

石墨烯与双链DNA分子复合结构 电导性的c-AFM研究

牛冬校 胡 钧

(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

摘要 利用导电原子力显微镜(conductive atomic force microscope, c-AFM)的扭转共振隧穿电流模式,在绝缘衬底云母上对还原石墨烯(rGO)和 DNA 构成的复合体导电性做了初步的测量。测量结果表明,石墨烯能很好地吸附双链 DNA 分子形成连接复合体,c-AFM 实验证明复合体中的双链 DNA 分子不具有长程电子输运能力。石墨烯-DNA 复合体电导能力的测量对利用石墨烯及 DNA 分子进行分子器件构建研究具有参考价值,同时实验测量方法具有一定的实用意义。

关键词 导电原子力显微镜,石墨烯,脱氧核糖核酸,电子输运,分子器件

中图分类号 TB383

石墨烯(graphene oxide)的碳原子以 sp^2 杂化轨道键合,平面内碳原子间以强键 σ_{C-C} 结合,在垂直二维平面方向上以 π 键形成界面弱键结合^[1],因此具有超强的韧性、良好的导电性和热稳定性,是理想的二维纳米材料,也是纳米器件研究领域的明星材料。

DNA 分子记录生物遗传信息,围绕 DNA 分子进行的基因复制、基因表达、基因损伤修复等生化行为,不同程度地表现出了长程有序性,因此 Mallajosyula 等^[2,3]猜测 DNA 分子具有特殊电子通道,允许电子在双链上快速地长程传递。但是,关于 DNA 分子电子输运能力和机制的理论预测,以及实验测量结果,目前还存在不少争议^[4-6]。作为天然的一维纳米材料,DNA 分子是分子器件科学的重要研究对象之一^[7]。

石墨烯-DNA 分子复合体是在溶液中依靠石墨烯界面和边缘吸附形成的自组装复合体,是一种纳米尺度上的一维材料和二维材料复合的特殊结构。单链 DNA 因为碱基暴露而易形成这种复合体^[8,9],而双链 DNA 和石墨烯的结合弱,尚未见这种复合体的电性质研究报道。

本工作对石墨烯-双链 DNA 分子复合体进行电导性测量,解决的技术问题有:(1)将石墨烯-DNA 分子展开并固定在绝缘衬底表面;(2)过程中对复合

体进行无损的形貌观察;(3)尽可能地降低电极和复合体之间的接触电阻。先将水溶液中形成的石墨烯-DNA 分子复合体旋涂制样到裸云母表面,用物理方法剥离的石墨薄片加工成适合导电原子力显微镜(c-AFM, conductive atomic force microscope)观测的纳米电极,并利用 c-AFM 的扭转共振隧穿电流模式(Tr-TUNA, torsional resonance tunneling current AFM)^[10]对复合体进行电导性测量。选用的双链 DNA 分子是从 lambda 噬菌体分离出来的 lambda-DNA,有 48502 个匹配的碱基对构成,在 AFM 观察衬底上完全展开的长度可达 10-20 μm 。

1 材料与方法

1.1 材料

石墨烯为水合肼对氧化石墨烯进行化学还原方法制备^[11],lambda-DNA 购自生工(上海)生物工程有限公司;石墨购自 Mikromasch 公司(本原纳米仪器有限公司代理);AFM 为 multimode-V 型(美国 Veeco 公司),探针型号 SCM-PIC。

1.2 石墨烯-DNA分子复合体的构建和在云母表面的旋涂制样

取 0.5 mg/mL 石墨烯溶液 10 μL ,与 10 μL 20 $\mu\text{g/mL}$ 的 lambda-DNA 溶液混合,轻轻振荡使其混

国家自然科学基金(10874198, 90923002, 21073222, 10975175, 10874030)项目、国家重点基础研究 973 项目(2007CB936000)、中国科学院基金(KJCX2-EW-N03)的资助和支持

第一作者:牛冬校,男,1976 年出生,2011 年 12 月于中国科学院上海应用物理研究所获博士学位,生物-物理交叉科学

通讯作者:胡钧, hujun@sinap.ac.cn

收稿日期:2011-10-09, 修回日期:2011-10-26

合均匀; 预先将 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ 云母薄片用双面胶粘在 AFM 样品铁托片上, 用胶带在云母上表面剥离出新鲜衬底面待用; 取 $10\text{ }\mu\text{L}$ 石墨烯和 DNA 的混合溶液, 滴在云母衬底中央, 然后放置在旋涂仪上, 设置旋涂程序为: 500 r/min , 2 min 后, 10 s 内转速升到 5000 r/min 后停止, 至此在云母衬底上就完成了石墨烯-DNA 复合体的制样过程, 图 1(a)与 1(b)为

制样前后的 AFM 图像。由图 1(b), λ -DNA 分子能够和单片石墨烯形成多点的连接, 连接点多在石墨烯边缘, 也可找到一个 DNA 分子和多个石墨烯薄片串联式连接形成的复合体。图 1(a)的典型薄片高度分析表明, 实验所用还原石墨烯表面平整、边缘清晰。

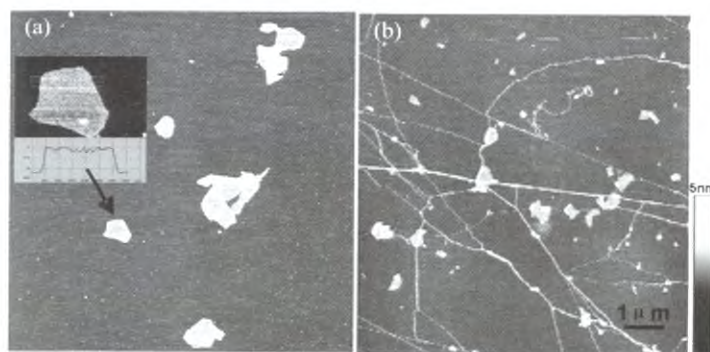


图 1 石墨烯及石墨烯-DNA 复合体的 AFM 观察轻敲模式, 扫描范围 $8\text{ }\mu\text{m}\times 8\text{ }\mu\text{m}$

Fig.1 AFM image of graphene-DNA composite body. In tapping mode, scanning region $8\text{ }\mu\text{m}\times 8\text{ }\mu\text{m}$.

1.3 石墨烯-DNA分子复合体电导性测量

1.3.1 c-AFM 线性方向电导测量的纳米电极构建

石墨烯-DNA 复合体电导性, 是指沿 DNA 分子链方向和沿石墨烯薄片二维平面方向的电子输运能力(图 2)。重点考察的是 DNA 分子能否将一端的电位激励转化成另一端石墨烯连接体上的电流响应。但是 c-AFM 只能对处在导电针尖和导电衬底间的样品进行 I/V 测量, 不能直接应用于该实验中构建的一维、二维材料的复合体沿维度方向的电导能力测量, 还需要在绝缘的云母衬底上制作适合 c-AFM 的纳米电极, 并使其和针尖构成回路。

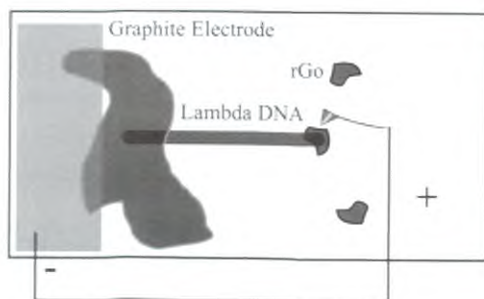


图 2 c-AFM 测量示意图

Fig.2 Schematics of the c-AFM measurement.

图 3 是纳米电极制作法示意图: 将物理方法剥离的石墨薄片铺在已制样了的云母衬底上, 一端指向云母衬底中央, 一端靠近云母衬底边缘, 在边缘处用导电胶把石墨片和导电铁托连接起来, 与

c-AFM 系统构成回路, 指向云母片中央的一端作为和 c-AFM 针尖配合的纳米电极。图 3 的插图是搭建好纳米电极的样品图片。

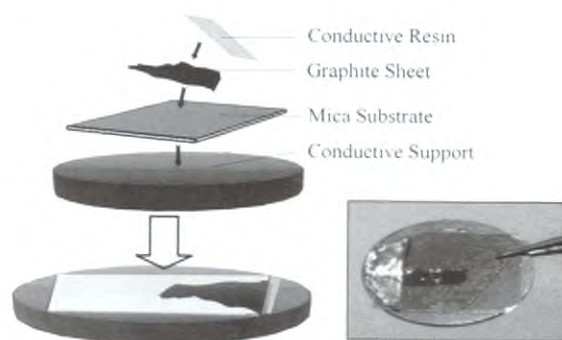


图 3 用石墨薄片制作适合 c-AFM 的纳米电极示意图; 插图为搭建有电极的样品

Fig.3 Schematic presentation of fabricating the nanoelectrode suitable for c-AFM. The insert is a sample with the electrode.

1.3.2 复合体电导性的 Tr-TUNA 测量

c-AFM 进行的 I/V 特性测量中, 为了保证作为电极之一的 AFM 探针针尖和样品表面很好的接触, 通常采用接触模式同步成像。但接触模式并不适合石墨烯-DNA 复合体, 成像时针尖-样品侧压力能够在云母表面推动 DNA 分子, 甚至破坏石墨烯-DNA 复合体。为此实验中采取了扭转共振模式(Tr-mode), 实现对与衬底结合强度低的软样品进行形貌观察的同时进行 TUNA 的测量。为确保后加工的石墨电极有效性, 需要在 TUNA 测量前对石墨电极

做导电性的测量和表征：将 c-AFM 探针针尖停靠在石墨电极表面，在一定范围内连续变化针尖-电极之间电压，同时记录相应的电流值。图 4 是一个典型的在石墨电极表面获得的 I/V 曲线。电压变化为 $-200\sim+200\text{ mV}$ ，电压变化为 10 mV/s 。

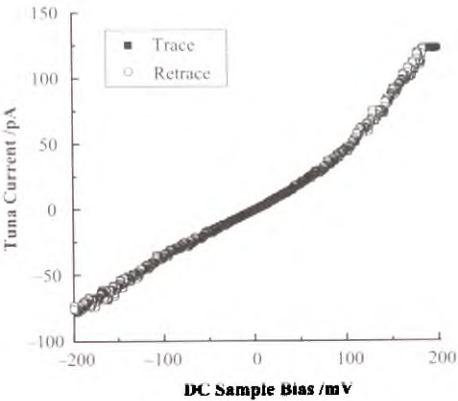


图 4 石墨电极的 I/V 特性曲线
Fig.4 I/V curve of graphite electrode.

在确定石墨电极同 c-AFM 回路导通后，选择和石墨电极连接的石墨烯-DNA 复合体进行 Tr-TUNA 的测量。首先利用 AFM 的轻敲模式(tapping-mode)进行大范围的扫描成像，选出石墨薄片边缘高度小于 10 nm 的区域，在该区域内找到和石墨形成连接的石墨烯-DNA 复合体，利用 offset 和 zoom in 程序指令把 AFM 探针移到目标位置，切换到 Tr-TUNA 模式，逐渐增加 DC sample bias 的电压，并配合调节 drive amplitude setpoint 值，直到 TUNA current 图像中电极位置出现明显的电流信号。图 5 为对石墨烯-DNA 复合体的一次测量结果。图 5(a)为 Tr-mode 下的形貌图，图 5(b)为对应的 TUNA current 图像。Tr-TUNA 模式，样品直流偏压 -5 V ，扫描范围 $4\text{ }\mu\text{m}\times 4\text{ }\mu\text{m}$ 。c-AFM 操作的环境温度为 25°C ，相对湿度为 40% 。

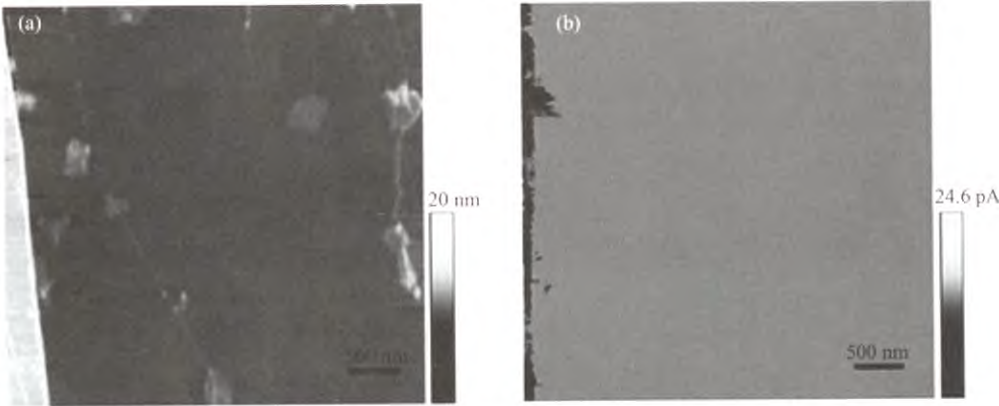


图 5 石墨烯-DNA 连接体的 AFM 形貌图(a)和 TUNA 模式下电流图(b)
Fig.5 Topographic image (a) and TUNA current image (b) of graphene-DNA composite body.

2 结果与讨论

实验中，在绝缘的云母衬底上设计并实现了适合石墨烯-DNA 复合体沿衬底表面方向电导能力测量的石墨电极，通过 c-AFM 的 I/V 测量，确定了该电极能满足隧穿电流精度的测量要求。当应用该电极对石墨烯-DNA 复合体进行 c-AFM 测量时，在 TUNA current 图像中，直接与石墨电极连接的石墨烯片在针尖-石墨电极电压作用下，产生电流信号；未直接与电极相连，而通过 DNA 分子与电极连接的石墨烯片未产生电流信号(图 5)，针尖-石墨电极电压为 5 V ，电流精度为 1 pA ，说明复合体的阻抗大于 $5\times 10^{12}\text{ }\Omega$ 。宋波等^[12]的模拟计算表明，石墨烯表面和 DNA 分子碱基间的能隙很窄，允许较低能

量的隧穿电子通过碱基-石墨烯的界面连接。石墨烯和 DNA 的连接以及石墨电极和 DNA 分子的连接所产生的接触电阻应远小于 DNA 分子链上的阻抗，因此可以判定复合体的电阻主要来自 DNA 分子沿链方向的阻抗，这个阻抗大到不能及时将电子运输到远端的石墨烯片上，形成 c-AFM 可观测到的隧穿电流。

但假设双链 DNA 分子仅是以一种非常狭窄的电通道形式对电子进行长程运输，则实验中因电子累计速度满足不了电流测量精度的下限要求，同样不能得到有效的电流信号。因此实验并不能完全否定双链 DNA 分子对电子的长程运输的可能，实验方案有待于更精巧的设计和改进，以获得更精确的关于双链 DNA 长程电子运输能力的测量结果。

3 结语

通过对石墨烯-DNA 复合体的 c-AFM 测量, 结果表明, 双链 DNA 分子可以作为中间连接体连接石墨烯片, 这种复合结构的构建在微电子科学及分子器件科学的研究中具有重要的意义。但实验结果表明, 在 pA 量级的电流精度条件下, 复合体中的 DNA 分子电阻大于 $5 \times 10^{12} \Omega$, 实验中没有可观测电流通过连接石墨烯的 DNA 分子, 说明尽管双链 DNA 分子是可用作连接体的一维纳米材料, 具有非常好的操控性^[13], 但利用其进行分子器件的设计时不能作为导体材料。然而, 随着 DNA 折纸术^[14]和其它基于 DNA 分子双链结构的纳米构建技术的快速发展^[15,16], 经过精巧设计后的以 DNA 分子为模板的自组装复合体可能会给分子器件研究和电子技术带来突破性的进展。

致谢 感谢复旦大学表面物理国家重点实验室提供的设备支持。

参考文献

- Neto A H C, Guinea F, Peres N, *et al.* The electronic properties of graphene [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2009, **81**(1): 109
- Mallajosyula S S, Pati S K. Toward DNA Conductivity: A Theoretical Perspective [J]. *J Phys Chem Lett*, 2010, **1**(12): 1881–1894
- Siriwong K, Voityuk A A. π Stack Structure and Hole Transfer Couplings in DNA Hairpins and DNA. A Combined QM/MD Study [J]. *J Phys Chem B*, 2008, **112**(27): 8181–8187
- De Pablo P, Moreno-Herrero F, Colchero J, *et al.* Absence of dc-Conductivity in π -DNA [J]. *Phys Rev Lett*, 2000, **85**(23): 4992–4995
- Endres R, Cox D, Singh R. Colloquium: The quest for high-conductance DNA [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2004, **76**(1): 195
- Genereux J C, Barton J K. Mechanisms for DNA charge transport [J]. *Chem Rev*, 2010, **110**(3): 1642
- Keren K, Berman R S, Buchstab E, *et al.* DNA-templated carbon nanotube field-effect transistor [J], 2011, *Science*, 2003, **302**(5649): 1380
- Lv W, Guo M, Liang M H, *et al.* Graphene-DNA hybrids: self-assembly and electrochemical detection performance [J]. *J Mater Chem*, 2010, **20**(32): 6668–6673
- Premkumar T, Geckeler K E. Graphene-DNA hybrid materials: assembly, applications, and prospects. *Progress in Polymer Science*, 2011
- Harris P, Huang L, Su C. Electrical testing of soft delicate samples using Torsional Resonance Mode and TUNA(R). Veeco application notes AN107, 2007
- Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, *et al.* Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide [J]. *Carbon*, 2007, **45**(7): 1558–1565
- Song B, Li D, Qi W, *et al.* Graphene on Au(111): A highly conductive material with excellent adsorption properties for high-resolution bio/nanodetection and identification [J]. *Chem Phys Chem*, 2010, **11**(3): 585–589
- Hu J, Zhang Y, Gao H, *et al.* Artificial DNA patterns by mechanical nanomanipulation[J]. *Nano Letters*, 2002, **2**(1): 55–57
- Ke Y, Sharma J, Liu M, *et al.* Scaffolded DNA origami of a DNA tetrahedron molecular container [J]. *Nano Letters*, 2009, **9**(6): 2445–2447
- Rakitin A, Aich P, Papadopoulos C, *et al.* Metallic conduction through engineered DNA: DNA nanoelectronic building blocks [J]. *Phys Rev Lett*, 2001, **86**(16): 3670–3673
- Maune H T, Han S, Barish R D, *et al.* Self-assembly of carbon nanotubes into two-dimensional geometries using DNA origami templates [J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, **5**(1): 61–66

c-AFM study on graphene-double strand DNA molecule composite structure

NIU Dongxiao HU Jun

(*Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*)

Abstract In this paper, conductive atomic force microscope(c-AFM) is employed to investigate the conductance of composite structure of reduced graphene oxide (rGO) and double strand DNA molecule on isolated mica substrate, in torsional resonance tunneling current mode. The results indicate that graphene trends to absorb double strand DNA molecules to form composite body, and the c-AFM detections indicate that such a composite body is ineffective in long distance electron transfer, due to the high electric resistance of DNA. This work is of significance for explorations of applying graphene and DNA into molecular devices, and our measurement method is of practical value.

Key words c-AFM, Graphene, DNA, Electron transfer, Molecular device

CLC TB383