纳米管阵列在衬底上展现出丰富多样的结构，既有直线形结构、折线形结构等开放形状，也有“玉佩形”、“跑道形”等闭合形状(图 2)。使用透射电子显微镜可以观察到碳纳米管阵列的截面图，可以看到，碳纳米管之间整齐紧密排列，间距为固定的 0.33 nm，这一数值等于石墨的层间距，验证了碳纳米管之间是由范德瓦耳斯力结合在一起的。以生长出的碳纳米管平均直径 1.3 nm 估算，碳纳米管阵列的管密度超过了每微米 600 根，密排的碳纳米管达到了单层碳纳米管薄膜的密度上限。碳纳米管阵列在光谱表征中

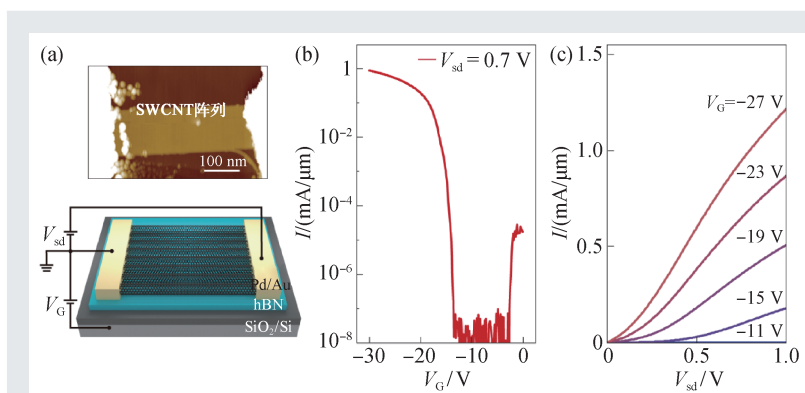


图3 碳纳米管阵列晶体管器件的优异性能 (a)碳纳米管晶体管器件(SWCNT)的原子显微镜形貌图及测量示意图; (b)碳纳米管器件的转移特性曲线, 由最大电流和最小电流之比得到的器件开关比高达 10^7 ; (c)碳纳米管器件在不同栅压下的输出特性曲线

只显示出了一种手性的特征峰, 说明一个碳纳米管阵列样品均由同一手性的碳纳米管组成。这种整齐密排、手性单一的单壁碳纳米管阵列结构可以看作是一种碳纳米管范德瓦耳斯晶体。

理论分析揭示, 这种近乎完美的阵列结构的形成源自于碳材料与六方氮化硼基底之间的超滑特性^[16], 以及碳纳米管间的范德瓦耳斯相互作用: 碳纳米管遵循底端生长的模式, 从催化剂长出的碳纳米管在生长驱动力作用下在基底上自由滑动, 并在范德瓦耳斯力的作用下相互结合在一起, 反复折叠最终自组装形成范德瓦耳斯晶体结构。新颖的生长机理揭示了实验中的碳纳米管阵列并非是多根碳纳米管的排列——而是由同一根碳纳米管反复折叠编织得到的, 这同时也很好地解释了碳纳米管阵列中单一手性的来源。基底与碳纳米管的范德瓦耳斯吸引相互作用限制了碳纳米管只能在平面上滑移, 避免了碳纳米管间互相缠绕。这种自组装的生长机理为制备新奇的纳米结构, 特别是开发新型范德瓦耳斯材料提供了新的思路。

得益于碳纳米管阵列单一手性和平行密排的结构特征, 基于碳纳米管阵列构建的场效应晶体管展现出优异的电学性能: 载流子迁移率接近 $2000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 电流承载能力大于 $6.5 \text{ mA}/\mu\text{m}$, 开关比高达 10^7 (图3)。这些器件的指标不仅超越

以往报道的碳纳米管的结果, 也优于硅基电路发展路线图中对未来数年的预期指标。特别是在相同沟道长度下, 密排的碳纳米管阵列开态电流承载能力大幅超越了通过其他方法制备的碳纳米管阵列晶体管。这些出色的器件性能展现出所制备的单一手性密排碳纳米管阵列在未来高性能碳基电子芯片应用中的巨大潜力。

碳纳米管从无序生长到有序阵列生长的突破, 为深入研究碳纳米管的基本物性提供了理想的

材料基础, 有助于研究人员进一步探索其量子特性。此外, 由一维纳米管组装成二维薄膜也为研究交叉维度的新物理现象提供了一个理想的实验平台。在应用方面, 我们的研究为碳纳米管在半导体器件, 尤其是芯片制造领域的应用带来新的方案。此外, 近乎完美的碳纳米管阵列无疑将大幅促进高性能碳基电子/光子器件的进一步开发和应用。

参考文献

- [1] Iijima S. *Nature*, 1991, 354: 56
- [2] Iijima S, Ichihashi T. *Nature*, 1993, 363: 603
- [3] Franklin A D. *Nature*, 2013, 498: 443
- [4] Lin Y *et al.* *Nature Electronics*, 2023, 6: 506
- [5] Lv J, Shen Z, Meng D *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16: 58864
- [6] Shulaker M M *et al.* *Nature*, 2013, 501: 526
- [7] Hills G *et al.* *Nature*, 2019, 572: 595
- [8] Bishop M D *et al.* *Nature Electronics*, 2020, 3: 492
- [9] Dresselhaus M S *et al.* (eds.). *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications*. Topics in Applied Physics. Springer Berlin, 2001
- [10] He M, Zhang S, Zhang J. *Chemical Reviews*, 2020, 120: 12592
- [11] Hu Y *et al.* *Nature Communications*, 2015, 6: 6099
- [12] Zhang S *et al.* *Nature*, 2017, 543: 234
- [13] Wang J *et al.* *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146: 33064
- [14] Liu L *et al.* *Science*, 2020, 368: 850
- [15] Zhang Z *et al.* *Science*, 2025, 387: 1310
- [16] Lyu B *et al.* *Nature*, 2024, 628: 758