

对称性匹配调控水平单壁碳纳米管阵列手性

朱振兴^{1,2} 魏 飞^{1*}

1. 清华大学化工系绿色反应工程与工艺北京市重点实验室 北京 100084;

2. 清华大学微纳米力学与多学科交叉创新研究中心 北京 100084

*Corresponding author e-mail: wf-dce@tsinghua.edu.cn

缩减芯片尺寸、提高芯片性能是推动计算机行业发展数十年的“摩尔定律”正确性的关键体现。按照摩尔定律所述，新的芯片制造技术每两年就会升级，它已经帮助实现了将计算机送到我们的桌子上、口袋里以及手腕上。但在电子元件向原子尺度缩小的过程中，却面临着严峻的工程挑战，致使硅基“摩尔定律”最终失效^[1]。在当今“后硅时代”的众多材料中，碳纳米管是一类独特的狄拉克碳材料^[2]，由于其线性或准线性的能量与动量低能色散关系，电子和空穴以光速的 1/300 无质量高速传输，使其具有优异的电子、空穴高迁移率和超高电流密度^[3]，成为下一代高速半导体的理想候选材料。因此，国际半导体路线图委员会 (ITRS) 确定其为未来最有可能应用的新型器件材料，IBM 公司也投资大量资金用于开发以碳纳米管为基础的下一代计算机芯片，并断言：由碳纳米管构成的比现有芯片快 5 倍的芯片将于 2020 年之前成型^[4]。然而，实现碳纳米管，特别是水平单壁阵列碳纳米管手性的可控制备是其应用的关键和前提，同时也是当前制约碳纳米管研究及其在高性能碳基电子方面应用的瓶颈。

碳纳米管可以看作是由石墨片层沿某一方向卷曲而成的空心圆柱，根据卷曲方式（通常称为“手性”）的不同，可以体现金属性和带隙可调的半导体性。由于不同碳纳米管手性结构的多样性和相似性，特定手性碳纳米管的可控制备一直被视为

碳纳米管研究领域的重大难题。尽管曾有研究者发展一类钨基金属催化剂，按照催化剂与碳纳米管管端结构匹配原则分别实现了高纯度 (12, 6)、(16, 0)、(14, 4) 单壁碳纳米管的可控制备^[5]，但碳纳米管的取向随机，容易形成搭接或集束的结构，应用在电子器件时即便可以实现高电流输出，却很难形成高传导触头，从而导致电导率及晶体管开关电流比下降^[6]。高密度、手性一致、平行排列的半导体性单壁碳纳米管不仅可以避免上述应用问题，而且有利于保证器件的一致性。然而，要想通过原位制备的方式直接获得高纯度特定手性单壁碳纳米管水平阵列仍是一项重大挑战。

北京大学化学与分子工程学院、纳米化学研

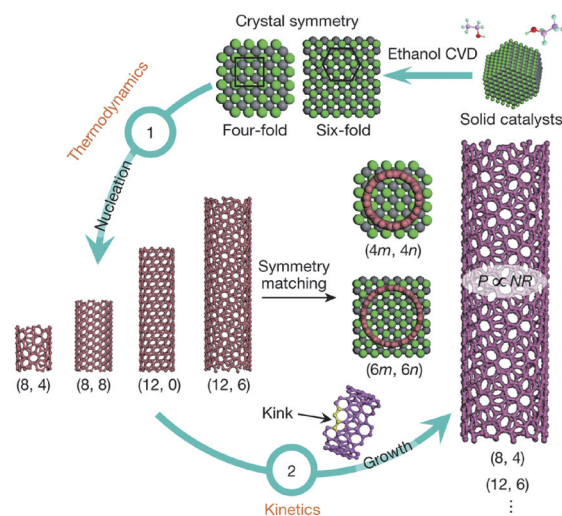
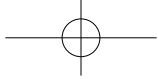


Fig. 1 Two-step control of the chirality of SWNTs^[7]. Copyright © 2017, Rights Managed by Nature Publishing Group.



究中心, 纳米器件物理与化学教育部重点实验室的张锦课题组提出了一种利用碳纳米管与催化剂对称性匹配的外延生长碳纳米管的新方法^[7], 通过对碳纳米管成核的热力学控制和生长速度的动力学控制, 实现了结构为 $(2m, m)$ 类碳纳米管水平阵列的富集生长 (Fig.1)。这一合成路线的巧妙和创新之处在于: (1) 根据特定手性碳纳米管设计与其具有相同晶面对称结构的催化剂, 使二者具有热力学稳定性, 如具有六重对称结构的碳化钼用于合成 $(6i, 6j)$ 类碳纳米管、具有四重对称结构的碳化钨用于合成 $(4i, 4j)$ 类碳纳米管; (2) 优化调节氢含量和温度等动力学参数, 使手性角为 19.1° (具有最多边缘位错数量) 的碳纳米管高速生长, 实现富集。基于上述合成路线, 该课题

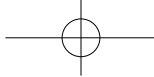
组最终成功获得密度为 20 根/ μm 、纯度 90% 的 $(12, 6)$ 金属性碳纳米管水平阵列及纯度 80% 的 $(8, 4)$ 半导体性碳纳米管水平阵列。上述制备路线得到了密度泛函理论计算的验证。这一新合成路线揭示了一项关键性特定手性碳纳米管生长机制: 催化剂晶面对称性与碳纳米管管端的对称性具有热力学匹配性, 这对于设计催化剂实现碳纳米管结构控制以及分析碳纳米管生长机制具有重要意义。同时, 文中所提到的纯度 80% 的 $(8, 4)$ 半导体性碳纳米管水平阵列也是目前报道的最高纯度单一手性半导体性碳纳米管阵列记录。采取该技术路线, 有望实现更高纯度、更丰富手性结构碳纳米管的可控制备, 为下一代高性能全碳电子器件提供理想的核心材料。

参考文献

- [1] Mitchell Waldrop M. Nature, 2016, 530: 144. DOI:10.1038/530144a
- [2] Wehling T O, Black-Schaffer A M, Balatsky A V. Dirac Materials. Adv. Phys., 2014, 63: 1. DOI: 10.1080/00018732.2014.927109
- [3] Zhang R, Zhang Y, Wei F. Acc. Chem. Res., 2017, 50: 179. DOI: 10.1021/acs.accounts.6b00430
- [4] Simonite T. IBM: Commercial nanotube transistors are coming soon. MIT Tech. Rev., 2014, July 1. [2017-05-20] <http://www.technologyreview.com/news/528601/ibm->

[commercial-nanotube-transistors-are-coming-soon/](http://www.technologyreview.com/news/528601/ibm-commercial-nanotube-transistors-are-coming-soon/).

- [5] Yang F, Wang X, Zhang D, Yang J, Luo D, Xu Z, Wei J, Wang J Q, Xu Z, Peng F, Li X, Li R, Li Y, Li M, Bai X, Ding F, Li Y. Nature, 2014, 510: 522. DOI: 10.1038/nature13434
- [6] Zhu Z, Wei N, Xie H, Zhang R, Bai Y, Wang Q, Zhang C, Wang S, Peng L, Dai L, Wei F. Sci. Adv., 2016, 2: e1601572. DOI: 10.1126/sciadv.1601572
- [7] Zhang S, Kang L, Wang X, Tong L, Yang L, Wang Z, Qi K, Deng S, Li Q, Bai X, Ding F, Zhang J. Nature, 2017, 543: 234. DOI: 10.1038/nature21051



The Chirality Control of Horizontally Aligned Single Walled Carbon Nanotubes Based on the Catalyst Symmetry Matching

Zhenxing Zhu^{1,2}, Fei Wei^{1*}

(1. Beijing Key Laboratory of Green Chemical Reaction Engineering and Technology, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Center for Nano and Micro Mechanics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

[Abstract] Controllable synthesis of horizontally aligned single walled carbon nanotubes (SWNTs) with specific chirality and high areal density remains a challenge. A recent breakthrough was achieved by the Jin Zhang's group from Peking University. They proposed a feasible route towards tuning the chirality of epitaxially-grown aligned SWNTs according to the designed catalyst lattice symmetry. With different uniform metal carbide catalysts, two different types of aligned SWNTs with specific structures, the metallic (12, 6) and semiconducting (8, 4) ones, can be synthesized separately with their chiral selectivity both over 80%, tandem with a high density of more than 10 tubes/ μm . These exciting results clearly demonstrate that it is possible to control SWNTs' structures based on the symmetry matching in structures between SWNTs and crystal surface of catalyst particles.

Comments on "Arrays of horizontal carbon nanotubes of controlled chirality grown using designed catalysts".
See DOI:10.1038/nature21051.