

单壁碳纳米管: 纳米发电机和纳米马达^{*}

刘政 赵元春 孙连峰[†]

(国家纳米科学中心 器件研究室 北京 100190)

摘要 简要回顾了单壁碳纳米管的发现及研究现状,介绍了一种新颖的悬空单壁碳纳米管的制备方法;在此基础上,通过新的一种四电极方法,用实验证明水分子可以进入两端开口的单壁碳纳米管内,由于水分子偶极子与碳纳米管中载流子的相互产生耦合作用,载流子的定向运动(电流)可以使水产生定向运动(纳米马达);同时,水的运动又会使碳纳米管中的载流子产生定向运动而产生一个电动势(纳米发电机).

关键词 单壁碳纳米管, 纳米发电机, 纳米马达, 动量传递

Single-walled carbon nanotubes: nano-generators and nano-motors

LIU Zheng ZHAO Yuan-Chun SUN Lian-Feng[†]

(Department of Devices, National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China)

Abstract The discovery and recent studies of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) are briefly reviewed, and our work on a new technique to fabricate an individual suspended SWNT device with open ends is described in detail. Based on this kind of device, we have demonstrated experimentally that water molecules can enter into the hydrophobic inner channel of an SWNT. Because of the interaction and coupling of water dipoles with the carriers in the SWNT, a current can drive the directional motion of the water molecules inside the SWNT (nanomotor). Meanwhile, this motion can induce an electromotive force along the SWNT (nanogenerator). Thus, a water-filled SWNT can be used as both a nano-motor and a nano-generator.

Keywords single-walled carbon nanotube, nano-generator, nano-motor, momentum transfer

1 引言

1959年,费曼在著名的演讲“*There is plenty of room at the bottom*”中谈到:“如果有一天可以按人的意志安排一个个原子,将会产生怎样的奇迹”?我们可以将费曼的这次演讲看成是人类饱含激情,凭籍智慧和毅力,向微观世界求索的誓言.

半个世纪转瞬即逝,科技的发展超乎先人的想象,所谓的“奇迹”,正在我们的努力下逐步实现.伴随着扫描电子显微镜、原子力显微镜、扫描隧道显微镜等诸多先进表征设备的发明和改进,我们得以洞悉精彩纷呈的微观世界;而“自上而下”(top down)和“自

下而上”(bottom up)的微加工技术的发展,为我们带来前所未有的机遇,涌现了大量的功能化的纳米器件,其中包括了我们熟知的微/纳电机械系统,利用成熟的微加工甚至可以制造出可以正常工作的,微米尺度的齿轮传动、马达等机械系统.“自上而下”和“自下而上”是纳米技术的核心概念,“自下而上”更接近费曼的梦想,但是研究难度较大;与之相比,传统的“自上而下”技术更加成熟,应用广泛.无论如何,“奇迹”的实现,要靠两者取长补短、融会贯通.

^{*} 国家自然科学基金(批准号:50702015,10574034,10774032)资助项目

2009-04-23 收到

[†] 通讯联系人. Email: slf@nanoctr.cn

虽然纳米科技高速发展,我们已经可以制造出诸如芯片实验室(Lab on Chip)^[1]纤如微尘的复杂器件,但是如何为这些器件有效地提供能量,驱动它们持续工作则是一项具有挑战性的任务.所以科学家一直在寻找合适的途径完成这一使命,这就需要寻找合适的纳米材料和机制,就像宏观世界中的水力发电,水流带动转子切割磁力线产生电能;核能发电中,轴裂变释放中子产生核能进而转化为电能;火力发电中,煤燃烧加热锅炉中的水至沸腾,产生水蒸汽推动汽轮发电机产生电能.以上三例都是已经普遍使用的发电设施,虽然其原理各不相同,不过它们都是通过某种机制产生能量,然后将此种能量转化为电能.如果我们能够在微观世界中找到一种材料,利用某种原理,通过简单的易于操作的步骤产生电能,我们就可以说,我们已经可以驱动微观世界;因为一旦能够为微/纳米器件提供能源,我们就可以将它们有效地组织在一起,整合为多功能的、全面的微系统,进而应用于我们的生活,造福于人类.

这篇文章里,我们将简单地介绍纳米领域的明星材料——碳纳米管,并以此为基础,通过成熟的“自上而下”微加工工艺,阐述一种新颖纳米器件的设计过程;接着,基于我们设计的器件,在电学性质方面,探索碳纳米管与管内水分子相互作用.我们的研究工作表明,此种器件构造可以作为简单的能量转换器和发电机,为微/纳米器件提供能源,具有重要的潜在应用前景.

2 碳纳米管简介

谈到纳米科技的发展,不能不提到日本科学家饭岛澄男(Lijima Sumio)教授对碳纳米管的发现.饭岛教授是一名杰出的电镜专家,在对碳材料的研究方面具有相当丰富的经验.他第一个对石墨棒放电所形成的阴极沉积物仔细地进行了电镜研究,发现有一种针状物,这种针状物直径为4—30nm,长度约为1 μ m.高分辨电子显微镜研究表明,这些针状物是由多个碳原子六方点阵的同轴圆柱面套构而形成的空心小管(即所谓的碳纳米管),相邻的同轴圆柱面之间的间距与石墨中的层间距相当,约为0.34nm,尤其重要的是饭岛教授首次发现碳纳米管中的石墨层可以因卷曲方式不同而具有手性.1991年饭岛教授在《自然》杂志上发表了第一篇关于碳纳米管的研究文章^[2].碳的管状物在五十年代早有报道,但由于当时人类认识的局限,特别是缺乏对纳米科

技和富勒烯的了解,因而并没有认识到它是碳的一种重要形态.

之后的理论研究表明,碳纳米管可以因直径或手性的不同而呈现金属或半导体性^[3].由于C₆₀分子被看作是碳材料的零维形式,纳米管是一维形式,这一发现立即引起了科学界的极大关注.1992年,日本NEC公司的科学家T. W. Ebbesen和P. M. Ajayan通过改进电弧放电方法,成功地制备了克量级的碳纳米管^[4].1993年,饭岛教授与IBM实验室的Bethune改进了电弧放电法,在阳极中置入金属铁或钴颗粒,成功地在放电室器壁中发现了单层碳纳米管^[5,6].这样在各个国家立即引起了人们对碳纳米管的研究热潮.

我们知道,碳纳米管可以看成是六边形的石墨晶格卷曲而成的无缝圆柱体,一个碳纳米管可以通过卷曲单层石墨,使正六边形晶格中等价的位置重合,如图1(a).我们可以定义矢量 $\mathbf{C} = n \mathbf{a}_1 + m \mathbf{a}_2$,其中 \mathbf{a}_1 和 \mathbf{a}_2 代表石墨的晶格矢量, n 和 m 为整数.电子能带的计算表明,(n, m)决定了碳纳米管是金属性还是半导体性的导电特征.根据 n 和 m 的不同,碳纳米管具有两种特殊类型:($n, 0$)为锯齿形碳纳米管, $\theta = 0^\circ$,如图1(c);(n, n)为椅式碳纳米管, $\theta = 30^\circ$,如图1(b).理论计算表明,当 $|n - m|$ 能被3整除时,碳纳米管具有金属性,反之则表现半导体性,因此椅式碳纳米管必然为金属性的.对于一般的螺旋式碳纳米管,都具有一个固定的卷曲角 θ ($0 < \theta < 30^\circ$),这一角度即碳纳米管向相对于正六边形锯齿方向所成角度,如图1(d).根据理论计算,碳纳米管的晶格常数为 $0.14 \pm 0.02 \text{nm}$.

因为单壁碳纳米管的管径为纳米级别,它的内部孔道是理想的一维限制空间;由于碳管的碳原子通过 σ 键结合,具有极高的强度,因此能够对管内物质产生有效的限制作用.另外,碳管中的 π 键结构将对管内物质,尤其是极性和离子性物质,产生非常独特的影响.

计算表明,开口的碳纳米管具有很强的毛细吸引力^[7],因此多种金属、化合物和气体分子都能够被开口的单壁碳纳米管吸入^[8-10].Smith等人利用C₆₀升华的方法,在单壁碳纳米管内成功填充了C₆₀分子^[11-13],并且发现由于碳管的限制作用,C₆₀分子相互独立,在管内呈链状排列;而在大管径的单壁管中,C₆₀分子呈现螺旋状排列,甚至形成一个由C₆₀组成的内管^[13].Chen等人通过碳纳米管与水银液滴接触时所产生的毛细管力作用,在开口的单壁碳纳

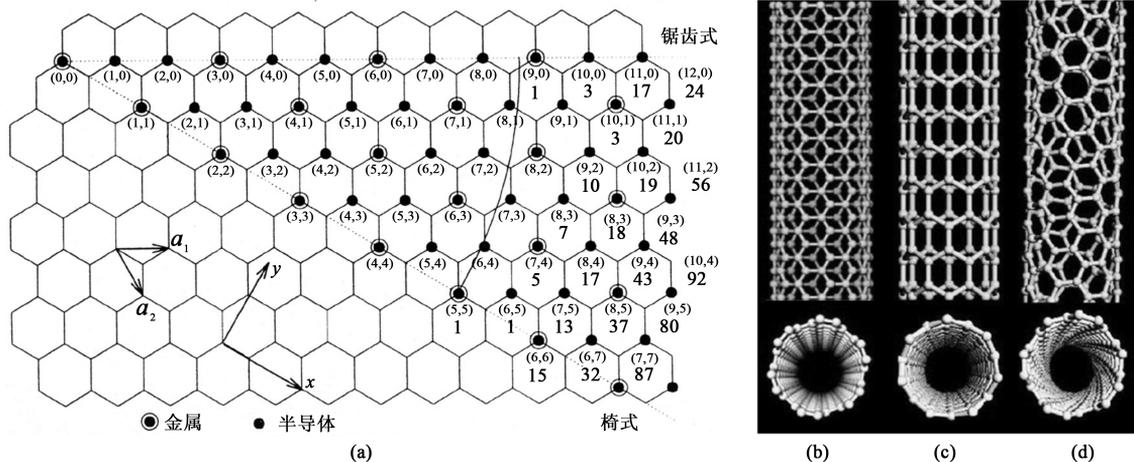


图1 不同类型的碳纳米管的标定(a)及其结构示意图:(b)“椅式”(6,6)碳纳米管;(c)“齿式”(7,0)碳纳米管;(d)“螺旋式”(6,4)碳纳米管

米管内填充了水银,在单壁碳纳米管内形成了水银纳米线^[14].牛津大学的 Sloan 研究小组采用湿化学方法,在直径为 1.4—1.6 nm 的单壁碳纳米管中填充了 KI 晶体^[15,16].他们发现 KI 晶体沿碳管的轴向呈〈100〉晶向排列;并且由于碳纳米管的限制,管内的 KI 晶格结构与宏观 KI 的结构相比发生了明显的变形.迄今为止,许多金属或氧化物如 Pb、Bi、HNO₃、S、PbO、Bi₂O₃、V₂O₅、Cs、Rb、Se 等都可以被吸入单壁纳米管中^[17-22];不同的复合填充物也被成功地填充到单壁碳纳米管中,例如 La₂@C₈₀@SWNTs、Gd@C₈₂@SWNTs、Er_xSc_{3-x}@C₈₀@SWNTs^[22]等.

我们知道,生命体内存在大量纳米级别的通道,故研究水分子在其中的输运行为具有非常重要的意义^[23-25],例如神经细胞的电学性质便与此直接相关.单壁碳纳米管的管径与生命体内通道的尺寸接近,因此水分子在单壁管内的填充、结构以及输运性质是人们最关注的问题之一. Hummer 等人^[26]通过分子动力学计算表明,水分子能够进入疏水的单壁碳纳米管通道,并且表现出独特的结构和脉冲模式的输运行为.之后很多研究小组做了更进一步的理论计算^[27-32],研究结果表明,单壁碳纳米管中的水分子在自身氢键和碳管管壁的限制作用下结合成各种独特的结构;对于不同管径的单壁管,其内部的水分子有可能以水纳米管^[27,28]、水分子链^[26,29,30]等形式存在;另一方面,人们也利用不同的实验手段观测到了碳纳米管内填充的水分子(H₂O/D₂O)所引起的显著变化^[31,33-37],由此证明水分子能够占据碳纳米管的内部通道.

基于上面的理论计算器和实验结果,我们以单壁碳纳米管为基础,希望弄清楚水分子在碳纳米管

中流动过程中,能量的转换机制.当然,在进行实验设计之前,我们需要对这个问题做进一步的探讨.

3 水分子在单壁碳纳米管中的流动与能量转换

分子动力学(Molecular dynamics, MD)模拟的结果表明水分子能够进入疏水的单壁碳纳米管通道,并且表现出独特的结构和输运行为^[26,27,31,38].另一方面,人们也利用不同的实验手段,例如 X 射线衍射(XRD)^[39]、核磁共振(NMR)^[33,34,40]、中子散射^[41,42]、红外光谱(IR)^[35]和拉曼光谱(Raman spectrum)^[37]等,观测到了碳纳米管内填充的水分子(H₂O/D₂O)所引起的整个体系的显著变化,由此证明了水的确能够占据碳纳米管的内部通道.美国 Drexel 大学的 Gogotsi 研究小组^[43]利用高分辨透射电子显微镜直接观察到了水被局限在内管径为 2—5 nm 的多壁碳纳米管(MWNTs)通道内,并研究了透射电子束作用下管内水的行为.最近,人们利用碳纳米管垂直阵列制备了碳纳米管隔膜,发现水在碳纳米管内部的传输速度得到了极大的增加^[44,45].另外,日本的 Maniwa 等人^[36]对水在单壁碳纳米管内的行为做了研究,提出水填充的单壁碳纳米管能够用作一种纳米尺度的阀门来控制管内气体的流动.

水在单壁碳纳米管内外侧的流动是一个非常独特的纳米尺度流体系统,在这个系统中,水分子和碳纳米管的管壁之间形成了一个原子—分子直接接触的界面.尽管已有实验报道,观测到了水在通过碳纳米管隔膜时具有非常高的效率^[44,45],但是该传输过

程并非处于完全无摩擦状态. 由于水分子的极性, 它们与碳纳米管内的自由载流子之间存在微弱的耦合作用^[36,46-49]. Král 和 Shapiro^[50] 在理论上提出, 当金属性单壁碳纳米管浸在流体中时, 纳米管上会产生一个电流; 他们认为其主要机理为一系列的动量传递过程: 流动的液体将自身的一部分动量传递给单壁碳纳米管的声学声子, 然后再传递给管内的自由载流子. Ghosh 等人^[48,49] 设计了专门的实验装置, 使水和其他极性、离子性液体在单壁碳纳米管束上流过, 然后在实验中观测到了由于液体流动而在碳纳米管束上产生的电压. 根据实验的测量结果, 他们提出了新的理论模型: 当液体流过碳纳米管束时, 其中不断浮动的库仑势场能够直接拖动碳纳米管内的自由载流子, 从而产生了相应的电动势. 事实上, 水在碳纳米管内部通道的传输行为是由水分子和碳纳米管管壁间的弱相互作用决定的, 但人们对这种相互作用仍然缺乏本质的、清楚的理解. 我们认为极性水分子和碳纳米管中的自由载流子间的耦合作用是相互的; 也就是说, 既然水的流动能够在碳纳米管上产生电动势, 那么施加在碳管上的电压/电流也能引起管内水分子的定向流动. 与此同时, 由于碳纳米管通道的一维限制作用, 水在管内的流动能够稳定、协同地进行, 这与水在碳纳米管管外的流动完全不同. 我们在水蒸气气氛下对开口的碳纳米管器件进行了测量, 实验结果表明, 当在单根碳管的其中一段施加一个电压时, 在碳纳米管的其他部分能够观测到一个电压差. 我们认为单壁碳纳米管内的水能够被所施加的电压驱动, 就像一个“纳米马达”; 而流动的水反过来又能在纳米管的其他部分产生一个电动势, 起到“纳米发电机”的功能.

基于此种想法, 我们对悬空的半导体性碳纳米管器件进行了室温和低温下的电输运性质测量, 由于电极与碳纳米管间的接触电阻不同, 同一根半导体性碳纳米管表现出了非常不同的输运特性. 另外, 我们将悬空的碳纳米管两端开口, 在水蒸气气氛中研究了限制在单壁碳纳米管通道内的水分子与碳管自由载流子之间的能量转化, 表明了管内极性水分子与碳纳米管自由载流子之间的耦合作用是相互的^[51].

4 基于单壁碳纳米管的“纳米发电机”器件的设计、构建

我们选用的是 n 型重掺杂的 Si 基底, 电阻率约

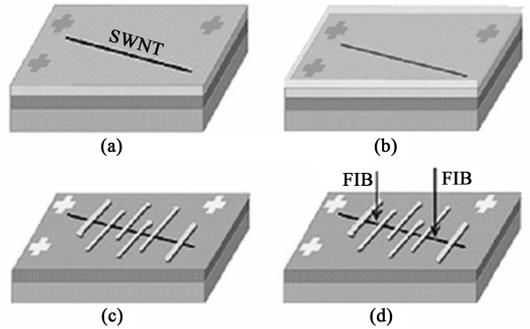


图 2 悬空单根单壁碳纳米管器件的制备过程

为 $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$, Si 表面的 SiO_2 绝缘层为 200 nm. 悬空单根单壁碳纳米管器件的制备过程如图 2 所示, 共包括四步:

(1) 在 Si/SiO₂ 基底上首先涂敷 100 nm 厚光刻胶 (poly methylmethacrylate, PMMA), 然后将这种基片放置到浮动催化 CVD 装置中的低温区沉积单根单壁碳纳米管 (见图 2(a)). 一般此低温区的温度低于 200℃, PMMA 光刻胶的显影、定影等性质能够保持不变;

(2) 如图 2(b) 所示, 对沉积在基底上的单根碳纳米管进行定位之后, 在已经沉积单根碳管的基底上再添加一层厚度为 150 nm 的 PMMA;

(3) 利用电子束曝光技术 (electron beam lithography, EBL) 在 PMMA 中定义所需要的电极图形, 然后利用标准的显影溶液 (3 比 1 的甲基异丁基酮 (MIBK) 与异丙醇 (IPA) 溶液) 去掉曝光的图形部分; 采用热蒸镀的方法制作电极, 先蒸镀 10nm 的镍, 之后蒸镀 100nm 的金; 经过 lift-off 程序之后, 就获得了悬空的单根碳纳米管器件, 碳纳米管离基底大约 100nm 左右; 如图 2(c) 所示, 碳纳米管上通常连接了 4—6 根电极;

(4) 为了研究水分子在单根碳纳米管内的填充和输运, 我们采用聚焦离子束技术 (focused ion beam, FIB) 将碳纳米管的两端开口, 见图 2(d).

测试系统与样品室相连, 样品室是一个容积约 0.8 升的不锈钢密封腔体. 样品室外接真空泵, 可以达到 10^{-4}Pa 的真空; 同时设计了入气口阀门, 能够通入各种气体, 腔内最大气压可以略高于 1 个大气压. 样品室顶端开有石英玻璃窗口, 从紫外线到红外线的整个光谱波段都能够很好地透过; 可见光透过率在 90% 以上, 紫外光谱区的最大透过率可达到 80% 以上.

图 3(a) 是悬空碳纳米管器件典型的扫描电镜照片, 器件共包括 4 个金属电极; 另外在两侧还有; 两

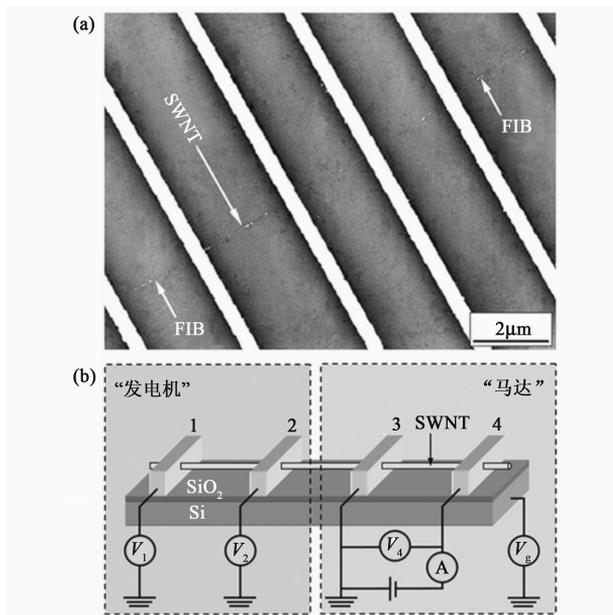


图3 (a)悬空碳纳米管器件典型的扫描电镜照片;(b)器件结构示意图

个辅助电极,用于固定碳纳米管以方便利用 FIB 对其进行开口. 器件被放入容积约为 0.8 升的不锈钢腔体中,可以达到 10^{-4} Pa 的真空. 在测量过程中,我们对传统的四电极测量方法做了改进. 如图 3(b)所示,电压/电流在电极对 3 和 4 之间施加(“马达”部分,3 号电极接地),而 1 号电极和 2 号电极分别连接电压表(“发电机”部分). 所有测量都是在室温下进行的.

5 实验结果与讨论

我们首先测量碳纳米管器件在真空中的 $I-V$ 特性. 如图 4(a)所示,由于 3 号电极和碳管之间存在接触电阻(图 4(b), R_3),1 号电极和 2 号电极上的电压 V_1 、 V_2 并不为零. 因为 3 号电极的左边并不存在电流, V_1 和 V_2 都等于图 4(c)“A”点的电压,因此两者电压值相等. 图 4(a)中的插图是电极对 3—4 之间的 $I-V$ 曲线,表现为线性关系;并且与栅极电压之间不存在依赖关系,因此表明我们所测量的是一根金属性碳纳米管. 接下来我们向真空腔中注射 600 μ L 的去离子水(MilliQ, ~ 18 M $\Omega \cdot$ cm),水分子将均匀地分散在真空腔体内. 图 4(c)为水蒸气中碳纳米管器件的 $I-V$ 特性. 与真空中的测量结果相比,相同电流下 V_1 和 V_2 的电压绝对值都变得更大;更重要的是 V_1 和 V_2 不再彼此相等,从而在“发电机”部分产生了一个电压差 $\Delta V = V_1 - V_2$;所产生的 ΔV 与施加在“马达”部分的电流表现为线性关

系. 显而易见,我们观测到的电压差反映了一个新产生的电动势,该电动势与水蒸气的作用有着直接联系. 需要指出的是,我们在其他几个器件中也观测到了类似的电压差,由此表明该实验现象具有普遍性.

当器件暴露在水蒸气中,水分子的吸附会改变金属电极的功函数^[52,53],进而导致接触电阻 R_3 的改变(图 4(d), R'_3),这将引起 V_1 和 V_2 电压值的变化. 同时,碳纳米管上吸附的水分子也会通过电荷转移过程向碳纳米管贡献电子^[54-56],从而使碳管电阻 (R_{NT})发生较小的改变. 但是这些常规的电阻变化 (R_3 和 R_{NT})并不能在 1 号和 2 号电极之间产生电压差,因此我们测量到的电压差必然是由其他原因导致的.

当一定量的去离子水被注入到真空腔内,水分子将很快地均匀分散在腔体内. 我们可以利用以下关系式来估算水分子在碳纳米管开口一端的碰撞几率(r_c)为:

$$r_c = \frac{1}{4}nvS,$$

式中 n 为腔体内水分子密度, v 是室温下水分子的速率, S 是碳纳米管开口端的面积,碳纳米管的管径按 1.6nm 考虑. 当 600 μ L 去离子水注入腔体中时,水分子的密度约 0.025 个/nm³. 25 $^{\circ}$ C 时水分子的速度为 ~ 641 nm/ns,因此在每纳秒内大约有 8 个水分子与碳纳米管的开口端发生碰撞. 正如以前的工作所揭示的那样,单壁碳纳米管通道内部构成了一个较深的势阱,足以断开液态水的一部分氢键并将水分子吸入纳米管通道内部^[26,27,31,38]. 而在水蒸气环境下,与碳纳米管开口端发生碰撞的水分子更容易进入管内,而且管内水分子的浓度也比管外的更大. 另外,由于单壁碳纳米管的一维限制效应,管内的水分子将形成由氢键连接的链状或管状结构^[28,57,58],并且能够在外场的驱动下做相互协同的定向运动^[59,60].

根据以上讨论,我们认为极性水分子和碳纳米管中自由载流子之间的耦合作用是相互的,这样我们的实验结果就能够得到合理的解释:在碳纳米管器件“马达”部分施加的电流引起管内自由载流子的定向运动,进而驱动管内的水开始流动;而管内水的定向流动反过来又在碳纳米管“发电机”部分产生一个电动势(图 3(b)). 我们以金属性碳纳米管为例做更为详细的讨论. 如图 4(d)所示,对于一个负的电流,碳纳米管内“马达”部分的水将在电子的驱动下从“马达”部分向“发电机”部分流动;而碳纳米管“发

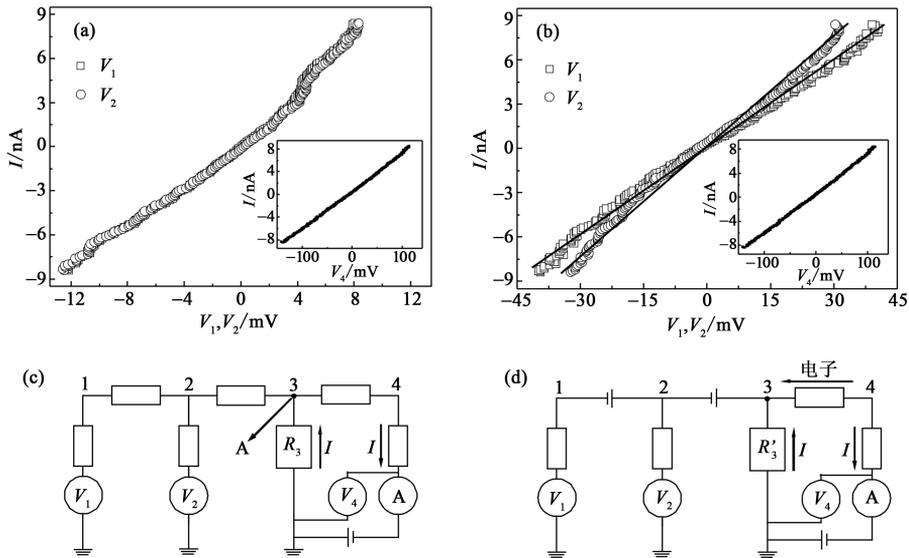


图4 (a)在真空中, V_1 和 V_2 相等并且表现出线性特征, 插图为器件的 $I-V$ 曲线; (b)在真空中, V_1 和 V_2 等于“ A ”点的电压; (c)在水蒸气中, V_1 和 V_2 发生了明显的变化, 产生了一个电压差, 插图中器件的 $I-V$ 曲线仍然为线性关系; (d)对于负的电流, 管内流动的水将在碳管的“1-2”和“2-3”部分分别产生电压, 二者的电压差 $\Delta V (\Delta V = V_1 - V_2)$ 能够抵消 R_3 变化所产生的影响

电机”部分的电子产生与水流方向相同的运动. 最终电子会在碳纳米管内累积下来, 从而产生一个电动势来阻止碳管中电子的进一步移动. 这就是我们在1号和2号电极之间所测量到的电压差的产生原因^[61]. 如果电子运动的方向反过来(正电流), 在碳纳米管“发动机”部分也能够测量一个符号相反的电压差, 而且对于两个数值相等、方向相反的电流, 所测量到的电压差具有几乎相等的绝对值 $|\Delta V|$. 需要指出的是, 对于负的电流, 碳纳米管“发电机”部分的水分子是被“马达”部分的水分子推动的; 而正的电流下则是被“马达”部分的水分子所拖动. 如果水分子之间没有足够强的相互作用, 在负的电流和正的电流下测到的电压差显然将具有完全不同的行为. 但是我们观测到了几乎相等的 $|\Delta V|$, 这就表明水分子在单壁碳纳米管内的输运是相互联系、协同进行的, 这与以前的理论研究工作相互吻合^[26, 62, 63].

碳纳米管定向运动的自由载流子也可以引起吸附在碳管外表面的水分子的运动, 但是这种情况对我们的测量结果没有影响. 在我们的实验中, 电流仅在碳纳米管的“马达”部分流过, 而在其他部分则不存在稳定的电流; 因此只有“马达”部分的水分子(管内或者管外)才能通过相互耦合作用得到电子的能量. 同时, 如图3(a)所示, 悬空的碳纳米管在与金属电极接触的区域被完全包覆, 碳管外侧“马达”部分水分子的定向运动将被电极阻挡.

我们进一步研究了向真空腔注入不同的水量对

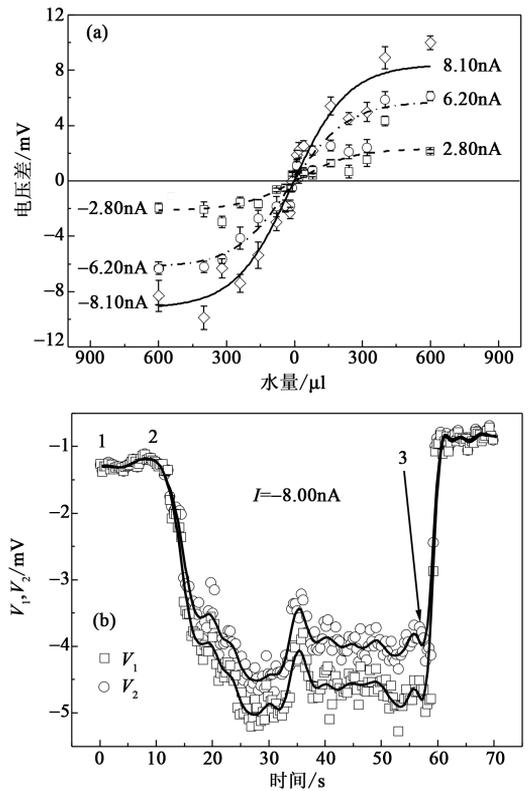


图5 (a)产生的电压差对注入真空腔内的水量的依赖关系, 对于正的和负的电流, ΔV 几乎是对称的; (b)向腔体内注入水和抽真空时碳纳米管器件的动态特性

电压差的影响. 测量结果如图5(a)所示, 在0—240 μL 的范围内, 电压差 ΔV 随着水量的增加而线性增大. 之后, 从240 μL 到500 μL , ΔV 非常有趣地逐渐饱和. 我们知道, 当注入的水量增大时, 腔体

内水蒸气的浓度增加,碳纳米管内的水分子数量也随之增加;在恒定的电流下,电压差将因为管内水分子数量的增加而增大.当 ΔV 达到饱和,就意味着碳纳米管内的水分子数量达到一个最大值;即使腔体内水分子的浓度继续增加,管内的水分子数量也不会再随之增加.这表明水分子在单壁碳纳米管内的填充程度存在一个最大值,也就是说单壁碳管能够被完全填充,这与利用透射电子显微镜研究的水在多壁碳纳米管内的填充行为完全不同^[43].图5(b)为器件随时间的动态特性,测量过程中,碳纳米管“马达”部分的电流偏置在恒定的 -8.00nA .点“1”和“2”之间是真空状态下的 V_1 和 V_2 ,它们彼此相等;在点“2”,我们向腔内注入 $60\mu\text{L}$ 去离子水,之后 V_1 和 V_2 的数值开始减小,同时开始观测到电压差 ΔV ;大约15s之后电压差达到最大值并且开始保持稳定.

腔体在点“3”重新开始抽真空,可以看到在短短的2到3秒时间内 V_1 和 V_2 恢复到了初始值,速度比之前的电压减小过程快得多.当电压差达到最大值并保持稳定时,管内水分子的流动处于一个平衡状态.也就是说,当一定数量的水分子从碳管一端流出时,会有相同数量的水分子进入碳管的另一端.然而对腔体重新抽真空时,腔内水分子的数目迅速减少,这种平衡状态就会被打破,从而导致碳纳米管很快变成空的状态,因此 V_1 和 V_2 也非常快地恢复到它们的初始值.

我们在半导体性碳纳米管器件中也观察到了类似的电势差,典型的测量结果如图6所示.当碳纳米管器件在真空中时, V_1 和 V_2 大致相等,而且与施加在“马达”部分的电流成线性关系;向真空腔内注入 $400\mu\text{L}$ 水之后, V_1 和 V_2 发生变化,并且产生了电压差 ΔV .与金属性碳纳米管相比,半导体性碳管中的载流子浓度要低得多,因此所测量到的电压差也明显变小.

另外,我们还测量了高纯氧气氛下器件的 $I-V$ 特性.如图7所示,与真空中的测量结果相比,由于接触电阻的改变, V_1 和 V_2 发生了明显变化^[64,65];但是 V_1 和 V_2 仍然相等,非极性的氧分子并没有产生电势差.这表明对于分子与碳纳米管之间的相互作用而言,它们的极性非常重要.

6 总结和展望

在这篇文章中,我们介绍了制备悬空的单根单

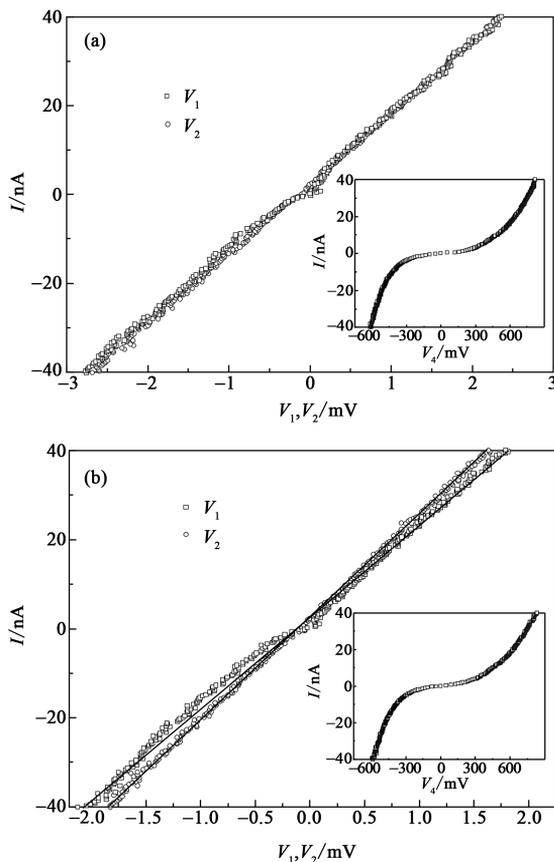


图6 (a)在真空中, V_1 和 V_2 相等并且表现出线性特征;插图为器件的 $I-V$ 曲线,表明器件中的碳纳米管是半导体性的;(b)在水蒸气中 V_1 和 V_2 发生了明显的变化,产生了类似的电压差

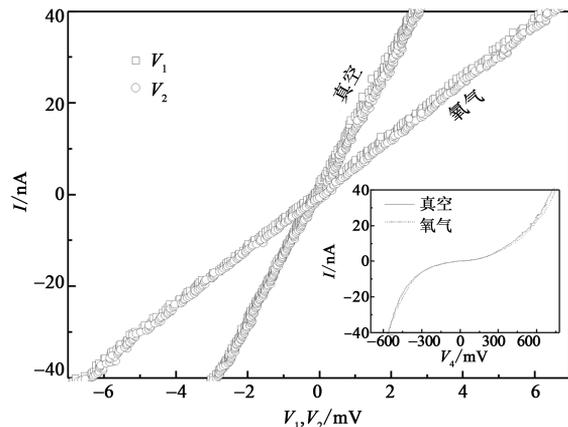


图7 在真空和高纯氧气氛中, V_1 和 V_2 分别彼此相等,插图为器件对应的 $I-V$ 特性曲线

壁碳纳米管器件的方法,利用聚焦离子束将悬空的单根碳纳米管的两端开口,在室温下研究了真空和水蒸气气氛下器件的电学性质.我们发现在通入一定量的水蒸气后,若在单根碳管的一部分施加电压/电流时,同一碳管的另一部分将会产生一个电动势;而在真空条件下则观测不到这一现象.我们提出:由

于单壁管的电荷分布特性和水分子的极性,单壁管中的自由载流子与管内的水分子将产生一定程度的相互耦合.在外加电场的作用下,碳管内的载流子做定向运动,通过这种耦合作用将能量传递给管内水分子,从而导致水分子的定向运动.施加电压/电流部分水分子的定向运动引起管内其他部分水分子的运动,进而引起该部分碳管中的自由载流子产生定向运动.当载流子积累到一定程度后,它们的定向运动达到平衡,此时就建立起了稳定的电动势.因此,水填充的单根碳纳米管可以被用作一个电能和水流动能的转换器.通俗地说,单根单壁碳纳米管可以同时以“纳米马达”和“纳米发电机”的形态出现.

纳米发电机的研究工作,一定程度上决定了纳米器件的深入研究和发展的.研发出一种微型化的,普适、高效并且简单的纳米发电机将会对纳米科技的发展产生深远的影响;这种影响,好比蒸汽机推动大工业时代的发展,发电机将人类社会推进到电气化时代.我们的研究工作表明,我们可以利用成熟的“自上而下”工艺,制备出“纳米马达”和“纳米发电机”;如果能进一步提高能量转换效率,进行大规模的批量生产,将会为纳米器件的能量转换和供应开辟一条可行的道路,最终造福于人类.

参考文献

[1] Figeys D, Pinto D. *Anal. Chem.*, 2000, 72: 330A
 [2] Iijima S. *Nature*, 1991, 354: 56
 [3] Saito R, Fujita M, Dresselhaus G *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1992, 60: 2204
 [4] Ebbesen T W, Ajayan P M. *Nature*, 1992, 358: 220
 [5] Iijima S, Ichihashi T. *Nature*, 1993, 363: 603
 [6] Bethune D S, Klang C H, de Vries M S *et al.* *Nature*, 1993, 363: 605
 [7] Pederson M R, Broughton J Q. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, 69: 2689
 [8] Garcia-Vidal F J, Pitarke J M, Pendry J B. *Phys. Rev. B*, 1998, 58: 6783
 [9] Zhang F. *J. Chem. Phys.*, 1999, 111: 9082
 [10] Yang J L, Liu H J, Chan C T. *Phys. Rev. B*, 2001, 6408: 085420
 [11] Smith B W, Monthioux M, Luzzi D E. *Nature*, 1998, 396: 323
 [12] Smith B W, Monthioux M, Luzzi D E. *Chemical Physics Letters*, 1999, 315: 31
 [13] Smith B W, Luzzi D E. *Chemical Physics Letters*, 2000, 321: 169
 [14] Chen J Y, Kutana A, Collier C P *et al.* *Science*, 2005, 310: 1480
 [15] Meyer R R, Sloan J, Dunin-Borkowski R E *et al.* *Science*, 2000, 289: 1324
 [16] Sloan J, Kirkland A I, Hutchison J L *et al.* *Chem. Com-*

mun., 2002, 1319
 [17] Tsang S C, Harris P J F, Green M L H. *Nature*, 1993, 362: 520
 [18] Ajayan P M, Ebbesen T W, Ichihashi T *et al.* *Nature*, 1993, 362: 522
 [19] Ajayan P M, Iijima S. *Nature*, 1993, 361: 333
 [20] Dujardin E, Ebbesen T W, Hiura H *et al.* *Science*, 1994, 265: 1850
 [21] Ajayan P M, Stephan O, Redlich P *et al.* *Nature*, 1995, 375: 564
 [22] Monthioux M, Carbon, 2002, 40: 1809
 [23] Sansom M S P, Biggin P C. *Nature*, 2001, 414: 156
 [24] Gelb L D, Gubbins K E, Radhakrishnan R *et al.* *Rep. Prog. Phys.*, 1999, 62: 1573
 [25] Whitby M, Quirke N. *Nat. Nanotechnol.*, 2007, 2: 87
 [26] Hummer G, Rasaiah J C, Noworyta J P. *Nature*, 2001, 414: 188
 [27] Koga K, Gao G T, Tanaka H *et al.* *Nature*, 2001, 412: 802
 [28] Noon W H, Ausman K D, Smalley R E *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, 2002, 355: 445
 [29] Kalra A, Garde S, Hummer G, P. *Natl. Acad. Sci. Usa.*, 2003, 100: 10175
 [30] Dellago C, Naor M M, Hummer G. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 90: 105902
 [31] Liu Y C, Wang Q. *Phys. Rev. B*, 2005, 72: 085420
 [32] Agrawal B K, Singh V, Pathak A *et al.* *Phys. Rev. B*, 2007, 75: 195421
 [33] Ghosh S, Ramanathan K V, Sood A K. *Europhys. Lett.*, 2004, 65: 678
 [34] Matsuda K, Hibi T, Kadowaki H *et al.* *Phys. Rev. B*, 2006, 74: 073415
 [35] Byl O, Liu J C, Wang Y *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128: 12090
 [36] Maniwa Y, Matsuda K, Kyakuno H *et al.* *Nat. Mater.*, 2007, 6: 135
 [37] Wenseleers W, Cambre S, Culin J *et al.* *Adv. Mater.*, 2007, 19: 2274
 [38] Berezhkovskii A, Hummer G. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 89: 064503
 [39] Maniwa Y, Kataura H, Abe M *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, 2005, 401: 534
 [40] Mao S H, Kleinhammes A, Wu Y. *Chem. Phys. Lett.*, 2006, 421: 513
 [41] Kolesnikov A I, Zanotti J M, Loong C K *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 93: 035503
 [42] de Souza N R, Kolesnikov A I, Burnham C J *et al.* *J. Phys-Condens. Mat.*, 2006, 18: S2321
 [43] Naguib N, Ye H H, Gogotsi Y *et al.* *Nano. Lett.*, 2004, 4: 2237
 [44] Majumder M, Chopra N, Andrews R *et al.* *Nature*, 2005, 438: 44
 [45] Holt J K, Park H G, Wang Y M *et al.* *Science*, 2006, 312: 1034
 [46] Maiti A, Andzelm J, Tanpipat N *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 87: 155502
 [47] Lu D Y, Li Y, Rotkin S V *et al.* *Nano. Lett.*, 2004, 4: 2383
 [48] Ghosh S, Sood A K, Kumar N. *Science*, 2003, 299: 1042
 [49] Ghosh S, Sood A K, Ramaswamy S *et al.* *Phys. Rev. B*,

2004, 70: 205423

[50] Kral P, Shapiro M. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 86: 131

[51] Zhao Y C, Song L, Deng K *et al.* *Adv. Mater.*, 2008, 20: 1772

[52] Manohara H M, Wong E W, Schlecht E *et al.* *Nano Letters*, 2005, 5: 1469

[53] Heinze S, Tersoff J, Martel R *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 89: 106801

[54] Zahab A, Spina L, Poncharal P *et al.* *Phys. Rev. B*, 2000, 62: 10000

[55] Zhao J J, Buldum A, Han J *et al.* *Nanotechnology*, 2002, 13: 195

[56] Na P S, Kim H J, So H M *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87: 093101

[57] Mashl R J, Joseph S, Aluru N R *et al.* *Nano. Lett.*, 2003, 3: 589

[58] Vaitheeswaran S, Rasaiah J C, Hummer G J. *Chem. Phys.*, 2004, 121: 7955

[59] Gong X J, Li J Y, Lu H J *et al.* *Nat. Nanotechnol.*, 2007, 2: 709

[60] Li J Y, Gong X J, Lu H J *et al.* *P. Natl. Acad. Sci. Usa.*, 2007, 104: 3687

[61] Yang J, Lu F Z, Kostiuik L W *et al.* *J. Micromech. Microeng.*, 2003, 13: 963

[62] Striolo A. *Nano. Lett.*, 2006, 6: 633

[63] Kotsalis E M, Walther J H, Koumoutsakos P. *Int. J. Multiphas Flow*, 2004, 30: 995

[64] Collins P G, Bradley K, Ishigami M *et al.* *Science*, 2000, 287: 1801

[65] Babaa M R, Dupont-Pavlovsky N, McRae E *et al.* *Carbon*, 2004, 42: 1549

• 物理新闻和动态 •

量子计算机

在最近的 Nature 周刊上,来自美国标准技术研究院的 Emanuel Knill,以问答的方式介绍了关于量子计算机的基础知识,并且对发展前景做出了展望.现综述如下:

在传统(或经典)计算机中,信息用 0 和 1 组成的字符串表示(每位一个比特,不是 0 就是 1).量子比特与传统(或经典)比特的区别在于,前者应用了叠加原理,以至于量子比特可以是 0 和 1 的任意组合,例如: $|\Psi\rangle = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle$,其中 α 和 β 分别代表相干叠加态中 $|0\rangle$ 态和 $|1\rangle$ 态的比例系数.与经典比特的情况类似,量子比特也可以构成比特串.基于量子相干效应,满足 $\alpha^2 + \beta^2 = 1$ 条件的系数取值有无穷多组,因此量子比特串所代表的信息得以大大丰富.量子比特的构成可以利用光子的偏振,也可以利用被捕获离子(或原子)的能级,还可以利用超导线路(其中包括 Cooper 对箱,以及与环流方向相关的左/右旋环流的叠加态).对量子信息的物理操控,包括对量子比特状态的初始化、逻辑门控制以及状态测量等.对某些问题,量子计算机可以做得比经典计算机快.但对于“词处理”一类的问题,考虑到要另外耗费量子比特操控资源,量子计算机不具有速度优势.

关于量子计算,原本只有学术方面的兴趣.1994 年, Peter Shor 设计了一个非常有效的量子运算法则,用于将大数分解成两个素数因子;在此之后引出了一系列有关使用量子系统求解“甲骨文问题”的研究成果. Peter Shor 的算法可以轻易破解当今在互联网上普遍使用的通信密码,这使得该领域的专家开始评估构建量子计算机的可行性.理论研究表明,如果使用量子计算机仿真模拟量子系统,其求解速度将以指数方式提高.此外,对于最佳化以及积分问题,量子计算机的加速能力也是明显的.为了构建量子计算机,首先要求量子比特与环境隔绝,避免“退相干”.使用逻辑门操控量子比特是我们所要做的,但退相干则引入误差.

纠缠是指两个粒子密切相关.首先 A 粒子和 B 粒子必须分别处于叠加态,纠缠量子对的状态可(例如)表示为: $|\Psi_{AB}\rangle = |0_A 0_B\rangle \pm |1_A 1_B\rangle$ 和 $|\Psi_{AB}\rangle = |0_A 1_B\rangle \pm |1_A 0_B\rangle$.更重要的是,如果我们对 A 粒子的状态进行测量得到的结果是 0,则 B 粒子必将坍缩到 $|1\rangle$ 态,反之亦然.利用相互纠缠的量子对,可以对信息传输进行加密或解密.然而,纠缠的应用对增强量子计算机的功能而言,尚没有在该领域形成共识.

对量子比特做出精确的物理操控是量子计算机给出正确结果的关键.我们不可能纠正每一个可能发生的错误,最终的量子纠错测试应在一台规模化的量子计算机上完成.量子计算机出错的途径比经典计算机更多,纠错任务的完成要求附加许多硬件(如量子比特和逻辑门).对于出错几率的上限已经有了一个共识,即应小于 0.0001.目前,还没有足够精确的量子逻辑门被展示,这也是业界所面临的一大挑战.利用 8 个被捕获的离子构成 8 位量子比特串,在这台迷你尺寸的量子计算机(只能算得上是量子寄存器)上,研究者已经展示了它分解“大数”的能力($15 = 3 \times 5$).预计在极低温条件下被捕获的原子阵列(作为量子比特阵列),将很快被用于量子过程的仿真模拟. Emanuel Knill 乐观地估计,在他有生之年,可以看到能够完成有趣运算的量子设备.

(戴闻 编译自 Nature, 2010, 463: 441—443)