



碳纳米管的扫描隧道显微镜研究进展

卢晓, 李子睿, 董文杰, 王雪妍*, 岳双林*, 张亚杰*, 王永锋*

北京大学电子学院, 碳基电子学研究中心, 纳米器件物理与化学教育部重点实验室, 北京 100871

*通讯作者, E-mail: shlyue@pku.edu.cn; yjzhang11@pku.edu.cn; yongfengwang@pku.edu.cn

收稿日期: 2025-08-26; 接受日期: 2025-09-30; 网络版发表日期: 2025-12-02

摘要 碳纳米管(CNT)具有独特的电学、力学、化学和光学特性, 尤其是高迁移率、纳米尺寸、柔性和生物可兼容性等方面的优势, 有望在纳米电子器件、传感器、柔性电子等方面实现广泛应用. 研究界面处的碳纳米管表面形貌、电子结构对于深入理解其电子性质、界面行为以及在半导体器件中的集成与优化设计具有重要意义. 扫描隧道显微镜(STM)和扫描隧道显微谱(STS)具有原子级精度的空间分辨和超高能量分辨能力, 是研究碳纳米管界面性质的有力工具. 本文综述了基于STM/STS的碳纳米管与多种金属/非金属的界面研究, 通过获得精准的碳纳米管手性识别和电子性质变化, 明确碳纳米管界面相互作用机制及电子性质的影响规律. 最后, 我们总结了这一领域的研究进展和面临的挑战, 并提出了多表征手段融合的研究方案.

关键词 碳纳米管, 扫描隧道显微镜, 扫描隧道谱, 界面结构, 电子性质

1 引言

自从Iijima首次发现并揭示碳纳米管(carbon nanotube, CNT)的结构以来^[1], 碳纳米管由于其自身独特的量子效应和电学性质, 成为研究纳电子学和材料学的理想体系. 随后众多研究者对碳纳米管的结构以及电学性质进行了大量的探索^[2-5]. 例如, 目前摩尔定律走到尽头, 硅基场效应晶体管面临亚2 nm瓶颈. 单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotube, SWCNT)本征高迁移率、准一维弹道运输和高饱和速度, 使其成为性能优异的沟道替代材料^[6,7].

然而, 要实现碳纳米管高性能电子器件的理想应用, 仍面临界面问题亟待解决. 如界面缺陷的存在会引起界面态密度增加, 降低器件的载流子迁移率和开

关速度, 金属电极与碳纳米管的界面结构和耦合作用影响接触电阻, 限制器件性能提升. 因此精准研究碳纳米管不同界面的结构和电学性质对碳基器件的发展具有重要意义. 目前在对阵列碳纳米管晶体管的研究中, 研究者已经使用结构参数对碳纳米管-金属界面、碳纳米管-栅介质界面以及碳纳米管-衬底界面进行定量评价, 并揭示了排列缺陷是影响器件性能的关键因素^[8,9]. 扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscope, STM)不仅可以对原子结构进行成像, 还可同时利用扫描隧道显微谱(scanning tunneling spectroscopy, STS)进行电子态密度的空间分布探测, 是研究碳纳米管与不同衬底相互作用的理想工具. 扫描隧道显微镜的原理基于量子力学中的隧穿效应: 当金属探针尖端与样品表面之间的距离缩小到纳米尺度时, 即使两者不接触,

引用格式: Lu X, Li CL, Dong W, Wang X, Yue S, Zhang Y, Wang Y. Study of carbon nanotubes using scanning tunneling microscopy. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 3373–3392, doi: 10.1360/SSC-2025-0221

电子也能在极小的偏压下通过真空势垒发生隧穿, 从而在探针与样品之间形成隧穿电流. 该电流对探针-样品间距及局域态密度(local density of states, LDOS)极为敏感, 因此STM能够实现原子级的空间分辨率. 进一步地, 通过测量隧穿电流随电压的微分关系(dI/dV), 即可获得STS, 它直接反映样品局域电子态的能量分布. 近期已有研究在 HfO_2 纳米岛体系中直接解析了缺陷诱导的带隙内态(in-gap states), 揭示了其对阻变存储器性能的关键影响^[10], 进一步凸显了STM在纳米尺度缺陷与局域电子态研究中的独特优势.

本文综述了碳纳米管的扫描隧道显微镜的相关研究. 首先, 介绍了碳纳米管的结构与电子特性. 其次, 总结了在样品转移、手性识别、局域组分成像及不同衬底上的电子特性, 详细阐述了不同碳纳米管界面相互作用机制及电子性质的影响规律. 最后, 对利用多表征手段融合研究碳纳米管界面性质进行了展望.

2 碳纳米管的结构和基本性质

碳元素拥有许多同素异形体, 如石墨烯、金刚石、富勒烯. 而富勒烯的发现引发了纳米碳材料研究的热潮. 1991年, 日本NEC公司的研究员饭岛澄男(Iijima)使用电弧放电法首次合成并发现了多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotube, MWCNT)^[1]. 1993年, 饭岛澄男进一步报道了在气相条件下大量合成直径约为1 nm的单壁碳纳米管^[11], 为后续碳纳米管的研究奠定了基础, 此后20年间, 大量研究揭示了碳纳米管独特的结构, 以及物理和化学性质.

碳纳米管可以看作是由石墨烯卷曲成的无缝中空圆筒, 其末端由半个富勒烯封口. 只含有一层石墨烯的称作单壁碳纳米管, 含有一层以上石墨烯的统称为多壁碳纳米管. 多壁碳纳米管本质上是由多层嵌套的石墨烯层构成, 层间距约为0.34 nm^[12], 与石墨的层间距基本一致. 如图1所示, 多壁碳纳米管的结构通常表现为同轴空心圆柱体或卷轴状.

同多壁碳纳米管相比, 单壁碳纳米管因其层数唯一、结构清晰, 避免了多壁体系中复杂的层间耦合效应, 成为探究一维体系电子性质的理想模型. 同时单壁碳纳米管也在众多领域展现出更广阔的应用前景, 接下来本文将围绕单壁碳纳米管的相关研究进行展开. 除特殊说明外, 下文中出现的碳纳米管均为单壁碳

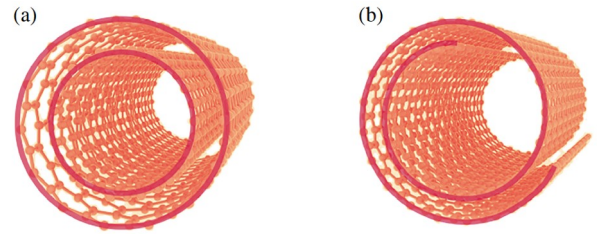


图1 (网络版彩图)多壁碳纳米管结构示意图. (a) 同轴空心圆筒状. (b) 卷轴状

Figure 1 (Color online) Simplified representation of possible structures of MWCNTs. (a) Concentric hollow cylinder structure; (b) scroll-type structure.

纳米管.

如图2所示, 单壁碳纳米管是由碳原子组成的圆柱分子. 每个碳原子 sp^2 杂化, 与三个相邻原子成键. 单壁碳纳米管可以由卷曲矢量 $\mathbf{C}_h$ 唯一描述, 将石墨烯按照卷曲矢量 $\mathbf{C}_h$ 卷曲至矢量的两个端点重合就得到了单壁碳纳米管, 故卷曲矢量同碳纳米管轴向垂直. 这里 $\mathbf{C}_h$ 由晶格矢量 $\mathbf{a}_1$ 和 $\mathbf{a}_2$ 线性组合来定义:

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m) \quad (1)$$

其中 n 和 m 为整数. 数组 (n, m) 为手性指数, 且规定 $n \geq m$. 手性指数是非常重要的参数, 它可以完全确定一个单壁碳纳米管, 同时其他结构参数也可由这两个参数来表示.

卷曲矢量 $\mathbf{C}_h$ 的长度即为单壁碳纳米管的周长, 因此可以得出其直径 d_t 同手性指数 (n, m) 的关系:

$$d_t = \frac{\sqrt{3}}{\pi} a_{cc} \sqrt{m^2 + mn + n^2} \quad (2)$$

其中 a_{cc} 是相邻两个碳原子之间的间距, 约为0.142 nm.

另外, 定义手性角 θ 为是卷曲矢量同锯齿方向 $(n, 0)$ 的夹角, 由于石墨烯六边形网格具有六角对称性, 故手性角的取值范围为 $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$. 手性角 θ 同手性指数 (n, m) 的关系为:

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{3}m}{2n+m} \right) \quad (3)$$

根据手性指数 (n, m) , 单壁碳纳米管可以分为三种类型: (1) 扶手椅型碳纳米管(armchair): $n = m$. 其结构沿圆周方向为类似扶手椅的形状. (2) 锯齿型碳纳米管(zigzag): $m = 0$. 其结构沿圆周呈现出锯齿状. (3) 手性碳纳米管(chiral): $n \neq m, m \neq 0$. 这种结构缺乏镜面对

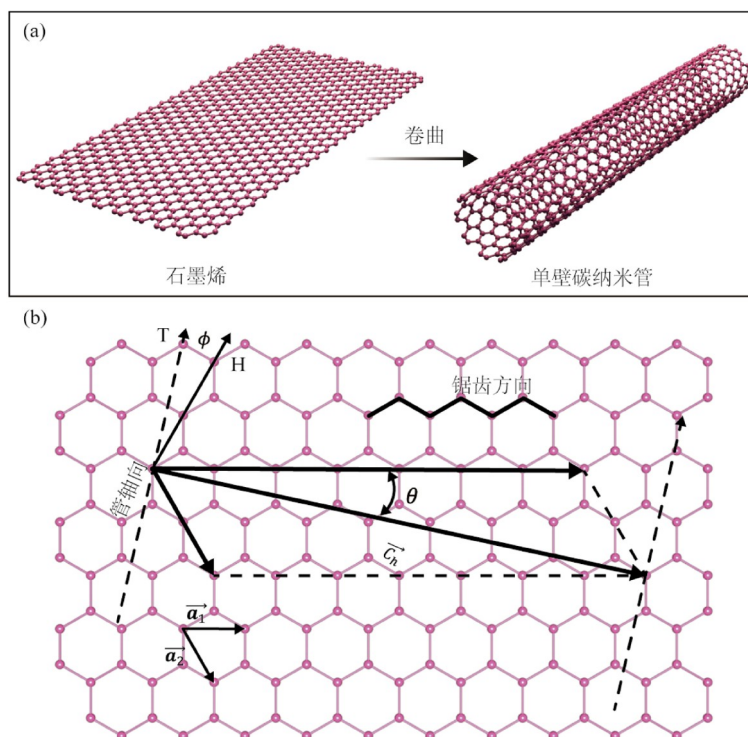


图 2 (网络版彩图)单壁碳纳米管结构示意图。(a) 一个石墨烯卷曲为圆筒状。(b) 晶格矢量 $\mathbf{a}_1$ 和 $\mathbf{a}_2$ 以及卷曲矢量 $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m)$ 。 T 表示单壁碳纳米管的轴向

Figure 2 (Color online) Schematic illustration of a SWCNT. (a) A SWCNT constructed by wrapping a graphene sheet into a cylinder. (b) Lattice vectors $\mathbf{a}_1$ and $\mathbf{a}_2$, and the roll-up vector $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m)$. T shows the direction of tube axis.

称性, 不同于其他两种结构。

根据手性指数 $\mathbf{C}_h$, 还可以确定一个单壁碳纳米管是金属型或者半导体型。这个关系可以从单壁碳纳米管的能带结构中得到。由于碳纳米管可以看成由石墨烯卷曲而成, 故其能带结构可以从石墨烯的能带结构推导而出。如图3a所示, 石墨烯可以看作是半金属或者是具有零带隙的半导体, 其价带和导带在6个K点处相接触并发生简并, 同时这6个点定义了第一布里渊区。而当有限的二维石墨烯沿着卷曲矢量 $\mathbf{C}_h$ 卷曲成为一维的单壁碳纳米管时, 卷曲方向所带来的周期性边界条件决定了允许的一维子能带, 圆周方向的波矢必须满足如下的量子化条件:

$$\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{k} = \frac{2\pi}{3}(n-m) = 2\pi q \quad (4)$$

其中 q 是整数。如图3b, c中虚线位置所示, 每一条虚线对应一个 q 。如果虚线通过狄拉克点, 即允许的子能带之一通过其中一个狄拉克点, 那么这种碳纳米管和石

墨烯一样, 是没有禁带宽度的半金属。我们将这种碳纳米管称为金属型碳纳米管(图3b); 如果虚线不通过狄拉克点, 则该碳纳米管存在禁带宽度。我们称之为半导体型碳纳米管(图3c)。因此当 $(n-m)$ 可以被3整除, 则该手性指数的碳纳米管为金属性碳纳米管。当 $(n-m)$ 不能被3整除, 则为半导体型碳纳米管。在所有类型的碳纳米管中, 金属管占比1/3, 而半导体管占比2/3。

3 基于STM的碳纳米管结构表征和电子性质研究

3.1 碳纳米管的干式接触转移法

利用STM对碳纳米管的研究主要在低温超高真空环境下进行, 能够有效避免杂质与热扰动。将单壁碳纳米管无损洁净转移至超高真空腔体是研究的关键, 因此, 研究者们对碳纳米管的转移方法进行了一系列

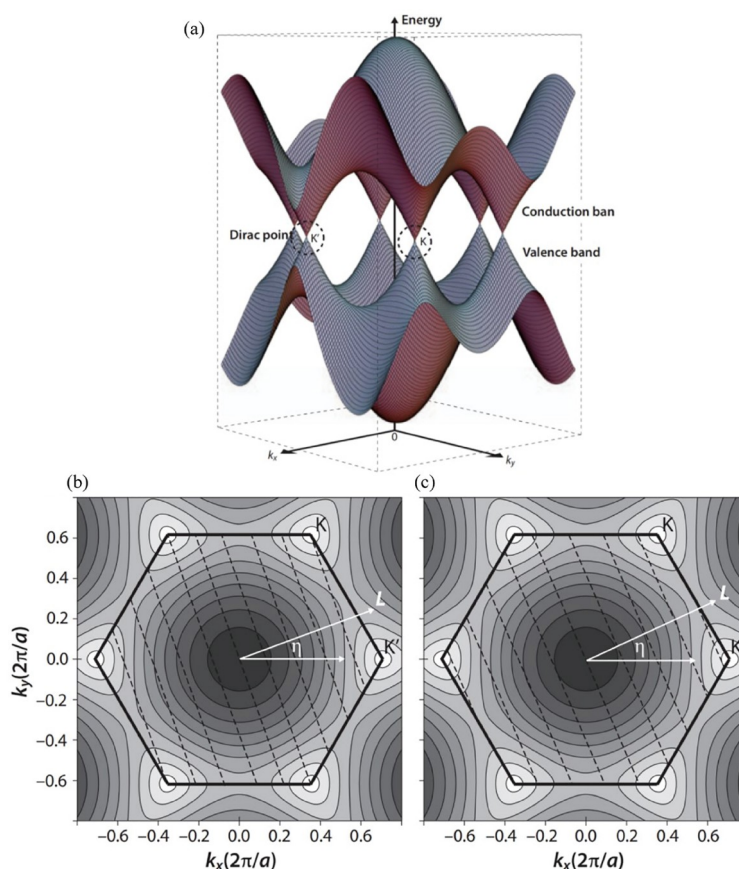


图 3 (网络版彩图) (a) 石墨烯的三维能带示意图. (b) 金属型单壁碳纳米管, 碳纳米管能带切割石墨烯能带时穿过狄拉克点. (c) 半导体型单壁碳纳米管, 碳纳米管能带切割石墨烯能带时不穿过狄拉克点. 图中白色六边形定义了石墨烯的第一布里渊区, 六个黑色顶点为狄拉克点^[13]

Figure 3 (Color online) (a) Schematic three-dimensional band structure of graphene. (b) Metallic SWCNT: the cutting lines of the carbon nanotube intersect the Dirac points in the graphene band structure. (c) Semiconducting SWCNT: the cutting lines of the carbon nanotube do not intersect the Dirac points. The white hexagon denotes the first Brillouin zone of graphene, and the six black corners represent the Dirac points [13].

的探索.

早期研究中, 通常使用溶液沉积法来转移样品, 将制备得到的碳纳米管粉末在二氯乙烷溶液中超声分散, 进一步旋涂单壁碳纳米管悬浮液至衬底表面, 使用高纯氮气将样品吹干, 然后放入真空腔内, 退火处理后进行STM扫描. 该方法虽然简单易行但存在一定缺陷, 首先单壁碳纳米管在溶液中往往会团聚, 导致碳纳米管在衬底上以束状或者堆叠形式存在, 难以实现单根分散. 另外超声处理易导致结构损伤^[14], 溶液中的离子可能引入杂质掺杂^[15]和界面污染^[16], 对碳纳米管的本征电子特性产生影响, 同时容易破坏或污染STM针尖.

为了克服溶液沉积法中存在的问题, 2003年, Lyd-

ing等^[17]尝试使用了干式接触转移法(dry contact transfer, DCT)将碳纳米管转移到Si(100)表面, 转移过程中不使用液体介质, 能够获得非金属衬底表面的高质量碳纳米管, 并可观测到原始衬底的原子界面, 实现了碳纳米管无掺杂的物理吸附. 之后在Au、Cu、Rh等不同金属衬底表面^[18~20], 均实现了碳纳米管向超高真空环境的转移, 且几乎不引入污染. 图4为DCT方法示意图, 使用洁净的玻璃纤维束或铜制编织物蘸取碳纳米管粉末或碳纳米管分散液, 然后转入超高真空腔里与衬底接触, 利用碳纳米管与衬底之间的相互作用实现转移, 从而得到高质量样品^[20]. 具体操作步骤如下:

(1) 配制碳纳米管的分散液. 取少量碳纳米管粉末

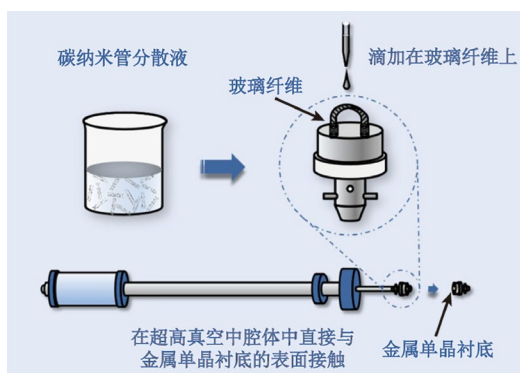


图 4 (网络版彩图)碳纳米管干法接触转移的示意图^[20]

Figure 4 (Color online) Schematic illustration of the dry contact transfer process of CNTs ^[20].

置于氯仿溶剂中, 对其进行短时间超声处理, 直至得到黑色均匀的碳纳米管悬浊液. 方案的核心环节是利用玻璃纤维末端吸附分散的单根碳纳米管以实现转移, 因此更适用于无聚合物的碳纳米管.

(2) 制备用于转移的玻璃纤维样品架. 选用宽度约 5 mm 的玻璃纤维束, 将其放入电阻炉中 150℃ 加热 1 h, 以除去表面吸附的杂质. 取 15~20 mm 长的干净玻璃纤维束, 固定在直流加热样品架上, 并将其中间部分向上弯曲拱起, 便于后续碳纳米管的转移与分散.

(3) 将碳纳米管转移至玻璃纤维束表面. 使用移液枪取 300~400 μL 碳纳米管的悬浊液, 直接滴加到玻璃纤维束的顶部, 使其顶部区域形成较为致密均匀的黑色薄膜.

(4) 对金属单晶衬底进行表面处理. 由于金属单晶保持在超高真空环境中, 该技术方案可以使用反应活性较活泼的 Cu、Pt、Ru 等单晶, 可用于探究不同表面的退火处理对碳纳米管结构的影响.

(5) 在 STM 超高真空腔中将碳纳米管转移到金属单晶表面. 将滴加过碳纳米管悬浊液的玻璃纤维束传至超高真空腔中, 并在处理干净的金属单晶表面轻轻接触若干次, 利用碳纳米管与衬底之间的相互作用, 将碳纳米管从纤维束上转移到衬底上, 100℃ 左右 20 min 退火处理后传入观察腔中进行 STM 表征.

3.2 单壁碳纳米管的形貌表征和手性识别

STM 成像研究在低温超高真空环境中进行, 在恒流模式下对电化学刻蚀的钨针尖施加偏置电压来获得 STM 图像.

单壁碳纳米管的手性指数 (n, m) 可从 STM 图像中得到的手性角 θ 获得^[18,21]. 由于手性角 θ 的定义是卷曲矢量 $\mathbf{C}_h$ 同锯齿方向 $(n, 0)$ 的夹角, 而位移矢量 T 沿着轴向, 它与卷曲矢量垂直, H 矢量为轴向最邻近的锯齿方向, 它与扶手椅方向 $(n = m)$ 垂直. 如图 2 所示, 根据几何关系可以推导出向量 T 和 H 之间的夹角 ϕ 同手性角 θ 之间的关系为:

$$\theta = 30^\circ - \phi \quad (5)$$

这样通过观测向量 T 和 H 之间的夹角 ϕ 便可由式 (6) 得到手性角 θ . 之后由 STM 图像中单壁碳纳米管投影的宽度可以得到其直径 d_t 的大小. 根据式 (3)、(4), 由手性角 θ 和直径 d_t 进一步可以得到单壁碳纳米管的手性指数 (n, m) .

图 5 展示了通过干法接触转移至 Cu(111) 表面的无聚合物碳纳米管的 STM 形貌图, 并得到了超高空间分辨的单根碳纳米管原子级图像, 图 5b 中的扶手椅方向和锯齿方向夹角为 42°. 这与实际的夹角 30° 存在误差. 该误差主要是由于 STM 针尖尖端的三维形状和碳纳米管的圆柱形结构, 导致碳纳米管的 STM 图像存在一定程度的晶格扭曲, 从而使得碳纳米管的扶手椅方向和锯齿方向间的夹角大于 30°.

图 6 展示了图像形变的机理. 半径为 r 的碳纳米管位于 XY 平面的衬底上, 其轴在 X 方向. 当针尖以恒流模式进行形貌扫描时, 电流隧穿距离 h 保持恒定. 只有当针尖正好位于碳纳米管的顶部时, 从针尖到碳纳米管表面原子 A 的最短隧穿路径才垂直于衬底. 因此, 碳纳米管表面非顶部原子 B 位于 (x, y, z) 处时, 其 STM 图像中投影在 $[x, (1 + h/r)y, z]$ 处, 此时该原子 STM 图像在 Y 方向上被拉伸, 变形量 $\Delta y = (1 + h/r)$.

图 5 中的图像扭曲可以通过将图像像素在横向压缩来进行校准, 通过横向的压缩使得扶手椅方向和锯齿方向夹角从 42° 压缩至实际值 30°, 从而得到校准后的图像. 图 5c 为校准后的图像, 图像中测量出的手性角 θ 约为 5.5°. 根据图像中获得的手性角与直径, 可以确定该碳纳米管的手性指数为 (9, 13), 相应的模型结构如图 5d 所示, 直径 $d = 1.50 \text{ nm}$, 手性角 $\theta = 6.0^\circ$, 与实验中的测量结果相吻合.

STM 图像还可以用来观察单壁碳纳米管在衬底上的吸附取向关系^[22]. 如图 7a 所示, 为一根单壁碳纳米管吸附在氢钝化硅表面 (Si(100)-2×1:H) 上的 STM 三维

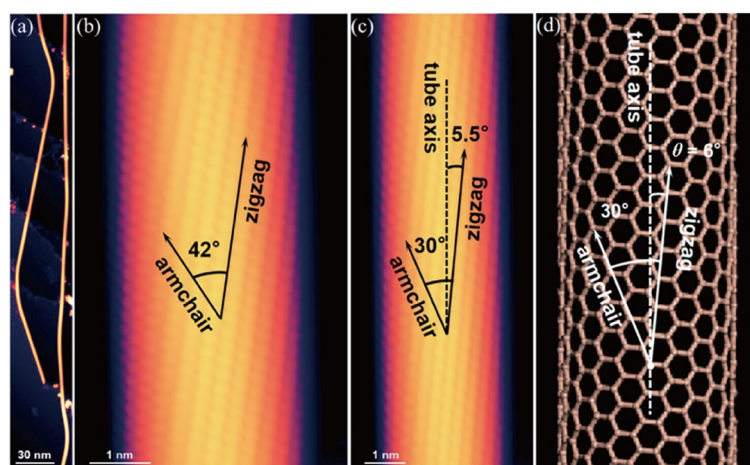


图 5 (网络版彩图) Cu(111)表面的碳纳米管的STM表征. (a) 在Cu(111)上两根独立的碳纳米管的STM图像. (b) 图(a)中左侧碳纳米管的原子分辨STM图像. (c) 图(b)经过尺寸校准后的图像. (d) 对应图(b)中碳纳米管的理论模型图, 标注了理论上的手性角 θ , 其手性指数为(13,9)^[20]

Figure 5 (Color online) STM characterization of CNT on Cu(111) surface. (a) STM image of two isolated SWCNTs on Cu(111). (b) Atomically resolved STM image of the left CNT in (a). (c) Adjusted atomically resolved STM image of the CNT shown in (b). (d) Theoretical model of the CNT shown in (b), with the theoretical chiral angle θ indicated. The chiral indices are (13,9) [20].

图像. 图中, 衬底表面的条纹结构对应于Si(100)表面重构形成的硅二聚体行, 表面局部凸起则是由于部分去钝化处理后暴露的硅原子, 该图像可以清晰展示出碳纳米管与衬底之间的界面与取向. 该研究还发现并验证了(12,2)碳纳米管吸附在氢钝化表面的优先取向, 碳纳米管的锯齿方向与Si二聚体行平行对齐, 如图7b所示.

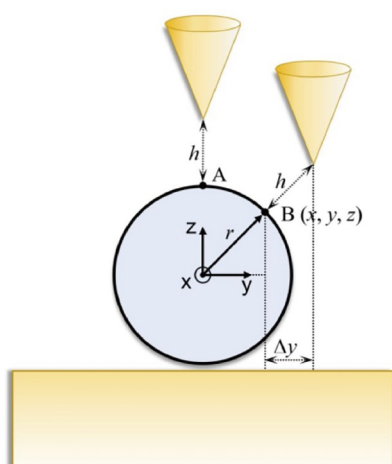


图 6 (网络版彩图)碳纳米管STM图像横向拉伸变形的示意图

Figure 6 (Color online) Schematic illustration of lateral stretching deformation in a STM image of a CNT.

3.3 碳纳米管的STM-针尖增强拉曼光谱成像

以高空间分辨率获取碳纳米管等单个纳米结构的化学信息, 对于解析其构效关系及推动纳米器件应用具有重要意义. 针尖增强拉曼光谱(TERS)技术因其兼具扫描探针显微镜的超高空间分辨率与拉曼散射振动指纹的灵敏化学特异性, 为此提供了理想解决方案^[23]. 早期碳纳米管的TERS研究多在原子力显微镜(AFM)大气环境下进行, 典型空间分辨率为10~20 nm^[24~27], 通过施加作用力^[28]或采用时间门控照明^[29], AFM-TERS分辨率可提升至3~4 nm. 而采用金针尖-金基底体系的STM-TERS, 更将碳纳米管的检测分辨率推进至1.7 nm^[30].

随后, 董振超团队^[31]利用银针尖对Ag(111)衬底上的单根碳纳米管进行了STM-TERS研究, 发现选择银作为针尖和基底材料可产生高达约 10^8 的TERS增强因子, 这源于间隙模式等离子体的强增强效应, 纳米间隙中高度局域化的等离子体场将碳纳米管TERS成像的空间分辨率突破至亚纳米级, 达到0.7 nm水平, 并深入揭示了碳纳米管中的缺陷与应变行为. 该工作利用干式接触转移法将碳纳米管转移至干净的Ag(111)表面, 图8a为转移后孤立的碳纳米管. 当银针尖靠近时, TERS信号相比远场显著增强且具有位点依赖性: 碳纳米管末端可观测到C=C伸缩振动的G带

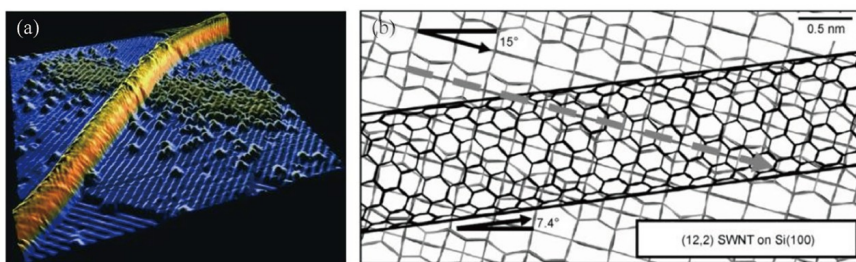


图 7 (网络版彩图) (a) 氢钝化硅表面碳纳米管的STM三维渲染图像. (b) Si(100)-2×1:H表面(12,2)碳纳米管的吸附模型. 虚线箭头为Si二聚体行的方向^[22]

Figure 7 (Color online) (a) Three-dimensional rendered STM image of a SWCNT on a hydrogen-passivated silicon surface. (b) Adsorption model of a (12,2) SWCNT on the Si(100)-2×1:H surface. The dashed arrow indicates the direction of the Si dimer rows^[22].

(~1600 cm^{-1})、缺陷诱导的D带(~1350 cm^{-1})及双声子过程的2D带(~2700 cm^{-1})，而中部仅检测到G带和2D带。当针尖置于碳纳米管附近裸银表面时，仅观察到等离激元纳米腔的非弹性散射背景(绿色曲线)，证实了碳纳米管上的拉曼信号确为针尖下方碳纳米管局域增强信号。

为获取拉曼特征峰的空间分布，对单根碳纳米管进行了高像素分辨率(0.25 nm/像素)的TERS成像，同时获得碳纳米管的STM图像及G带和D带的TERS图像，如图8所示。与STM形貌图中碳纳米管近乎均匀的亮度特征不同，TERS成像通过对比度变化(尤其是缺陷诱导的D带)揭示了更丰富的结构信息。TERS的强度分布显示出亚纳米级别的空间分辨率，其中G带长度约为0.7 nm，D带约为0.8 nm。这种超高分辨率不仅能清晰观测G带与D带的空间分布，还可获得碳纳米管表面微小附着物的化学识别。在远离管端的区域(图8d箭头I~III标记)观测到离散的D带信号，表明这些位置存在缺陷。虽然碳纳米管中点缺陷(五/七元环、空位或掺杂)具有局域性，但D带信号却呈现一定范围的扩展分布(图8e)。这意味着即使银针尖未正对点缺陷，其周围特定尺度内仍可激活D带信号。该尺度可称为缺陷附近D带散射的弛豫长度，与光生电子-空穴对在寿命期内迁移至缺陷并被散射的距离相关^[27,32~37]。对箭头I~III处D带强度进行高斯拟合，半高宽可视为D带激活区半径(2.2~3.5 nm，图8e)。该研究首次在实空间直接观测到D带扩展范围并测量其弛豫长度。

此外还对长约210 nm的弯曲碳纳米管进行实验，通过以0.4~0.8 nm小步长连续沿着碳纳米管进行一系列TERS成像，观察到G带和2D带出现位移和强度变

化，表明TERS对弯曲引起的应变十分敏感。TERS技术为亚纳米尺度研究低维纳米材料缺陷与应变行为提供了强大的技术支撑。

3.4 碳纳米管电子结构测量

3.4.1 非金属表面碳纳米管电子结构

在实际器件中，碳纳米管通常要沉积在特定的衬底上，而衬底对碳纳米管的电子性质会产生影响。因此研究界面的电子结构对于碳基器件的开发至关重要。由于硅等半导体是构建纳电子器件的核心材料，深入研究碳纳米管与其表面的电子结构对未来碳基器件与传统半导体器件的集成具有重要意义。

Lyding等使用DCT方法对碳纳米管进行转移后，相关研究逐步拓展到不同的非金属衬底表面，如Si(100)^[17,38~40]、GaAs(110)和InAs(110)^[41]，探索碳纳米管在这些体系中的电子结构表现。在这一背景下，具有代表性的一工作是通过STS结合第一性原理计算(*ab initio* calculation)，系统研究了单壁碳纳米管与高度掺杂氢钝化Si(100)衬底之间的界面电子结构，这一体系中氢钝化使得硅表面几乎没有悬挂键，表面处于化学惰性状态，避免了强烈的界面杂化作用。碳纳米管与衬底的相互作用非常弱，在这种状态下碳纳米管物理吸附在衬底上并可以保持其本征电子结构。

图9展示了实验所得的 dI/dV 微分电导谱。对于半导体型碳纳米管(图9a)，在两种衬底上其价带边缘位置相近，带隙宽度基本保持不变，约为1 eV，与碳纳米管直径对应的理论带隙一致。同时，费米能级位于带隙中央，说明衬底对碳纳米管几乎没有引入电荷掺杂。对于金属型碳纳米管(图9b)，其表现出较高的导电性，且

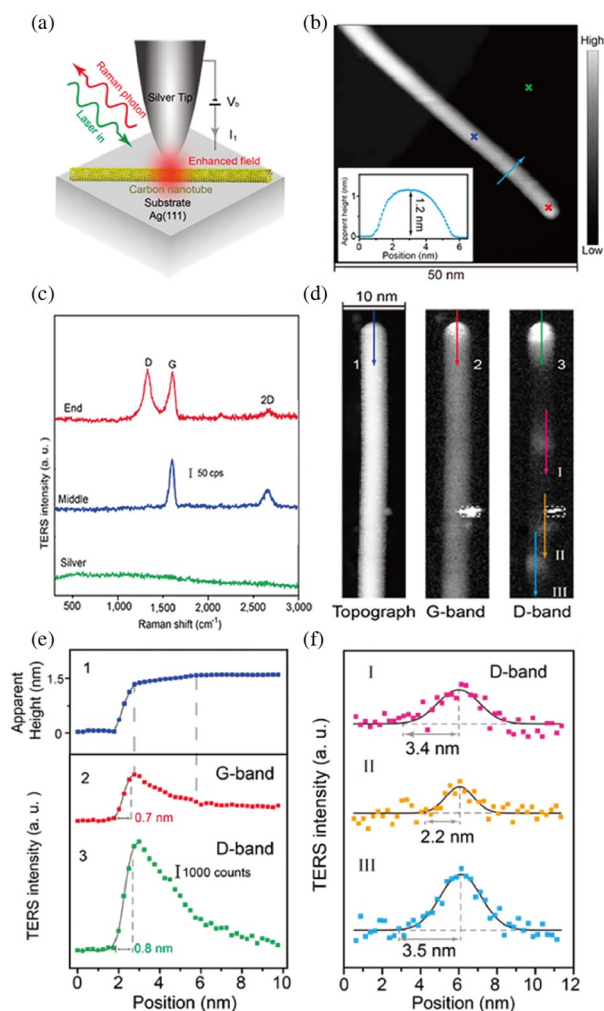


图 8 (网络版彩图) (a) STM-TERS实验装置示意图. (b) Ag(111)衬底上单根碳纳米管的STM图像. 插图为碳纳米管沿着蓝色箭头线的轮廓图. (c) 在图(b)中相应标注位置测得的TERS图谱. (d) 碳纳米管的STM图像与G带($1450\sim 1650\text{ cm}^{-1}$)和D带($1200\sim 1450\text{ cm}^{-1}$)的TERS图像同时成像. (e, f) 平面内标记箭头方向不同位置的表面高度轮廓和TERS强度轮廓^[31]

Figure 8 (Color online) (a) Schematic illustration of the STM-TERS experiments. (b) STM image of an isolated CNT on Ag(111). The inset shows the line profile of the CNT along the blue arrow line. (c) TERS spectra acquired at the corresponding positions marked in part (b). (d) Simultaneously acquired STM image and TERS mappings for the G-band ($1450\sim 1650\text{ cm}^{-1}$) and D-band ($1200\sim 1450\text{ cm}^{-1}$) of a CNT. (e, f) Apparent height profile and TERS intensity profiles along the arrow lines, respectively ^[31].

其基本电子能带结构未因衬底掺杂差异而发生明显变化.

在理论计算方面, 研究者对(12,4)单壁碳纳米管/氢钝化Si(100)系统进行了第一性原理计算, 结果显示n型(p型)衬底掺杂导致H-Si(100)相对于碳纳米管的能

带略微下移(上移). 此外, H-Si(100)衬底表面对(12,4)碳纳米管的单位长度吸附能与碳纳米管的吸附取向以及衬底掺杂程度均无明显关系.

综上, 实验和理论结果均表明, 碳纳米管主要通过物理吸附作用固定在H-Si(100)表面, 而非形成共价键, 其吸附能几乎不影响其电子特性.

在此基础上, 研究进一步扩展至部分去钝化的n型掺杂硅(Si(100)-(2×1):H)衬底上的行为^[42]. Barraza-Lopez等^[42]结合密度泛函理论计算和STS获取局域态密度信息, 探究了碳纳米管在硅基底上的机械变形的产生以及如何影响电子能带结构的变化, 还揭示了表面去钝化对碳纳米管电子结构和界面行为的影响. 由于碳纳米管向表面裸露的Si原子弯曲以减轻界面应变产生的结构压力, 导致管体在结构上发生调整, 图10e给出了理论模型, 其中央区域沿纵向拉伸, 而两端则横向伸展, 同时去钝化区的Si原子也向碳纳米管方向突出. 这种几何畸变不仅改变了管体的形貌, 也使得电子能带结构发生修饰, 表现为带隙轻微缩小. 此外在n掺杂的H-Si(100)衬底上去钝化区使得碳纳米管的导带和价带边缘均出现轻微下移. 在图10c中空间分辨的STS谱图清晰揭示了这一趋势. 值得注意的是, 在未掺杂的H-Si(100)衬底上, 并不会出现类似的去钝化导致的能带偏移, 因此该现象被归因于衬底中过量电子的库仑排斥效应, 其抑制了碳纳米管向衬底的电荷转移, 从而导致能带边缘整体下移.

3.4.2 金属表面碳纳米管电子结构

明确金属衬底-单壁碳纳米管的接触和耦合效应对制备碳基电子器件至关重要. DCT方法的出现使在各种金属的洁净无杂质表面生长单壁碳纳米管成为可能^[17], 从而可以使用STM系统性开展金属衬底-单壁碳纳米管的各种相互作用研究, 包括波函数混合的van Hove奇点展宽^[43]、利用电荷转移实现碳纳米管掺杂^[18,21,44]、晶格错位引致的量子点周期调制^[19,45]等.

早期研究^[46-48]发现, 单壁碳纳米管在Au(111)衬底上第一范霍夫奇点(Van Hove singularity, VHS)的最高未占据轨道(highest unoccupied molecular orbital, HUMO)峰和最低未占据轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)峰不关于0偏压对称, 出现费米能级的偏移. Clair、Kim和Kawai在2011年^[21]系统性地研

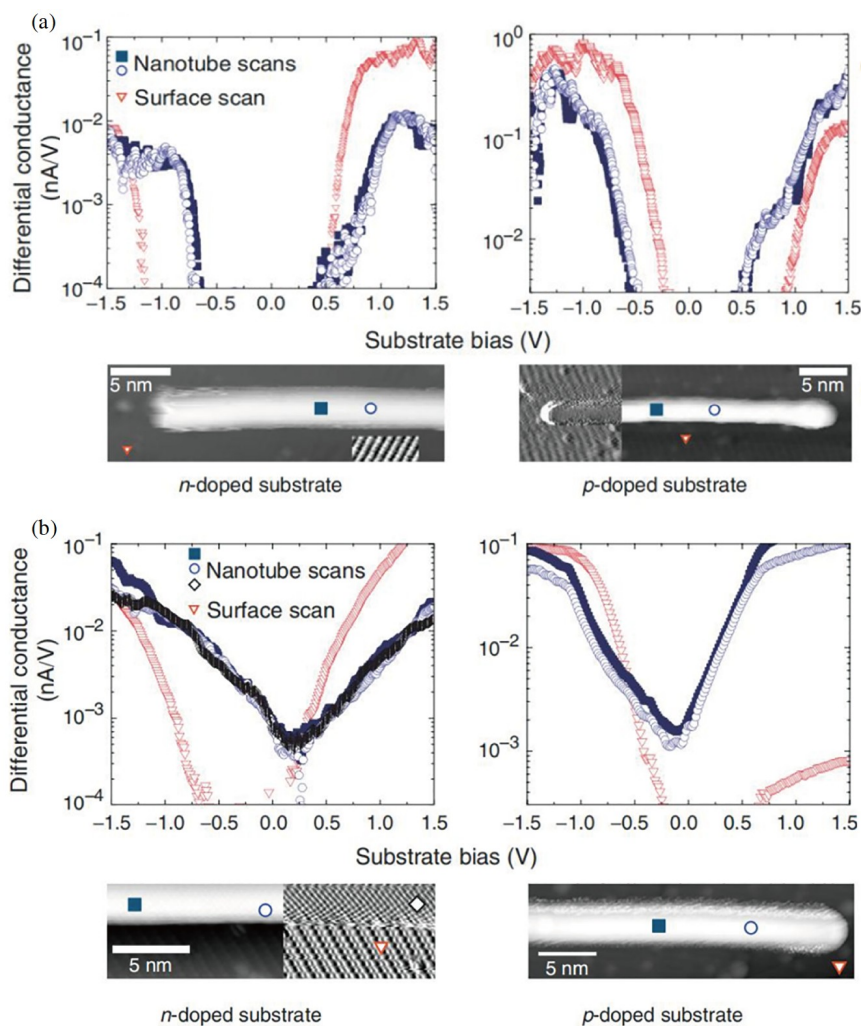


图 9 (网络版彩图) (a) DCT方法转移到n掺杂(左)和p掺杂(右)Si(100)-(2×1):H衬底表面的孤立半导体型碳纳米管的微分电导谱和STM图像. STM图像中包含小部分微分图像, 以显示未受污染的Si二聚体行方向和碳纳米管的手性晶格. (b)同(a)中表示, 适用于金属型碳纳米管^[39]

Figure 9 (Color online) (a) Differential conductance spectra and STM images of isolated semiconducting CNTs transferred by the DCT method onto n-doped (left) and p-doped (right) Si(100)-(2×1):H substrates. The STM images include small derivative images to indicate the orientation of uncontaminated Si dimer rows and the chiral lattice of the nanotubes. (b) Same as in (a), but for metallic carbon nanotubes ^[39].

究了基于金属衬底和单壁碳纳米管间的电荷转移进行费米能级调控, 从而实现单壁碳纳米管掺杂, 总结出单壁碳纳米管在Au(111)上费米能级向价带移动(p掺杂), 而在Cu(111)上费米能级向导带移动(n掺杂), 如图11a所示. 研究指出在特定衬底上所有不同手性、直径和取向的碳纳米管有大致相同的偏移趋势, 基本上取决于功函数差, 但具体偏移量出现一定范围分布(图11b), 与吸附结构和几何构型等难以精确控制的众多因素有关^[45,49,50]. 即使对同一碳纳米管, 在衬底的不同位置上碳纳米管吸附构型不同也可能引致费米能级的偏移

量不同, 图11c~e显示一个紧贴Au(111)衬底原子层台阶位置上的(5,3)碳纳米管的STM形貌和STS谱, 在左部多一层Au原子的台阶(step)边沿和右部平坦(terrace)位置的费米能级偏移量差0.3 eV.

为进一步了解衬底-单壁碳纳米管耦合作用, 尤其是阐明碳基电子器件中的绝缘栅-导电沟道机理, 考虑在Ag(100)表面生长一层NaCl(100), 再在NaCl(100)上吸附碳纳米管^[44]. STS谱显示在Ag(100)上的单壁碳纳米管的费米能级总体上向导带移动, 而NaCl(100)/Ag(100)上碳纳米管的费米能级则向价带(不论半导体型

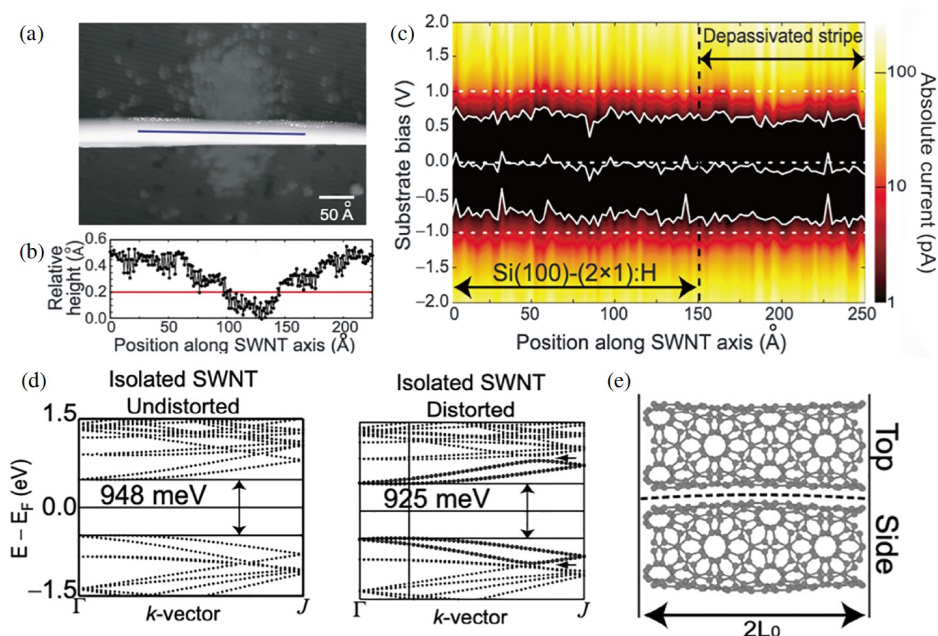


图 10 (网络版彩图) (a) 碳纳米管吸附在局部去钝化的Si(100)-(2×1):H衬底表面的STM图像, 较亮区域为去钝化后裸露的Si原子. (b) 对应于(a)图中沿着黑色实线的STM恒流高度. (c) 位于n掺杂的氢钝化Si(100)表面及其解氢区域的碳纳米管绝对隧穿电流图. (d) 左图: 无机械变形条件下, 2个单位长度(8,4)碳纳米管的理论计算能带结构图; 右图: 有机械变形条件下的能带结构图. (e) 碳纳米管在解氢区域机械形变示意图^[42]

Figure 10 (Color online) (a) STM image of a SWCNT interfaced with a partially depassivated Si(100)-(2×1):H substrate. Brighter areas correspond to exposed Si atoms after depassivation. (b) STM constant-current height profile along the black line shown in (a). (c) Spatially resolved absolute tunneling current plot of the SWCNT located on the n-doped hydrogen-passivated Si(100) surface and its depassivated region. (d) Left: theoretical band structure of a 2 unit-cell long (8,4) SWCNT without mechanical deformation; right: corresponding band structure with mechanical deformation. (e) Schematic illustration of the mechanical deformation of the SWCNT in the depassivated region ^[42].

或金属型碳纳米管)(图12a~f). 如果假设衬底和碳纳米管的功函数差导致电荷转移, 虽然可以合理解释在金属Ag(100)上的结果^[51], 但在NaCl(100)上功函数的改变应令SWCNT更接近带^[52], 和实验结果相反. Shin等指出这是因为吸附在NaCl(100)/Ag(100)和在单独Ag(100)上的单壁碳纳米管的掺杂机制不同, 由于绝缘层对电子的阻隔, 不能依碳纳米管-金属衬底的电荷转移理论解释, 更应考虑金属-绝缘层间金属诱导界面态的电荷^[53], 这部分电荷在下层界面产生偶极矩^[52], 从而生成电场吸引碳纳米管电子造成掺杂(图12g).

近期研究表明调节此类掺杂的因素除电荷转移机制外可能还包括吸附物和金属内的波函数交叠诱导的短程排斥相互作用^[54,55], 除金属-单壁碳纳米管功函数差外的因素、绝缘层厚度和偶极子缺陷浓度的关联及单壁碳纳米管在衬底上吸附构型等不同对掺杂浓度的具体影响都亟待在今后的研究中定量阐明.

利用Au(111)的表面重构和衬底-单壁碳纳米管的

费米能级调制可以实现周期性DOS调制, 相当于量子点阵列^[19]. Au(111)顶部原子层线性收缩在表面产生fcc、桥位(bridge)和hcp晶格的人字型(herringbone)重构^[56], 由于两区在键长和配位结构上的不同, hcp区对Shockley表面态电子有吸引势, 在hcp区域的衬底LDOS较高, 而衬底fcc区LDOS较低^[57], 应用这种周期调制即可在表面吸附的碳纳米管上实现量子点. 图13是在表面重构Au(111)衬底台阶边沿的(6,5)单壁碳纳米管, 测量碳纳米管的表观高度(图13c)和STS谱图(图13d)都出现和重构波纹相同的周期, 从碳纳米管不同区域的VHS峰形(图13e)可以发现, fcc区HOMO峰高度减弱、LUMO峰增强, 原因是电子向衬底转移, 衬底空穴注入单壁碳纳米管, 相反hcp区的衬底电子注入单壁碳纳米管. 此类调制似乎仅出现在半导体型碳纳米管上^[58].

另一项研究报道了在Ag(111)表面上用碳纳米管-衬底原子对齐方法生成周期量子点, 使用STM技术可

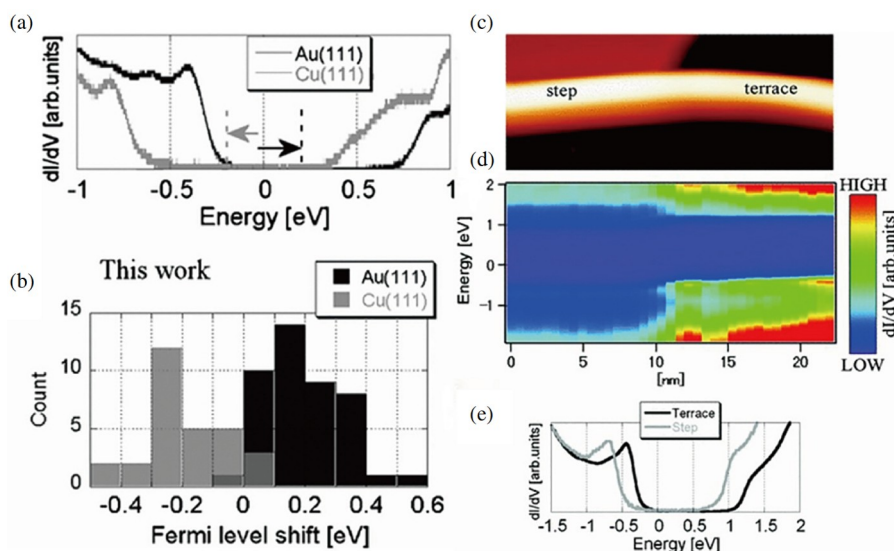


图 11 (网络版彩图) (a) (7,3)单壁碳纳米管分别吸附在Au(111)和Cu(111)上的微分电导谱, 显示出在不同衬底上电荷转移效应引致的费米能级偏移. (b) 25条(7,3)单壁碳纳米管在不同衬底上的费米偏移量分布, 在Au(111)上总体向价带移动, 而在Cu(111)上向导带移动. (c) 吸附在Au(111)台阶(step)和平坦(terrace)位置交界的(5,3)单壁碳纳米管的STM形貌图. (d) 此(5,3)碳纳米管的空间恒流微分电导谱图. (e) 此(5,3)碳纳米管的STS微分电导谱, 在台阶和平坦处的费米能级偏移量相差约0.3 eV^[21]

Figure 11 (Color online) (a) Fermi level shift of a (7,3) SWCNT caused by charge transfer on Au(111) and Cu(111) substrates. (b) Distribution of shifts for 25 (7,3) SWCNTs on the two substrates: overall shifted toward the valence band on Au(111) and toward the conduction band on Cu(111). (c) STM topography of a (5,3) SWCNT at the step and terrace positions on Au(111). (d) Spatial constant-current dI/dV color map of this (5,3) SWCNT. (e) STS spectra of this (5,3) SWCNT at the step and terrace positions, showing a Fermi level shift difference of about 0.3 eV^[21].

以简易且直接地表征这类衬底-单壁碳纳米管相互作用^[45].

4 功能化碳纳米管的性质研究

功能化碳纳米管(functionalized CNT, f-CNT)是指通过共价或非共价方法在碳纳米管表面或内部引入缺陷、其他原子或功能化化学基团^[59], 以令碳纳米管在其一维量子系统基础上获得新的物理和化学特性, 如加强力学特性^[60]、提高反应活性^[61,62]、改变能带结构^[63,64]、增加水相溶解度等^[65,66]. 单壁碳纳米管中的 π 共轭电子系统往往被功能化基团打破(共价)或调节(非共价), 在位点上产生独特的电学响应, 因此STM成为研究这类表面局域调节的绝佳手段.

对于共价功能化, 直接改变碳纳米管骨架的 sp^2 杂化电子结构, 在碳纳米管表面和官能团成键实现十分牢固和稳定的结合, 缺点是共价结合一般会破坏碳纳米管原本的 π 共轭体系, 可能导致电子迁移率、能带结构和光电特性的退化. 典型的共价功能化碳纳米管有氧化/卤化或环/盐/自由基加成反应, 用作制备化学

场效应晶体管(chemically-sensitive field-effect transistor, chemFET)、离子吸附或枝接平台、辅助增强反应活性^[66], 详细介绍可参考综述^[67]. 使用STM技术可以原位监测碳纳米管的氟化/丁基化^[68]、侧壁的环加成反应和接枝^[69]等关键过程, 也可以使用STS电导谱研究功能化过程沿碳纳米管发生的优先取向和分辨局部功能化区域的电子特性差异^[70], 以判定功能化基团带来的效果.

非共价功能化单壁碳纳米管成为近年的研究热点, 原因是 π - π 堆叠、静电作用、疏水作用等可以在不减弱碳纳米管电子性能的同时将分子吸附到碳纳米管表面, 可逆结合的特性更有望在生物传感或药物递送等领域取得突破.

4.1 高分子聚合物-碳纳米管

Pham等^[71]在2017年使用STM/STS技术结合分子动力学(molecular dynamics, MD)计算研究了卟啉聚合物的非共价功能化单壁碳纳米管的制备, 完整揭示了功能化分子与碳纳米管、Au(111)衬底相互作用的过程. 研究团队比较了本征单壁碳纳米管、制备后未退

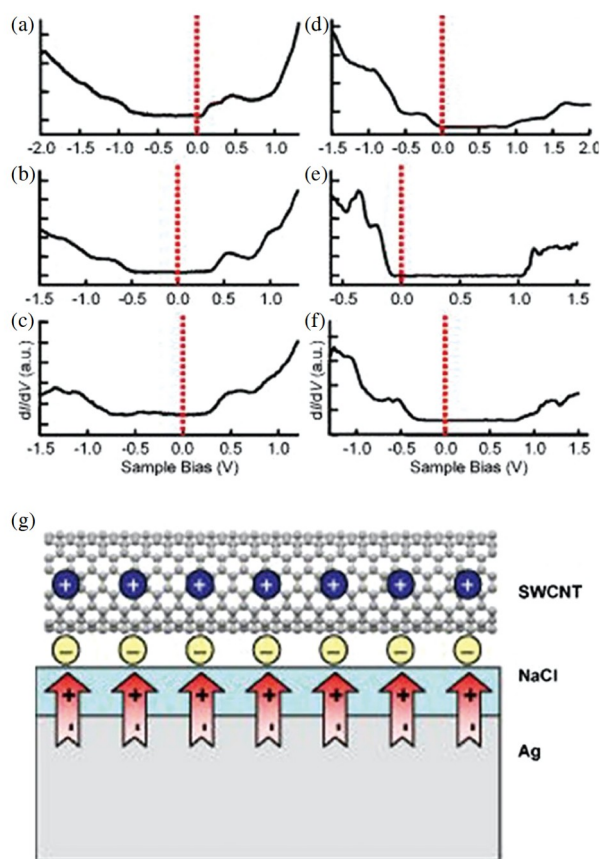


图 12 (网络版彩图) 吸附在(a~c) Ag(100)和(d~f) NaCl(100)/Ag(100)表面的各3个碳纳米管的微分电导谱, 红色虚线标出费米能级。(g) 碳纳米管-绝缘层-金属界面偶极矩作用示意图^[44]

Figure 12 (Color online) Differential conductance spectra of 3 carbon nanotubes adsorbed on (a~c) Ag(100) and (d~f) NaCl(100)/Ag(100) surfaces. The red dashed lines indicate the Fermi level. (g) Schematic illustration of dipole effect at the SWCNT-insulator-metal interface in carbon nanotubes adsorbed on NaCl(100)/Ag(100) ^[44].

火的卟啉功能化碳纳米管和退火的卟啉功能化碳纳米管的形貌和电子特性, 见图14。首先是使用胶束膨胀法(micelle swelling)制备的卟啉功能化碳纳米管的功能化并不完全, 在碳纳米管上平均只有72%的覆盖度, 在退火后更进一步下降到22%, 表明退火对功能化分子产生解附(unwrapping)现象。其次, 未退火时功能化碳纳米管无条纹, 呈非晶态聚合物包裹状, 在 ± 0.6 V出现电子局域态, 退火后的部分功能化碳纳米管仍出现电子局域态, 和前期研究吻合^[72], 但另一部分功能化碳纳米管上显示周期性条纹, 且在此区域的STS特性和本征单壁碳纳米管无异, 即这种周期性条纹并不对应

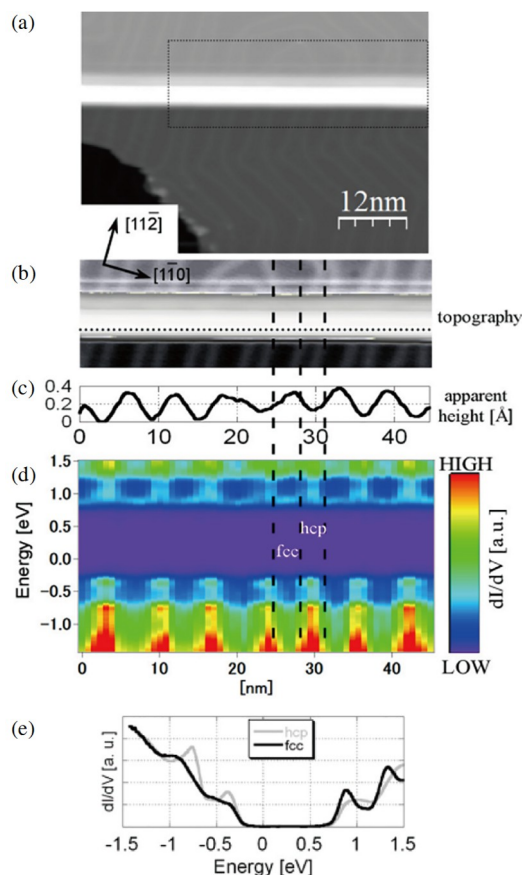


图 13 (网络版彩图) (a) (6,5)碳纳米管沿Au(111)台阶边缘吸附的STM图像。(b) (a)中虚线方框区域的放大STM图像。(c) 沿(b)中虚线测量的表观高度轮廓。(d) 沿碳纳米管管轴绘制的空间分辨STS色标谱图。(e) fcc区域和hcp区域碳纳米管的 dI/dV 微分电导谱^[19]

Figure 13 (Color online) (a) STM image of a (6,5) carbon nanotube adsorbed along the step edge of Au(111). (b) Enlarged STM image of the dashed-box region in (a). (c) Apparent height profile measured along the dashed line in (b). (d) Spatially resolved STS color map acquired along the nanotube axis. (e) dI/dV differential conductance spectra of the carbon nanotube in the fcc and hcp regions ^[19].

有效的功能化分子。作者据此推测实际上有两种功能化分子竞争性地与单壁碳纳米管结合, 并推测这分别是原本需要的卟啉分子和胶束膨胀法制备过程中反应溶液残留的十二烷基硫酸钠(sodium dodecyl sulfate, SDS)表面活性剂分子。MD模拟支持这一推测, 并显示面向(face-on)/边向(edge-on)交替排列的SDS功能化层的确沿碳纳米管手性方向呈现和实验符合的周期结构, 原因可能是Au(111)和碳纳米管的相互作用在退火过程中拖曳走了表面的部分非晶包裹层, 而SDS和碳纳米管的结合比卟啉和碳纳米管的结合更稳定^[73], 指

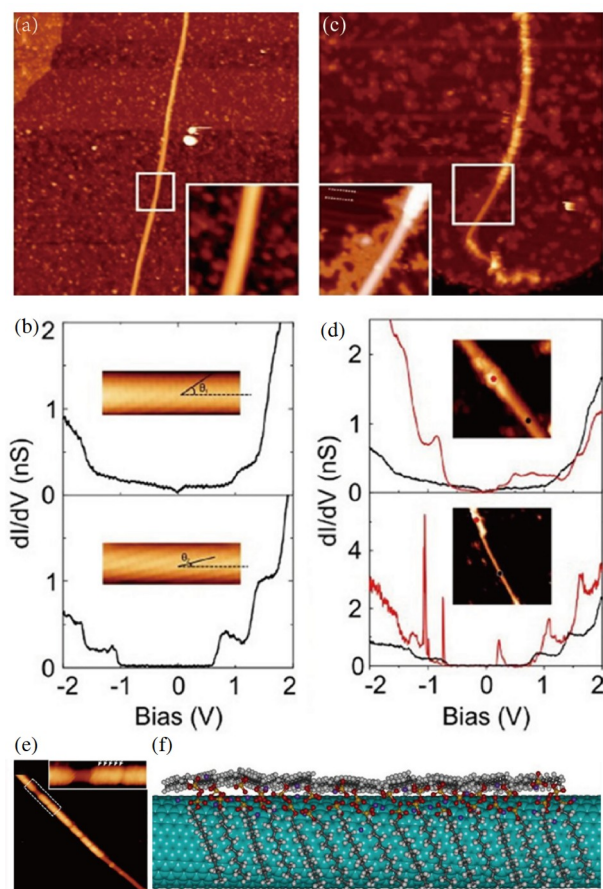


图 14 (网络版彩图) (a) 原始单壁碳纳米管的STM图像. (b) 原始的金属性(上)和半导体性(下)碳纳米管的STS谱. (c) 卟啉包裹并经退火后的功能化碳纳米管的STM图像. (d) 卟啉包裹并经退火的金属性(上)和半导体性碳纳米管(下)的STS谱(黑线: 原始碳纳米管, 红线: 卟啉包裹部分, 出现局域态). (e) 退火后卟啉功能化碳纳米管的STM图像在部分区域出现0.8 nm周期突出. (f) 利用MD模拟SDS分子和单壁碳纳米管结合在面向/边向交替排列出现和实验同周期的突起^[71]

Figure 14 (Color online) (a) STM image of pristine SWCNT. (b) STS spectrum of metallic (top) and semiconducting (bottom) pristine SWCNT. (c) STM image of porphyrin f-SWCNT after annealing. (d) STS spectrum of metallic (top) and semiconducting (bottom) porphyrin f-SWCNT after annealing (black line: pristine portion, red line: functionalized portion). The localized states indicate porphyrin functionalization. (e) STM images of annealed porphyrin f-SWCNTs show protrusions with a 0.8 nm periodicity in some areas. (f) MD simulations of SDS molecules bound to SWCNTs in alternating face-on/edge-on arrangements indeed show protrusions with the same periodicity as observed in experiments, and the protrusion heights are consistent [71].

明构筑功能化碳纳米管时应考虑表面活性剂残留、衬底耦合及热稳定性问题.

非共价功能化碳纳米管的STM研究还包括亲核

试剂侧壁功能化碳纳米管上的长距离诱导反应^[74]、单壁碳纳米管上的酰胺反应^[75], 在大部分情况下, 结合MD模拟即可揭示STM图像中出现的突起属何种基团. 只在特定类型碳纳米管上发生的反应过程被称为单壁碳纳米管的选择性化学(selective chemistry), 传统方法使用重氮反应^[76]或氟化反应^[77]实现手性选择, 近年来有望辅助碳纳米管自组装的DNA功能化是研究热点.

4.2 DNA-碳纳米管

DNA结合碳纳米管的研究兴趣源于两者皆为一维纳米材料的结构特性, 以作为一种特殊的非共价功能化. Meng等^[78,79]在2003年发现可以使用DNA辅助碳纳米管解束及手性选择, 在同年Karen等^[80]发现DNA还可以辅助碳纳米管阵列的排列与对齐, 从而在碳纳米管自组装中存在重要应用, 后续研究显示此类混合体具有独特的光学响应^[81], 得益于有机分子和无机电子学的密切结合, DNA-碳纳米管的相互作用在生物医学领域也大有应用前景^[82,83]. 使用扫描探针技术探测DNA-碳纳米管中的形貌和电子结构成为了一系列后续研究的起点.

Iijima等^[84]在2005年使用STM/STS技术研究了多壁碳纳米管内壁夹有双链DNA (double-stranded DNA, dsDNA)和多壁碳纳米管外壁被dsDNA绕包的结构, 并指出dsDNA中 π 电子和多壁碳纳米管的封装或绕包型耦合可能引致新奇电子态. Meng等^[85]在2006年研究了单链DNA (single-stranded DNA, ssDNA)和单壁碳纳米管的相互作用, 并指出通过分析STS可以高效识别DNA碱基序列, 实验结果和计算高度一致. Wang等^[86]使用STM研究了ssDNA-单壁碳纳米管异质结的电子特性.

Yarotski等^[87]在2009年使用STM技术直接观察到DNA包裹的单壁碳纳米管形貌, 该工作结合了DFT与分子动力学(molecular dynamics, MD)模拟, 并指出不同序列的DNA和不同手性的单壁碳纳米管之间有不同的结合能, 从而可以利用DNA选取特定手性的单壁碳纳米管. 图15显示了在Si(110)衬底上的20-mer ssDNA包裹的数束单壁碳纳米管的STM图像和AFM图像. DNA和单壁碳纳米管的结合由范德瓦尔斯色散力及芳香环 π 堆叠主导, 通过对齐轨道可实现最稳定的 π - π 叠合(即最佳 π -stacking线)^[88]. 因此, 单壁碳纳米管的手性不仅决定其LUMO分布, 也间接控制了DNA

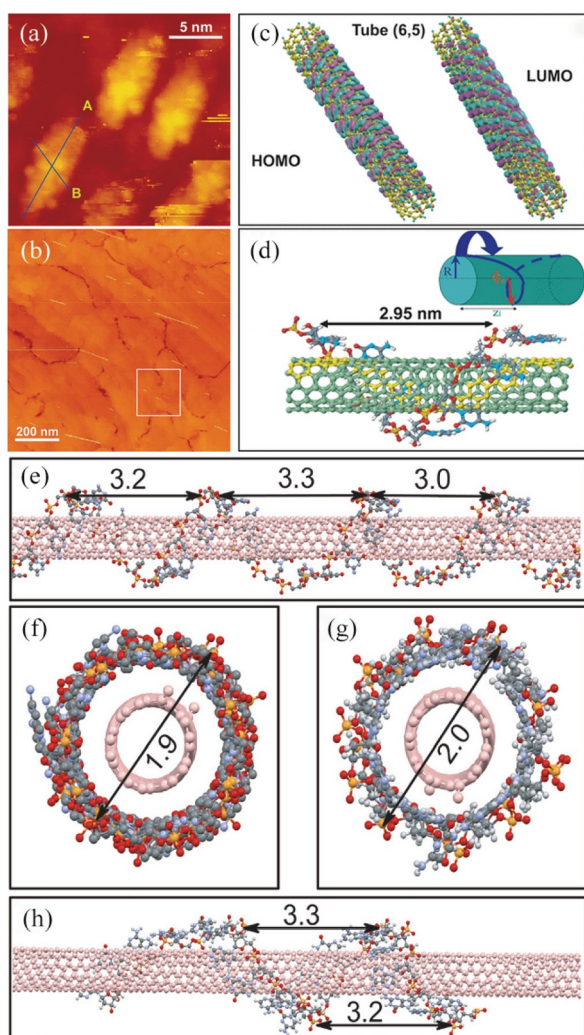


图 15 (网络版彩图) (a) DNA-碳纳米管的STM图像。A线是单壁碳纳米管的轴向, B线是外部缠绕的DNA的方向(可依数个DNA上的突起判断), 两者夹角约 63° , 和(6,5)单壁碳纳米管的LUMO轨道角度相同。 (b) DNA-SWCNT的AFM图像。 (c) (6,5)单壁碳纳米管的HOMO轨道和LUMO轨道的DFT模拟。 (d) 20-mer ssDNA缠绕在(6,5)单壁碳纳米管上的MD模拟。 (e, f) 40C寡聚体和(g, h) 此工作的20-mer GAGAA-GAGAGCAGAAGGAGA寡聚体在(6,5)单壁碳纳米管外缠绕的结构, 周期和 π - π 叠合的距离在不同寡聚体下基本相同, 且缠绕均沿手性方向^[87]

Figure 15 (Color online) (a) STM image of DNA-SWCNT. Line A indicates the axis of the SWCNT, while line B shows the direction of the wrapped DNA, determined by several protrusions along the DNA strand. The angle between A and B is approximately 63° , matching the orientation of the LUMO orbital of the (6,5) SWCNT. (b) AFM image of the DNA-SWCNT. (c) DFT simulation of the HOMO and LUMO orbitals of the (6,5) SWCNT. (d) MD simulation of a 20-mer ssDNA wrapped around a (6,5) SWCNT. Optimized structures of (6,5) tube wrapped in 40C-oligomer (e, f) and GAGAAAGAGAGCAGAAGGA-oligomer (g, h). The repetition period and the distance of π - π overlap are basically the same in different oligomers, and the entanglement follows the chiral direction^[87].

的缠绕角与周期。文章使用了DFT仿真说明缠绕角度和单壁碳纳米管轨道的联系, 进一步的MD模拟显示STM图像突起的特征长度(3.3 nm)和缠绕角度(63°)都与(6,5)单壁碳纳米管的计算结果(3.2 nm和 63.4°)接近, 而在拉曼光谱中出现的其他手性的碳纳米管的计算缠绕形态和实验结果都不甚吻合, 后续研究^[89]发现对此20-mer ssDNA来说 $50^\circ\sim 64^\circ$ 是一个势能谷点, 因此沿手性方向的构型位处热力学稳定。本工作总结指出单壁碳纳米管的手性与DNA的绕包角度及周期密切相关, 且碳纳米管表面与DNA间的距离在不同条件下变化不大($\sim 0.33\sim 0.35$ nm), 即 π - π 叠合的距离是普适的, 为后续设计稳定高选择性的DNA-碳纳米管混合体提供了重要依据。

5 碳纳米管界面相互作用研究

5.1 基于衬底效应构筑一维量子点

一维量子点(one-dimensional quantum dot, 1D QD)是指在一维体系中, 电子在横向已经受到强烈限制, 而在轴向方向上再通过局域势阱(如电极势、缺陷、衬底调制等)实现额外限制, 使电子被局域在有限长度区域的量子结构。人为地制造量子点可以用于研究电子输运、量子比特、单电子器件, 因此如何构筑量子点具有重要意义。碳纳米管因其准一维结构和优异的电学性质, 被看作是构建一维量子点的理想平台。因此碳纳米管上的一维量子点构筑问题一直以来是研究的重点, 这类量子点可以通过在碳纳米管中插入金属富勒烯^[90]、机械切割^[91-93]或者机械应变^[94]来实现。传统方法难以精确地控制位置, 也可能会破坏碳纳米管的本质输运特性, 难以形成大规模规则的量子点结构。前文已经详细阐述了碳纳米管与衬底之间相互作用的相关研究, 在此基础上Kawai等^[45]利用衬底对碳纳米管电子结构的影响, 提出了一种利用碳纳米管与衬底原子之间一定角度的错排构筑量子点的方法。该方法通过能带结构周期性调制, 类似于周期性的电荷掺杂, 同时避免了对衬底和碳纳米管的化学或物理处理。

这项工作首先使用DCT方法将单根碳纳米管沉积在Ag(100)表面。图16展示了该方法中碳纳米管受到的调制作用。在一定错排条件下, 碳纳米管的结构表观高度(图14b)和电子结构(图16c, d)均受到了周期性调制, 高度较低的位置对应导带电子态密度较高(箭头位置)。

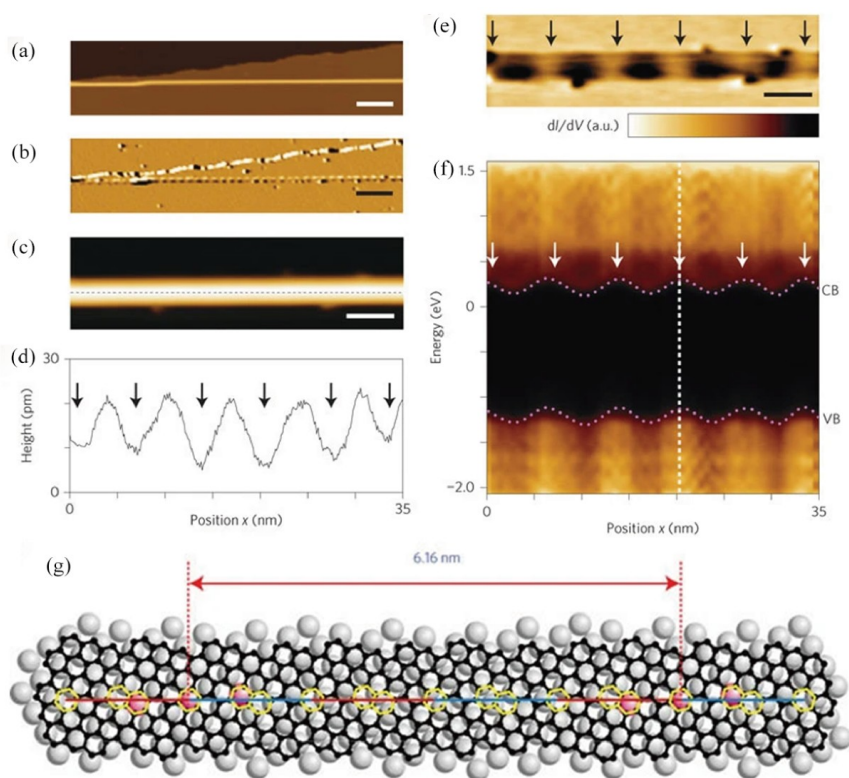


图 16 (网络版彩图) (a) (6,2)碳纳米管的拓扑STM图像. (b) (a)中碳纳米管的微分STM图像. (c) (a)中碳纳米管的放大STM图像. (d) 沿着(c)中黑色虚线处的恒流STM高度轮廓图. (e) 与(d)同时获得的微分电导图. (f) 沿着(c)中虚线处的空间分辨STS谱图, 粉色虚线表示导带和价带的边缘, (d~f)中箭头表示管轴上对应的相同位置. (g) (6,2)碳原子蜂巢结构及Ag(100)表面的示意图. 球体与六边形分别表示银原子与碳原子晶格. 黄色六边形标示在碳晶格卷成管状后与表面原子最近的区域. 红色与蓝色线条表示纳米管与基底的接触位置, 每条线对应纳米管的平移矢量 $[5, -7]$ (即纳米管的纵向晶胞). 粉色球体表示与纳米管最匹配的银原子位置^[45]

Figure 16 (Color online) (a) Topographic STM image of a (6,2) nanotube. (b) Derivative STM image of the nanotube in (a). (c) Magnified STM image of the nanotube in (a). (d) Topographic height profile of the nanotube along the black dashed line marked in (c). (e) Spectroscopic map of dI/dV , obtained simultaneously with (c). (f) Spatially resolved STS map along the dashed line in (c). The pink dashed lines indicate the conduction and valence band edges. The arrows in (d), (e), and (f) mark equivalent positions along the nanotube axis. (g) Schematic illustration of the (6,2) honeycomb structure of carbon atoms and the Ag(100) surface. Spheres and hexagons represent the silver atoms and the carbon lattice, respectively. The yellow hexagons indicate the regions closest to the surface atoms when the carbon lattice is rolled into a nanotube. The red and blue lines mark the contact positions between the nanotube and the substrate, with each line corresponding to the translational vector $[5, -7]$ (longitudinal unit cell of the nanotube). The pink spheres indicate the silver atoms that best match the nanotube ^[45].

并且表观高度与电子结构的调制周期一致, 均约为 6.4 nm. 由于同碳纳米管相比, Ag(100)的功函数较小, 使得碳纳米管整体表现为n掺杂.

该实验中的碳纳米管的手性指数为(6,2), 手性角为 16° . 碳纳米管晶格的锯齿形方向与Ag(100)夹角为 16° . 图16为碳纳米管同Ag(100)衬底的结构模型示意图. 黄色六边形为碳纳米管卷曲时, 最接近衬底的位置, 粉红色球体处为最佳外延关系, 即碳六边形与Ag原子恰好对准. 这种最佳外延关系周期为6.16 nm, 与实验数据中的调制周期基本相符. 因此周期性调制源

于碳纳米管与Ag(100)衬底的外延关系, 局域电荷转移不仅导致费米能级偏移, 还会伴随管径半径膨胀, 所以此处的表观高度也相对较高. Gartstein等^[95]报道了电荷诱导的碳纳米管变形的理论计算, 基于此计算模型, 该实验中峰的位置比谷的位置费米能级偏移更加明显. 该现象说明峰位置电荷转移更多, 导致费米能级偏移更多, 径向膨胀更强. 该研究揭示了通过衬底效应在碳纳米管中构建一维量子点阵列的可能性, 既深化了对低维材料电子结构的理解, 也为量子器件设计开辟了新途径.

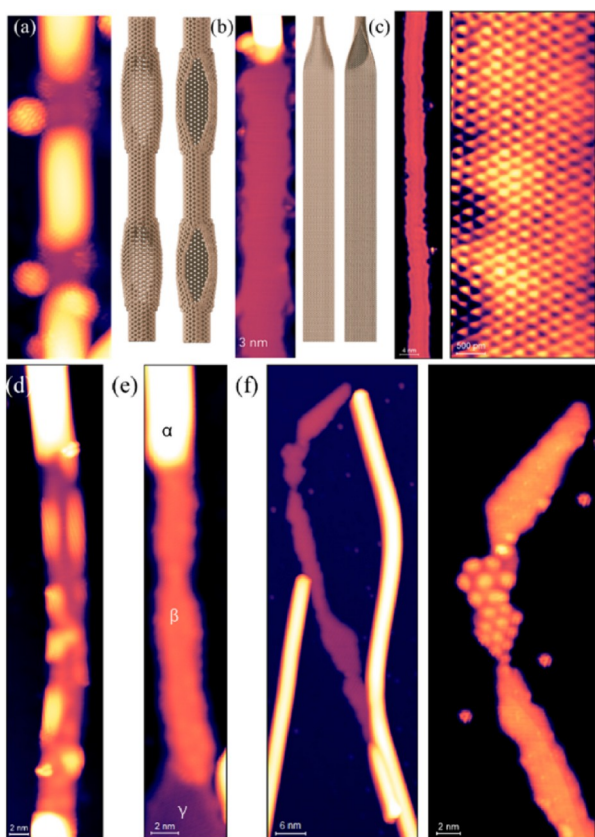


图 17 (网络版彩图)碳纳米管与不同金属的相互作用. 在 Cu(111)表面退火后, 碳纳米管发生(a) 部分区域破裂, (b) 缺口逐渐变大并融合, (c) 最终形成石墨烯纳米带的STM图像和模型图. (d~f) 碳纳米管在Ru(0001)表面快速退火发生非均匀破裂, 最终形成不规则的石墨烯纳米带^[20]

Figure 17 (Color online) Interaction of carbon nanotubes with different metals. STM images and structural models of a carbon nanotube after annealing on the Cu(111) surface, showing (a) partially unzipping, (b) progressive widening and coalescence of the gaps, and (c) the eventual formation of graphene nanoribbons. (d~f) On the Ru(0001) surface, rapid annealing induces non-uniform rupture of the nanotube, ultimately resulting in irregular graphene nanoribbons [20].

5.2 碳纳米管-金属界面相互作用机制

在碳基电子器件中, 金属电极与碳纳米管的界面结构和耦合作用对接触电阻和器件性能有重要影响, 因此碳纳米管与不同金属的界面研究, 对碳基电子器件结构优化和性能提升有重要意义.

王永锋等^[20]利用STM深入研究了单壁碳纳米管与多种金属的相互作用机制. 单壁碳纳米管通过干式接触转移方法转移至Au、Cu、Ru三种具有不同催化活性的金属衬底表面. 研究发现, 对于惰性Au(111)金

属衬底上的碳纳米管, 当退火至约670 K时, 单壁碳纳米管从衬底表面脱附, 表明碳纳米管和Au之间为弱相互作用, 未发现Au原子破坏碳纳米管C-C键的现象. 而在Cu(111)表面, 在820 K短暂的退火后, 单根碳纳米管上的多个位点出现明显的坍塌现象, 如图17a所示, 这是由于单壁碳纳米管和铜的强相互作用, 导致在较高温度下碳纳米管与Cu金属原子直接接触处, 部分C-C键断裂使碳纳米管出现缺口, 破缺处在高度上明显低于正常碳纳米管处. 随着C-C键断裂位点的增多, 多个缺口逐渐扩大并相互融合, 最终可形成边缘规整的石墨烯纳米带结构(图17b, c).

而在Ru(0001)表面, 约770 K退火后, 也可使碳纳米管上不同位点C-C键断裂, 出现坍塌, 且键断裂后, 边缘的碳原子可进一步迁移并重组, 最终形成不规则的石墨烯纳米带. 结果表明, Cu原子仅催化碳纳米管与Cu衬底原子直接接触的轴向C-C键断裂, 因此碳纳米管逐步展开后边缘规整, 而Ru具有更强的催化活性, 可催化非直接金属-碳纳米管接触处的C-C键断裂, 使碳纳米管非均匀破裂. 该研究明确了碳纳米管与不同金属的界面结构和相互作用机制, 为碳基器件界面优化提供了参考.

6 总结与展望

自碳纳米管被发现以来, STM及其相关技术在解析其结构与电子性质方面发挥了至关重要的作用. 利用STM/STS, 研究者不仅实现了对碳纳米管直径与手性角等几何参数的精确表征, 而且系统揭示了手性指数与其金属性/半导体性的内在对应关系, 验证了相关的物理预言. 在此基础上, 研究者对碳纳米管与不同衬底间的界面相互作用进行深入研究: 在半导体衬底上, 碳纳米管能够保持其本征电子特性, 而在金属衬底上则表现出电荷转移、费米能级调控及周期性电子态调制等独特现象. 与此同时, 基于STM的针尖增强拉曼光谱(STM-TERS)实现了亚纳米尺度下缺陷与应变行为的成像, 显著拓展了人们对碳纳米管局域结构与电子态的理解. 此外, 功能化碳纳米管及其与DNA等分子体系的结合研究, 亦借助STM获得了电子结构及界面相互作用的精细刻画, 显示出碳纳米管在电子器件、光学调控及生物医学等领域的多样化应用潜能. 近期

关于碳纳米管在特定金属表面发生结构重构甚至转化为石墨烯纳米带的研究, 更为碳基器件的界面优化与功能化设计提供了新的思路.

未来碳纳米管的扫描隧道显微镜研究仍有广阔的发展空间. 首先, 在表征技术的拓展与融合方面, 结合自旋极化STM (SP-STM)及电子自旋共振STM (ESR-STM)等先进手段, 有望直接揭示手性碳纳米管中的自旋相关输运效应(如CISS效应)以及量子干涉过程, 为自旋电子学与量子信息研究奠定实验基础. 其次, 在结构与缺陷的精准调控方面, 实现大规模单一手性碳纳米管的可控合成, 并通过掺杂或缺陷工程实现能带

结构的有序调制, 将是推动碳纳米管在器件应用中的关键环节. 再次, 在复杂界面作用机理方面, 碳纳米管在多层异质结构、绝缘体衬底及二维材料界面中的电子行为尚待系统阐释, 这对于其与新型低维材料的集成应用具有重要意义.

综上所述, STM不仅在碳纳米管基础物性的揭示中具有不可替代的地位, 而且将在未来的前沿研究与应用拓展中持续发挥核心作用. 伴随实验手段与理论方法的协同发展, 碳纳米管必将在信息技术、能源转化及生命科学等关键领域展现出更为深远的科学价值与应用前景.

参考文献

- Iijima S. *Nature*, 1991, 354: 56–58
- Odom TW, Huang JL, Kim P, Lieber CM. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 2794–2809
- Ouyang M, Huang JL, Lieber CM. *Acc Chem Res*, 2002, 35: 1018–1025
- Hassanien A, Tokumoto M, Kumazawa Y, Kataura H, Maniwa Y, Suzuki S, Achiba Y. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 3839–3841
- Ouyang M, Huang JL, Lieber CM. *Phys Rev Lett*, 2002, 88: 66804
- Hamada N, Sawada S, Oshiyama A. *Phys Rev Lett*, 1992, 68: 1579–1581
- Qiu C, Zhang Z, Xiao M, Yang Y, Zhong D, Peng LM. *Science*, 2017, 355: 271–276
- Wang B, Lu H, Ding S, Ze Y, Liu Y, Zhang Z, Yin H, Gao B, Li Y, He L, Kou Y, Zhang Z, Jin C. *ACS Nano*, 2024, 18: 22474–22483
- Ding S, Liu Y, Shang Q, Gao B, Yao F, Wang B, Ma X, Zhang Z, Jin C. *Nano Lett*, 2024, 24: 13631–13637
- Schmidt N, Rushchanskii KZ, Trstenjak U, Dittmann R, Karthäuser S. *ACS Appl Nano Mater*, 2022, 6: 148–159
- Iijima S, Ichihashi T. *Nature*, 1993, 363: 603–605
- Saito Y, Yoshikawa T, Bandow S, Tomita M, Hayashi T. *Phys Rev B*, 1993, 48: 1907–1909
- Ando T. *NPG Asia Mater*, 2009, 1: 17–21
- Lu KL, Lago RM, Chen YK, Green MLH, Harris PJF, Tsang SC. *Carbon*, 1996, 34: 814–816
- Chen J, Hamon MA, Hu H, Chen Y, Rao AM, Eklund PC, Haddon RC. *Science*, 1998, 282: 95–98
- Niyogi S, Hamon MA, Perea DE, Kang CB, Zhao B, Pal SK, Wyant AE, Itkis ME, Haddon RC. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 8799–8804
- Albrecht PM, Lyding JW. *Appl Phys Lett*, 2003, 83: 5029–5031
- Clair S, Rabot C, Kim Y, Kawai M. *J Vacuum Sci Tech B*, 2007, 25: 1143–1146
- Clair S, Shin HJ, Kim Y, Kawai M. *Appl Phys Lett*, 2015, 106: 53111
- Dong W, Li X, Lu S, Li J, Wang Y, Zhong M, Dong X, Xu Z, Shen Q, Gao S, Wu K, Peng L, Hou S, Zhang Z, Zhang Y, Wang Y. *Small*, 2024, 20: 2308430
- Clair S, Kim Y, Kawai M. *Phys Rev B*, 2011, 83: 245422
- Albrecht P, Barraza-Lopez S, Lyding J. *Small*, 2007, 3: 1402–1406
- Jiang S, Zhang Y, Zhang R, Hu C, Liao M, Luo Y, Yang J, Dong Z, Hou JG. *Nat Nanotech*, 2015, 10: 865–869
- Hartschuh A, Sánchez EJ, Xie XS, Novotny L. *Phys Rev Lett*, 2003, 90: 95503
- Anderson N, Hartschuh A, Cronin S, Novotny L. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 2533–2537
- Anderson N, Hartschuh A, Novotny L. *Nano Lett*, 2007, 7: 577–582
- Georgi C, Hartschuh A. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 143117
- Yano T, Verma P, Saito Y, Ichimura T, Kawata S. *Nat Photon*, 2009, 3: 473–477
- Ichimura T, Fujii S, Verma P, Yano T, Inouye Y, Kawata S. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 186101

- 30 Chen C, Hayazawa N, Kawata S. *Nat Commun*, 2014, 5: 3312
- 31 Liao M, Jiang S, Hu C, Zhang R, Kuang Y, Zhu J, Zhang Y, Dong Z. *Nano Lett*, 2016, 16: 4040–4046
- 32 Beams R, Cançado LG, Novotny L. *Nano Lett*, 2011, 11: 1177–1181
- 33 Gupta AK, Russin TJ, Gutiérrez HR, Eklund PC. *ACS Nano*, 2009, 3: 45–52
- 34 Casiraghi C, Hartschuh A, Qian H, Piscanec S, Georgi C, Fasoli A, Novoselov KS, Basko DM, Ferrari AC. *Nano Lett*, 2009, 9: 1433–1441
- 35 Lucchese MM, Stavale F, Ferreira EHM, Vilani C, Moutinho MVO, Capaz RB, Achete CA, Jorio A. *Carbon*, 2010, 48: 1592–1597
- 36 Su W, Roy D. *J Vacuum Sci Tech B*, 2013, 31: 041808
- 37 Beams R, Gustavo Cançado L, Novotny L. *J Phys Condens Matter*, 2015, 27: 83002
- 38 Albrecht P, Lyding J. *Small*, 2007, 3: 146–152
- 39 Albrecht PM, Barraza-Lopez S, Lyding JW. *Nanotechnology*, 2007, 18: 95204
- 40 Albrecht PM, Lyding JW. *Nanotechnology*, 2007, 18: 125302
- 41 Ruppalt LB, Lyding JW. *Nanotechnology*, 2007, 18: 215202
- 42 Barraza-Lopez S, Albrecht PM, Lyding JW. *Phys Rev B*, 2009, 80: 45415
- 43 Rubio A. *Appl Phys A-Mater Sci Processing*, 1999, 68: 275–282
- 44 Shin HJ, Clair S, Kim Y, Kawai M. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 233104
- 45 Shin HJ, Clair S, Kim Y, Kawai M. *Nat Nanotech*, 2009, 4: 567–570
- 46 Wilder JWG, Venema LC, Rinzler AG, Smalley RE, Dekker C. *Nature*, 1998, 391: 59–62
- 47 Hassanien A, Tokumoto M. *Carbon*, 2004, 42: 2649–2653
- 48 Lin H, Lagoute J, Repain V, Chacon C, Girard Y, Lauret JS, Ducastelle F, Loiseau A, Rousset S. *Nat Mater*, 2010, 9: 235–238
- 49 Ferreira R. *Physica E-Low-dimensional Syst Nanostruct*, 2004, 21: 1079–1083
- 50 Park N, Kang D, Hong S, Han S. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 13112
- 51 Zhao J, Han J, Lu JP. *Phys Rev B*, 2002, 65: 193401
- 52 Pivetta M, Patthey F, Stengel M, Baldereschi A, Schneider WD. *Phys Rev B*, 2005, 72: 115404
- 53 Giordano L, Cinquini F, Pacchioni G. *Phys Rev B*, 2006, 73: 45414
- 54 Nishidate K, Hasegawa M. *Phys Rev B*, 2010, 81: 125414
- 55 Khomyakov PA, Giovannetti G, Rusu PC, Brocks G, van den Brink J, Kelly PJ. *Phys Rev B*, 2009, 79: 195425
- 56 Barth JV, Brune H, Ertl G, Behm RJ. *Phys Rev B*, 1990, 42: 9307–9318
- 57 Hanke F, Björk J. *Phys Rev B*, 2013, 87: 235422
- 58 Verissimo-Alves M, Koiller B, Chacham H, Capaz RB. *Phys Rev B*, 2003, 67: 161401
- 59 Kharlamova MV, Paukov M, Burdanova MG. *Materials*, 2022, 15: 5386
- 60 Wang X, Wu P. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 34311–34321
- 61 Adamska M, Narkiewicz U. *J Fluorine Chem*, 2017, 200: 179–189
- 62 Lohani AP, Elost M, Maksoud M, Murshid N. *Molecules*, 2025, 30: 2364
- 63 Lee CS, Ju Y, Kim J, Kim TH. *Sens Actuat B-Chem*, 2018, 275: 367–372
- 64 Fouejio D, Tadjouteu Assatse Y, Yossa Kamsi RA, Ejuh GW, Ndjaka JMB. *Heliyon*, 2023, 9: e12663
- 65 Singh S, Vardharajula S, Tiwari P, Erdal Eroğlu P, Komal Vig P, Dennis V, Ali V. *Int J Nanomed*, 2012, 5361
- 66 Dubey R, Dutta D, Sarkar A, Chattopadhyay P. *Nanoscale Adv*, 2021, 3: 5722–5744
- 67 Sun YP, Fu K, Lin Y, Huang W. *Acc Chem Res*, 2002, 35: 1096–1104
- 68 Kelly KF, Chiang IW, Mickelson ET, Hauge RH, Margrave JL, Wang X, Scuseria GE, Radloff C, Halas NJ. *Chem Phys Lett*, 1999, 313: 445–450
- 69 Stathouraki MM, Pantazidis C, Mygiakis E, Avgeropoulos A, Sakellariou G. *Polymers*, 2021, 13: 1169
- 70 Nemes-Incze P, Kónya Z, Kiricsi I, Pekker Á, Horváth ZE, Kamarás K, Biró LP. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 3229–3235
- 71 Pham VD, Repain V, Chacon C, Bellec A, Girard Y, Rousset S, Campidelli S, Lauret JS, Voisin C, Terrones M, dos Santos MC, Lagoute J. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 24264–24271
- 72 Pham VD, Lagoute J, Mouhoub O, Joucken F, Repain V, Chacon C, Bellec A, Girard Y, Rousset S. *ACS Nano*, 2014, 8: 9403–9409
- 73 Xu J, Mueller R, Hazelbaker E, Zhao Y, Bonzongo JCJ, Clar JG, Vasenkov S, Ziegler KJ. *Langmuir*, 2017, 33: 5006–5014
- 74 Worsley KA, Moonosawmy KR, Kruse P. *Nano Lett*, 2004, 4: 1541–1546

- 75 Bonifazi D, Nacci C, Marega R, Campidelli S, Ceballos G, Modesti S, Meneghetti M, Prato M. *Nano Lett*, 2006, 6: 1408–1414
- 76 Powell LR, Kim M, Wang YH. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 12533–12540
- 77 Mickelson ET, Huffman CB, Rinzler AG, Smalley RE, Hauge RH, Margrave JL. *Chem Phys Lett*, 1998, 296: 188–194
- 78 Zheng M, Jagota A, Semke ED, Diner BA, Mclean RS, Lustig SR, Richardson RE, Tassi NG. *Nat Mater*, 2003, 2: 338–342
- 79 Zheng M, Jagota A, Strano MS, Santos AP, Barone P, Chou SG, Diner BA, Dresselhaus MS, Mclean RS, Onoa GB, Samsonidze GG, Semke ED, Usrey M, Walls DJ. *Science*, 2003, 302: 1545–1548
- 80 Keren K, Berman RS, Buchstab E, Sivan U, Braun E. *Science*, 2003, 302: 1380–1382
- 81 Heller DA, Jeng ES, Yeung TK, Martinez BM, Moll AE, Gastala JB, Strano MS. *Science*, 2006, 311: 508–511
- 82 Kam NWS, O'Connell M, Wisdom JA, Dai H. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2005, 102: 11600–11605
- 83 Ali Z, Serag MF, Demirer GS, Torre B, di Fabrizio E, Landry MP, Habuchi S, Mahfouz M. *ACS Appl Nano Mater*, 2022, 5: 4663–4676
- 84 Iijima M, Watabe T, Ishii S, Koshio A, Yamaguchi T, Bandow S, Iijima S, Suzuki K, Maruyama Y. *Chem Phys Lett*, 2005, 414: 520–524
- 85 Meng S, Maragakis P, Papaloukas C, Kaxiras E. *Nano Lett*, 2007, 7: 45–50
- 86 Wang X, Liu F, Andavan G, Jing X, Singh K, Yazdanpanah V, Bruque N, Pandey R, Lake R, Ozkan M, Wang K, Ozkan C. *Small*, 2006, 2: 1356–1365
- 87 Yarotski DA, Kilina SV, Talin AA, Tretiak S, Prezhdo OV, Balatsky AV, Taylor AJ. *Nano Lett*, 2009, 9: 12–17
- 88 Johnson RR, Johnson ATC, Klein ML. *Nano Lett*, 2008, 8: 69–75
- 89 Kilina S, Yarotski DA, Talin AA, Tretiak S, Taylor AJ, Balatsky AV. *J Drug Deliver*, 2011, 2011: 1–9
- 90 Lee J, Kim H, Kahng SJ, Kim G, Son YW, Ihm J, Kato H, Wang ZW, Okazaki T, Shinohara H, Kuk Y. *Nature*, 2002, 415: 1005–1008
- 91 Venema LC, Wildoer JWG, Janssen JW, Tans SJ, Tuinstra HLJT, Kouwenhoven LP, Dekker C. *Science*, 1999, 283: 52–55
- 92 Lemay SG, Janssen JW, van den Hout M, Mooij M, Bronikowski MJ, Willis PA, Smalley RE, Kouwenhoven LP, Dekker C. *Nature*, 2001, 412: 617–620
- 93 Maltezopoulos T, Kubetzka A, Morgenstern M, Wiesendanger R, Lemay SG, Dekker C. *Appl Phys Lett*, 2003, 83: 1011–1013
- 94 Minot ED, Yaish Y, Sazonova V, Park JY, Brink M, McEuen PL. *Phys Rev Lett*, 2003, 90: 156401
- 95 Gartstein YN, Zakhidov AA, Baughman RH. *Phys Rev Lett*, 2002, 89: 45503

Study of carbon nanotubes using scanning tunneling microscopy

Xiao Lu, Chi-Ioi Li, Wenjie Dong, Xueyan Wang, Shuanglin Yue^{*}, Yajie Zhang^{*}, Yongfeng Wang^{*}

Center for Carbon-based Electronics and Key Laboratory for the Physics and Chemistry of Nanodevices, School of Electronics, Peking University, Beijing 100871, China

**Corresponding authors (email: shlyue@pku.edu.cn; yjzhang11@pku.edu.cn; yongfengwang@pku.edu.cn)*

Abstract: Carbon nanotubes (CNTs) exhibit unique electrical, mechanical, chemical, and optical properties. In particular, their high carrier mobility, nanoscale dimensions, flexibility, and biocompatibility offer significant advantages, making them highly promising for applications in nanoelectronic devices, sensors, and flexible electronics. Investigating the surface morphology and electronic structure of CNTs at interfaces is essential for a deeper understanding of their electronic properties, interfacial behaviors, and the optimization of their integration into semiconductor devices. Scanning tunneling microscopy (STM) and scanning tunneling spectroscopy (STS), with atomic-scale spatial resolution and ultrahigh energy resolution, provide powerful tools for probing CNT interface properties. This review summarizes STM/STS-based studies on CNT interfaces with various metallic and nonmetallic substrates, highlighting precise chirality identification and changes in electronic properties that elucidate the mechanisms of interfacial interactions and their impact on CNT electronic behavior. Finally, we outline the recent progress and remaining challenges in this field and propose integrated approaches that combine multiple characterization techniques.

Keywords: carbon nanotube, scanning tunneling microscopy, scanning tunneling spectroscopy, interface structure, electronic properties

doi: [10.1360/SSC-2025-0221](https://doi.org/10.1360/SSC-2025-0221)