

碳纳米管的可控长度拾取及导电性分析

王亚洲 马立 杨权 耿松超 林旖旎 陈涛 孙立宁

Length-controllable picking method and conductivity analysis of carbon nanotubes

Wang Ya-Zhou Ma Li Yang Quan Geng Song-Chao Lin Yi-Ni Chen Tao Sun Li-Ning

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 068801 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20191298

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191298>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于扫描电子显微镜的碳纳米管拾取操作方法研究

Method of picking up carbon nanotubes inside scanning electron microscope

物理学报. 2018, 67(13): 136801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180347>

含缺陷碳纳米管及碳纳米豆荚静动力特性模拟研究

Simulation of static and dynamic mechanical characteristics of carbon nanotubes and carbon nano-peapods with defects

物理学报. 2019, 68(16): 166101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190594>

界面羟基对碳纳米管摩擦行为和能量耗散的影响

Influences of hydroxyl groups on friction behavior and energy dissipation of carbon nanotube

物理学报. 2018, 67(7): 076101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180311>

界面接枝羟基对碳纳米管运动和摩擦行为影响的分子动力学模拟

Influence of hydroxyls at interfaces on motion and friction of carbon nanotube by molecular dynamics simulation

物理学报. 2017, 66(4): 046101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.046101>

高压下准一维纳米结构的研究

Studies of quasi one-dimensional nanostructures at high pressures

物理学报. 2017, 66(3): 039101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.039101>

碳纳米管的可控长度拾取及导电性分析*

王亚洲¹⁾ 马立^{1)†} 杨权¹⁾ 耿松超¹⁾ 林旖旎¹⁾ 陈涛^{2)‡} 孙立宁²⁾

1) (上海大学机电工程与自动化学院, 上海 200072)

2) (苏州大学机器人与微系统中心, 苏州 215021)

(2019年8月26日收到; 2019年12月3日收到修改稿)

拾取指定长度的半导体性碳纳米管对大规模制造碳纳米管场效应管具有重要意义. 本文提出了一种利用原子力显微镜探针和钨针对碳纳米管进行可控长度拾取的方法并进行了碳纳米管导电性分析. 在扫描电子显微镜下搭建微纳操作系统, 针对切割操作过程中原子力显微镜探针、钨针和碳纳米管的接触情况进行了力学建模和拾取长度误差分析. 建立了单根金属性碳纳米管、单根半导体性碳纳米管及碳纳米管束与钨针接触的电路模型, 推导了接入不同性质碳纳米管后电路的电流电压特性方程. 使用原子力显微镜探针和钨针的空间位姿进行调整, 控制钨针对碳纳米管上目标位置进行通电切割, 同时获取切割电路中的电流电压数据. 实验结果表明, 本文提出的方法能够有效控制所拾取碳纳米管的长度, 增加碳纳米管与原子力显微镜探针的水平接触长度能够减小碳纳米管形变导致的拾取长度误差, 建立的电流电压特性方程能够用于分析碳纳米管的导电性.

关键词: 碳纳米管, 位姿调整, 长度控制, 导电性分析

PACS: 88.30.rh, 68.37.Hk, 02.60.Ed

DOI: 10.7498/aps.69.20191298

1 引言

碳纳米管 (carbon nanotubes, CNTs) 具有优异的电荷载运特性和一维静电学特性, 是半导体电子学研究的热点^[1-3]. 半导体性 CNT (semiconducting CNT, s-CNT) 载流能力高^[4]、载流子移动速度快^[5,6], 是作为场效应晶体管沟道的理想材料^[7-9]. 为大规模生产碳纳米管场效应管, 需要对从生长基底拾取可控长度 CNT 的操作方法进行研究. 此外, 目前通过控制催化剂的化学气相沉积法制备的 s-CNTs 阵列可以达到 80% 的纯度^[10], 但仍掺杂着部分的金属性 CNT (metallic CNT, m-CNT), 且 CNT 具有互相捆绑成束的特性^[11], 即使作为沟道的 CNTs 中掺杂了单一的 m-CNT 杂质也能使场

效应晶体管短路, 导致其通断电流比降低几个数量级^[12], 因此需要对所拾取的 CNT 进行导电性分析.

国内外研究人员搭建了不同的纳米系统对 CNT 的操作方法以及物理特性进行研究. 日本名古屋大学 Fukuda 等^[13] 在扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 下使用原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) 悬臂梁探针的针尖实现了对散落的 CNT 的拾取、移动以及杨氏模量的测量, 但该方法不适用于对未断裂的 CNT 进行操作. 北京大学 Wei 等^[14] 利用吸附于金属尖端的短 CNT 作为末端执行器, 通过焦耳热原理实现了对其他 CNT 的切割以及末端的削尖, 但该方法易受 CNT 的固有结构缺陷影响. 德国奥尔登堡大学 Eichhorn 等^[15] 设计了微纳夹持器, 可以将空间中分布稀疏的 CNT 从基底上拉断并拾取, 但其

* 国家自然科学基金 (批准号: 61573238, 61433010) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: malian@shu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: chent@suda.edu.cn

尺寸较大, 难以在生长密集的 CNT 阵列中操作; 此外, 他们还提出了一种基于 SEM 图像模糊程度确定样品高度的方法^[16]. 文献^[17–19]在 SEM 里搭建了多自由度纳米操作系统, 并使用 AFM 探针基底上的 CNT 进行了拾取, 采用将 CNT 直接拉伸至断裂的方法, 断裂位置的随机导致了所拾取 CNT 长度的不可控. 使用电子束诱导沉积法将 CNT 固定在 AFM 探针表面能显著加强两者的连接强度并降低接触电阻^[20,21], 但沉积点会影响 CNT 的移动、装配等后续操作^[22]. 清华大学 Jiang 课题组^[23,24]利用 SEM 下亮度差异对 CNT 的导电性进行了判断, 但该方法只能用于同一图像中不同 CNT 的相对比较. 上述方法无法实现 CNT 的可控长度拾取以及 CNT 的导电性测量.

本文即针对上述问题, 提出一种能够拾取指定长度 CNT 并确定其导电性的方法. 在 SEM 真空环境下使用 AFM 探针对 CNT 的空间位姿进行调整, 并控制钨针在 CNT 上目标位置处进行通电切割, 同时对电路中电流电压 ($I-V$) 数据进行测量. 针对拾取过程中 AFM 探针、钨针和 CNT 的接触

模型进行力学建模, 分析拾取长度误差大小和来源, 建立 m-CNT, s-CNT 和 CNT 管束与钨针接触的电路模型, 推导电路中接入不同性质 CNT 后的 $I-V$ 特性方程. 最后进行实验研究, 验证 CNT 可控长度拾取及其导电性分析方法的有效性.

2 微纳操作系统

对 CNT 施加电压会破坏碳原子之间存在的碳-碳键, 造成 CNT 结构发生缺陷^[25], 若此时 CNT 受到拉力则会在缺陷处发生应力集中, 从而导致缺陷扩大直至 CNT 断裂^[26], 利用该原理可以实现对 CNT 的切割. 搭建了基于 SEM (SU3500, Hitachi) 的微纳操作系统, 系统包含一个微纳操作台、两根钨针 (ST-20-0.5, GGB)、一个 AFM 悬臂梁探针 (PNP-TR-Au, Nanoworld), 如图 1 所示. 使用 AFM 探针将 CNT 拉伸至成水平直线形态以便对切割点进行定位, 同时对 CNT 施加预应力, 然后控制两钨针在切割点两侧接触 CNT, 将该段 CNT 接入电路以完成 CNT 切割并进行导电性分析.

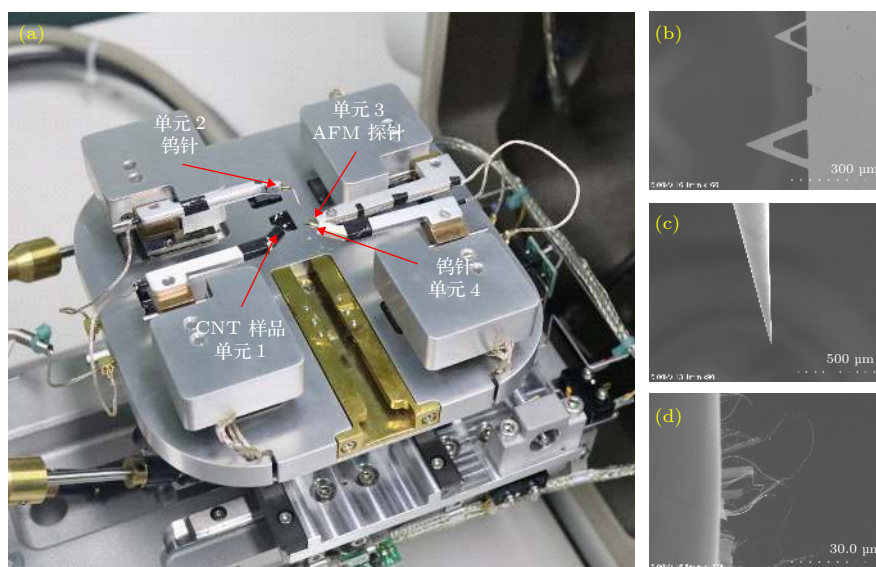


图 1 微纳操作系统 (a) 微纳操作台; (b) AFM 探针; (c) 钨针; (d) CNTs 样品

Fig. 1. Micro-nano manipulation system: (a) Micro-nano manipulation stage; (b) AFM probe; (c) tungsten probe; (d) CNTs sample.

微纳操作台具有四个纳米操作单元, 每个操作单元具有 x, y, z 三个平移自由度, 采用粘滑驱动实现三自由度的粗定位, 采用柔性铰链驱动实现三自由度的精定位, 各操作单元的具体性能参数如表 1 所列. 微纳操作系统安装于 SEM 真空腔内的样品

台上, 信号线缆通过真空法兰与外部的电控箱连接以获取控制信号并反馈电信号, 操作者通过实时观察 SEM 图像获取操作系统状态信息并进行控制.

本文采用的 CNT 样品由化学气相沉积法制成, 长度约为 $50 \mu\text{m}$. 使用导电胶边缘从生长基底

上粘附 CNT, 可以使 CNT 保持悬空状态并与外界电路连通. AFM 探针作为末端执行器负责将悬空的 CNT 拉伸成水平直线形态, 该操作的主要作用力为探针表面区域与 CNT 接触时的范德瓦耳斯力. 使 AFM 探针的针尖方向与 CNT 生长方向相对, 能够降低拾取操作的复杂性, 因此将粘有 CNT 样品的导电胶和 AFM 探针分别放置于空间上相对的单位 1 和单位 3 上. 钨针的针尖直径为 200 nm, 能够对目标点进行精确定位, 且具有良好的导电性, 故使用钨针作为切割和电测量操作的末端执行器. 钨针安装在单元 2 和单元 4 上, 并被弯折至 120° 来保证针尖从两侧接近时与 CNT 的夹角满足操作要求.

表 1 微纳操作单元性能参数

Table 1. Performance parameters of micro-nano operating unit.

性能参数		取值
运动范围/mm		10 × 10 × 5
粗定位	最大运动速度/mm·s ⁻¹	>3
	最小运动步长/nm	<100
运动范围/μm		20
最大运动速度/μm·s ⁻¹		> 45
精定位	开环控制分辨率/nm	0.1
	闭环控制分辨率/nm	1
精度/nm		5

3 力学建模与误差分析

使用电子束诱导沉积法将 CNT 固定在 AFM 探针表面后, 由于沉积点的存在, 被固定的 CNT 将无法被完整取下. 为避免影响拾取后对 CNT 进行的移动、装配等工作, 在操作过程中不采用电子束诱导沉积法等方式对 CNT 与 AFM 探针以及钨针的连接处进行加固, 则接触时的主要作用力为范德瓦耳斯力以及静电力. 静电力主要由样品表面受 SEM 电子束辐照所累计的电荷引起, 接地可以将电荷导出以避免静电力对拾取过程的影响^[27], 在对 CNT 通电切割操作前将导电胶、钨针与 AFM 探针接地, 则操作过程仅考虑范德瓦耳斯力作用.

切割过程中钨针与 CNT 的接触情况以及 CNT 受力分析如图 2 所示. 图中 L_1 表示预期拾取长度, 虚线表示理想状态下被拉伸成水平直线形态

的 CNT, 实线表示实际操作过程中由于受到钨针与 CNT 之间范德瓦耳斯力作用发生弯曲变形的 CNT, 定义 CNT 粘附在导电胶上的部分为根部, AFM 探针接触的部分为末端, α 表示 CNT 根部的变化角度, θ 表示 CNT 末端的变化角度.

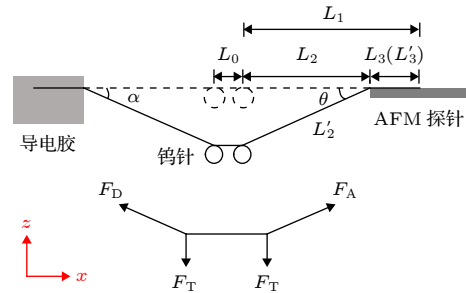


图 2 接触力学分析示意图

Fig. 2. Schematic diagram of mechanics during contact.

与两钨针接触的 CNT 所受作用力分别为: CNT 根部所受拉力 F_D 、AFM 探针与 CNT 之间的范德瓦耳斯力 F_A 以及钨针与 CNT 之间的范德瓦耳斯力 F_T , 则有

$$2F_T = F_A \sin \theta + F_D \sin \alpha, \quad (1)$$

选择两钨针位于 CNT 根部和 AFM 探针中心的位置, 此时 $\alpha = \theta$, $F_A = F_D$, 则有

$$F_T = F_A \sin \theta. \quad (2)$$

两钨针与 CNT 接触点的间距以及 CNT 的受力变形会产生拾取长度误差. 由于两钨针与 CNT 的接触点存在间距 L_0 , 而碳-碳键的断裂可能发生在两钨针与 CNT 接触点间的任意位置, 因此将产生长度误差 ΔL_0 , 其值在 0— L_0 之间. 由于该误差仅由碳-碳键的断裂位置决定, 因此只能通过减小 L_0 的大小以控制其范围. 此外, SEM 图像无法观测深度信息, 当操作者选择 L_1 作为预期拾取长度时, 实际拾取长度为 CNT 弯曲变形后对应的长度 $L'_2 + L'_3$. 对于 L_2 部分, CNT 的形变导致的长度误差 ΔL_2 可表示为

$$\Delta L_2 = L'_2 - L_2 = L_2 (1 - \cos \theta) = \left(\frac{1}{\cos \theta} - 1 \right) L_2. \quad (3)$$

对于 L_3 部分, CNT 受到与钨针之间的范德瓦耳斯力 F_T 变形, 将导致部分 CNT 从 AFM 探针表面脱落, 其接触长度变为 L'_3 , 由于 CNT 总体长度不变, 长度误差 ΔL_3 可由几何关系得: $\Delta L_3 = 2\Delta L_2$, 由于变形导致的拾取长度误差 ΔL_1 可表示为

$$\Delta L_1 = L'_2 + L'_3 - L_1 = \Delta L_2, \quad (4)$$

联立 (2)—(4) 式可得

$$\Delta L_1 = \left[\left(1 - \frac{F_T^2}{F_A^2} \right)^{-1/2} - 1 \right] L_2. \quad (5)$$

由 (5) 式可知长度误差 ΔL_1 随着 F_T/F_A 以及 L_2 值的减小而减小. 在使用钨针对 CNT 进行切割操作时, 为了使接触点获得足够高的定位精度, 均采用直径最小的钨针针尖部位与 CNT 接触, 因此两者之间的范德瓦耳斯力 F_T 是一个定值. 为了减小 ΔL_1 并防止 CNT 从 AFM 探针表面完全脱离, 需要在切割操作前调整两者的接触状态, 减小悬空部分长度 L_2 或增大范德瓦耳斯力 F_A .

多壁 CNT 是由多层六边形碳原子构成的同轴圆管, 各层之间距离为埃米级, 将其端面等效为圆形, 则 CNT 与 AFM 探针的接触可以看作圆柱体-平面类型的接触. 为使 CNT 与探针表面接触强度最大, 采用水平模式接触^[17], 接触模型如图 3 所示.

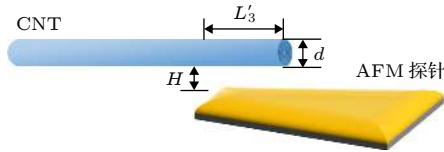


图 3 AFM 探针与 CNT 的水平接触

Fig. 3. Horizontal contact of AFM probe and CNT.

CNT 与 AFM 探针水平模式下接触时的引力势能为

$$W(H) = -\frac{AL'_3\sqrt{d}}{24H^{3/2}}, \quad (6)$$

式中 d 为 CNT 直径; H 为 CNT 与 AFM 探针之间的接触距离; A 为 CNT 与 AFM 探针接触表面在真空环境下的 Hamaker 常数, 其中 $A_{\text{Au-Au}} = 5.47 \times 10^{-19}$ J, $A_{\text{C-C}} = 0.284 \times 10^{-19}$ J, 则 $A = A_{\text{C-Au}} = \sqrt{A_{\text{C-C}}A_{\text{Au-Au}}} = 1.246 \times 10^{-19}$ J.

CNT 与 AFM 探针水平接触模式下的范德瓦耳斯力 F_A 为

$$F_A = -W'(H) = -\frac{AL'_3\sqrt{d}}{16H^{5/2}}, \quad (7)$$

联立 (5) 和 (7) 式可得

$$\Delta L_1 = \left\{ \left[1 - \frac{256H^5 F_T^2}{A^2(L_3 - 2\Delta L_1)^2 d} \right]^{-1/2} - 1 \right\} (L_1 - L_3). \quad (8)$$

目标 CNT 确定后, 直径 d 、范德瓦耳斯力 F_T 以及距离 H 为定值, 由 (7) 式可得, 增加 CNT 与 AFM 探针的水平接触长度能够增大两者之间的范德瓦耳斯力 F_A , 由 (8) 式可得 $\lim_{L_3 \rightarrow L_1} \Delta L_1 = 0$, 即在不改变拾取长度 L_1 的情况下, 增加 L_3 可以减小拾取长度误差.

4 电学分析

使用钨针对 CNT 进行切割操作和导电性测量, 电路如图 4 所示, 两钨针分别接触 CNT 上目标切割点的两侧, 并通过电控箱与外部电源连接对 CNT 施加电压. 在使用气相沉积法制造的 CNTs 阵列中, 存在金属性和半导体性两种性质的 CNT, 而其纳米级直径导致在 SEM 下很难分辨所选择的对象是单根 CNT 还是由多根缠绕贴合形成的 CNT 管束, 因此与钨针接触的 CNT 可能为单根 s-CNT、单根 m-CNT 以及 CNT 管束三种. 下面针对理想状态下接入电路的三种 CNT 情况分别进行了 I - V 特性方程推导.

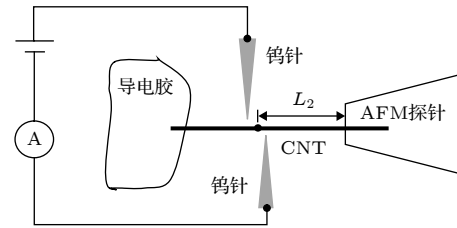


图 4 CNT 切割及导电性测量电路

Fig. 4. Circuit for CNT cutting and conductivity measurement.

当钨针与 s-CNT 接触时, 在 CNT 表层将形成一个电场阻止电子向钨针扩散, 该势能区即肖特基势垒, 其 I - V 特性方程表现出非线性, 可表示为 $I_{\text{ST}} = I_S (e^{eV_D/nKT} - 1)$, 其中, I_{ST} 表示流经肖特基势垒的电流, I_S 表示反向饱和电流, e 表示电子电荷量, V_D 表示偏置电压, n 表示工艺因子, K 为玻尔兹曼常数, T 表示温度. 偏置电压 V_D 为负时, 肖特基势垒可被等效为固定电阻 R_f , 偏置电压 V_D 为正时, 令 $\alpha = e/nKT$, 则正向等效电阻 R_f 为

$$R_f = \frac{1}{dI_{\text{ST}}/dV_D} = \frac{1}{\alpha I_S e^{\alpha V_D}} = \frac{1}{\alpha (I_{\text{ST}} + I_S)}, \quad (9)$$

可知在偏置电压 V_D 为正时, 等效电阻 R_f 随电流的增大而减小, 因此不能采用简单的欧姆定律对电

路进行分析. 对于具有肖特基势垒的电路, 电路中各点电势高低符合基尔霍夫电压定律, 电路中电流大小符合基尔霍夫电流定律, 则单根 s-CNT 电路中伏安特性方程为

$$V = \frac{1}{\alpha} \ln \left(\frac{I_{ST}}{I_S} + 1 \right) + I_{ST} (R_S + R_T). \quad (10)$$

其中 R_S 表示接入电路的 s-CNT 的固有电阻, V 表示电源施加的总电压, 将两根钨针短接时测得电路中电阻为 3Ω , 而 CNT 的电阻通常在兆欧级, 故忽略电路电阻.

钨针与 m-CNT 接触时, 接触区域会形成接触电阻, 其阻值 R_C 由接触材料的性质以及接触区域的形状决定^[28], 可表示为 $R_C = \rho_C / A_C$, 其中 ρ_C 为 m-CNT 和钨针接触时的特殊电阻率, 该量主要由接触区域的局部化学性质以及费米能级决定, A_C 表示接触区域. 对于已经接触的钨针和 CNT, 操作过程中位置固定, 接触区域不再变化, 因此接触电阻是一个固定值, 这意味着 m-CNT 电路的总电阻为定值, 大小为 $2R_C + R_M$, 其中 R_M 表示 m-CNT 的固有电阻, 接入 m-CNT 的电路 $I-V$ 特性方程为

$$V = I_{MT} (2R_C + R_M). \quad (11)$$

当钨针与 CNT 管束接触时, 将管束中每根 CNT 看作一个分支电路, 各电路处于并联状态, 施加在各分支电路上的电压均等于电源电压, 电路的总电流为各分支电路电流之和. 假设电路中接入了 m 根 s-CNT 以及 n 根 m-CNT, 则电路中总电流为

$$I = \sum_{i=0}^m I_{ST-i} + \sum_{j=0}^n I_{MT-j}. \quad (12)$$

对 CNT 管束施加电压时, 管束中每根 CNT 上碳-碳键被破坏的时间和位置都会存在差异, 因此 CNT 管束的断裂将是分阶段的, (12) 式中 m 和 n 的值会在操作的不同阶段发生变化, 无法给出一个固定参数的式子来表征整个操作过程. 但在每个操作阶段内, 电路中接入的 CNT 数目都不发生变化, 这意味着即使在拾取实验的不同阶段 m , n 的值都可能会发生变化, 但是在每个阶段内 m , n 都是恒定的. 因此, 在实验的每一个阶段所测的 CNT 的 $I-V$ 特性都可以采用 (12) 式来表示.

值得注意的是, 在实际环境中金属与半导体接触时, 形成的肖特基势垒的高度不仅取决于两者的功函数之差, 还会受到接触界面状态如杂质、氧化

层等因素的影响. 氧化层等界面绝缘层的存在会降低金属与半导体之间的肖特基势垒高度^[29,30], 这可能导致使用钨针测量 s-CNT 的伏安特性时出现非线性对称的 $I-V$ 曲线, 导致将 CNT 性质错判为金属性. 因此在实验前要除去氧化层和灰尘杂质等影响较大的因素.

5 实验测试及结果分析

采用图 1 所示的微纳操作系统, 将 AFM 探针竖直安装来验证 CNT 与 AFM 探针接触长度 L_3 对 CNT 末端变化角度 θ 和拾取长度误差 ΔL_1 的影响. 将 AFM 探针水平安装并采用双钨针操作对 CNT 的可控长度拾取方法及导电性分析进行验证.

5.1 CNT 与 AFM 探针接触长度与拾取长度误差检测

为了验证 CNT 与 AFM 探针的接触长度和拾取长度误差的关系, 需要对 CNT 的形变量进行检测. 由于 SEM 图形没有深度信息, 无法观察到 CNT 在 z 方向的形变, 因此将 AFM 探针沿竖直方向安装, 控制钨针沿 y 方向接近 CNT, 对接触长度 L_3 以及与钨针接触前后 CNT 的形变进行测量.

使用 AFM 探针上表面将 CNT 沿 x 方向拉伸成直线形态后, 继续运动至 CNT 与 AFM 探针表面发生相对滑动, 此时施加在 CNT 末端的拉力与两者间范德瓦耳斯力 F_A 相等. 控制钨针沿 y 向运动至 CNT 发生形变并与钨针接触. 固定预期拾取长度 L_1 并改变 CNT 与 AFM 探针接触长度 L_3 , 通过测量 CNT 的末端变化角度 θ 、预期长度 L_2 及实际长度 L_2' 对误差进行分析. 此外, 由于拾取操作过程中两钨针间距较小, 且对 CNT 的作用力方向相同, 在力学分析中可将两钨针的作用力合并计算, 这与采用单钨针操作时力学表现相同, 故在此实验中采用单钨针进行操作. 实验结果如图 5 所示.

在图 5 所示实验中, 分别对三组 CNT 与 AFM 探针的接触长度 L_3 和 CNT 形变数据进行了测量, 预期拾取长度 L_1 均为 $15 \mu\text{m}$. 图 5(a)–(c) 分别表示在接触长度 L_3 为 $4.10, 6.41, 8.24 \mu\text{m}$ 时 CNT 与钨针接触前的状态, 图 5(d)–(f) 分别对应 CNT 与钨针接触后的变形情况. 采用 SEM 软件测得, 图 5(a) 和图 5(d) 中 CNT 与钨针接触前后的变化角度 θ 为 2.5° , CNT 悬空部分长

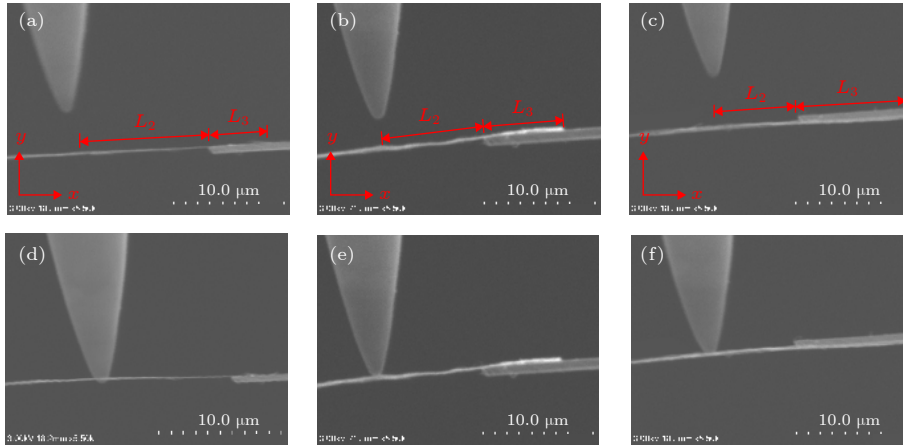


图 5 L_1 为 $15\ \mu\text{m}$ 时不同 L_3 长度 CNT 的弯曲变形 (a), (d) $L_3 = 4.10\ \mu\text{m}$; (b), (e) $L_3 = 6.41\ \mu\text{m}$; (c), (f) $L_3 = 8.24\ \mu\text{m}$

Fig. 5. Bending deformation of CNT with same L_1 ($15\ \mu\text{m}$) and different L_3 : (a), (d) $L_3 = 4.10\ \mu\text{m}$; (b), (e) $L_3 = 6.41\ \mu\text{m}$; (c), (f) $L_3 = 8.24\ \mu\text{m}$.

度 L_2 为 $10.9\ \mu\text{m}$, CNT 形变引起的拾取长度误差为 $0.0104\ \mu\text{m}$; 图 5(b) 和图 5(e) 中, 接触前后变化角度 θ 为 1.1° , L_2 为 $8.59\ \mu\text{m}$, 拾取长度误差为 $0.0016\ \mu\text{m}$; 图 5(c) 和图 5(f) 中, 接触前后变化角度 θ 为 0.8° , L_2 为 $6.76\ \mu\text{m}$, 拾取长度误差为 $0.0007\ \mu\text{m}$. 由实验数据可知在预期拾取长度 L_1 不变时, 增加 CNT 与 AFM 探针的接触长度 L_3 可以减少拾取长度误差, 这验证了 (8) 式的正确性.

5.2 CNT 拾取实验

实验前, 为了避免钨针表面的氧化层等对实验结果造成影响, 采用氢氟酸除去钨针表面的氧化钨, 并使用异丙醇和超声波清洗仪对钨针进行清洗以除去灰尘等杂质.

实验过程中, 首先控制 AFM 探针将目标 CNT 拉伸成水平直线状态, 确定拾取长度后使用钨针在目标 CNT 指定位置处进行通电切割并获取 $I-V$ 数据. CNT 样品及各探针的位置分布如图 6 所示.

AFM 探针拉伸 CNT 的操作流程如图 7 所示, 首先使 AFM 探针运动至 CNT 下方, 控制两者相交部分长度, 并使 AFM 探针沿 z 方向垂直向上运动, 当两者距离足够小时, CNT 末端受到与 AFM 探针之间范德瓦耳斯力的影响, 将被吸附至探针表面. 在拉伸过程中采用图 7(c) 中的箭头所示的路径, 先沿 z 向再沿 x 方向以小步距多次重复移动 AFM 探针, 可以将 CNT 吸附在 AFM 探针表面部分与悬空部分均拉伸至直线状态, 使两部分的

长度均可通过测量得出.

选择图 8(a) 所示的 CNT 作为操作对象, 控制 AFM 探针运动至 CNT 末端下方. 使 AFM 探针以 $1\ \mu\text{m}$ 的步距沿 z 方向向上运动, 并在观察到图 8(a) 和图 8(b) 所示 CNT 末端的形态变化时停止, 此时 CNT 已经与探针发生接触. 对两者的接

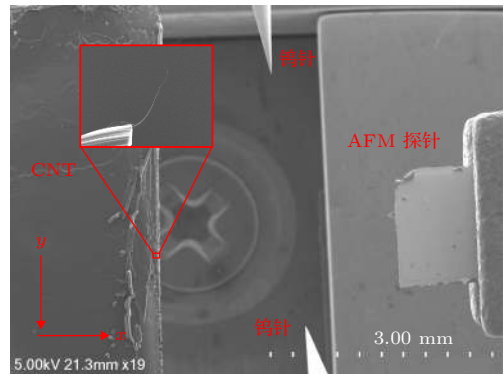


图 6 CNTs 及探针位置分布

Fig. 6. Position of CNTs and probes.

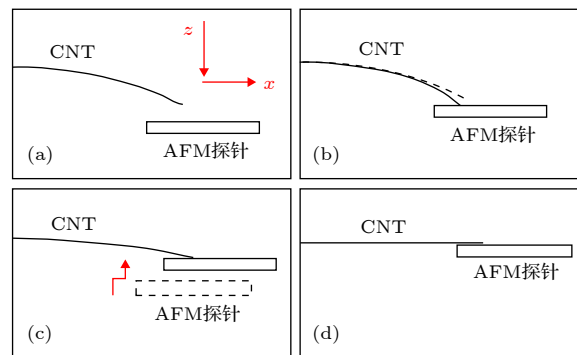


图 7 AFM 探针拉伸 CNT 操作示意图

Fig. 7. Stretching of CNT with AFM probe.

触姿态进行判断, 将 AFM 探针沿 y 方向移动 $3\ \mu\text{m}$, 观察到图 8(b) 和图 8(c) 中只有 CNT 末端跟随 AFM 探针移动, 表明两者接触状态如图 7(b) 所示, 按照图 7(c) 中的轨迹移动 AFM 探针至 CNT 被吸附的部分呈直线状. 将视野移动至 CNT 根部, 调整 SEM 焦距使清晰度达到最高, 而后保持观测焦距恒定, 微调 AFM 探针高度, 当探针上表面移动至焦平面时清晰度最高, 此时 AFM 探针与 CNT 根部处于同一水平高度, 拉伸 CNT 悬空部分至直线状, 如图 8(d) 所示, CNT 位姿调整完成. 在 CNT 拉伸至水平直线状态后, 可以使用 SEM 软件直接测量 CNT 与 AFM 探针接触部分的长度, 并通过调整 CNT 悬空部分的长度控制最终拾取长度.

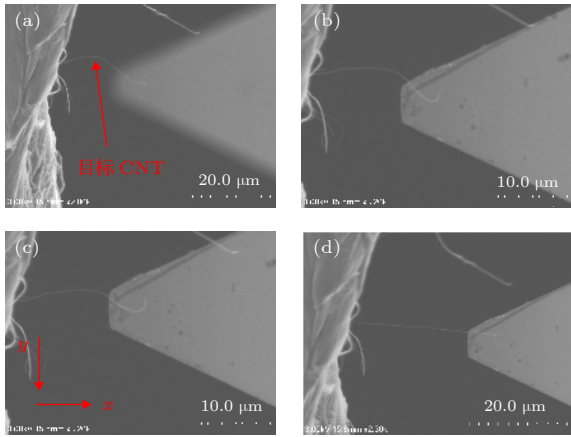


图 8 接触检测与位姿判断
Fig. 8. Contact detection and position judgment.

CNT 通电切割实验如图 9 所示, 确定切割点位置后, 将两钨针针尖分别移动至切割点两侧, 并依次与 CNT 接触, 如图 9(a) 所示. 控制两根钨针使用直径最小的针尖处在不互相接触的情况下, 尽可能接近 CNT 上切割点以减少拾取长度误差, 本次实验调整两钨针触点间距为 $1\ \mu\text{m}$. 钨针与 CNT 接触后, 在钨针上施加一个稳定增加的直流电压并记录电路中的电流变化. SEM 的电子束会对电路中的电流造成影响^[31], 因此在测试过程中, 关闭了 SEM 的成像功能, 对 CNT 的状态通过电流值来判断, 当电路中的电流大小变为 0 时表明 CNT 已经被切断, 如图 9(b) 所示. 本次实验选取 L_2 长度为 $14\ \mu\text{m}$, 所拾取 CNT 悬空部分长度为 $14.6\ \mu\text{m}$, 拾取长度误差为 $0.6\ \mu\text{m}$.

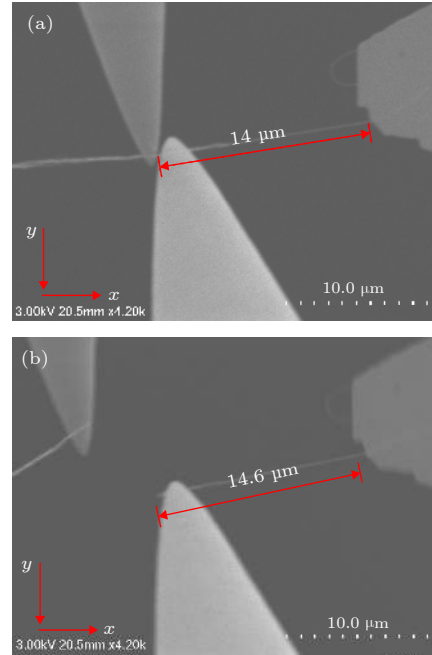


图 9 CNT 切割过程 (a) 钨针与 CNT 接触; (b) CNT 断裂
Fig. 9. Cutting process: (a) Contact of probes and CNT; (b) CNT's breakdown.

5.3 实验结果分析

通过对 CNT 拾取操作过程分析, 实验主要包括两种误差. 一是位姿引起的长度误差, CNT 在空间中的位姿并非水平, 而是存在一定倾角. 该倾角来源于操作者使用焦平面距离判断法调整 AFM 探针高度时对清晰度的主观判断偏差, 这导致 CNT 的末端及根部未被调整至同一水平面上. 二是两钨针与 CNT 接触点之间的距离导致的长度误差, 为保证两钨针之间不发生触碰导致电路短路, 两钨针之间保持一定的距离 L_0 , 而断裂会发生在该段的任意位置, 从而导致拾取长度误差 ΔL_0 . 在重复试验中将切割点定位在两钨针与 CNT 接触点的中部, 所测拾取长度误差均小于 $L_0/2$, 表明该方法可将拾取长度误差 ΔL_0 减小 50%, 但这对操作者的操作水平要求较高, 且耗时较长. 此外, 减小钨针的直径可以在两钨针不接触的情况下缩小两者间的距离, 这也能够对 ΔL_1 起到控制效果.

图 10 给出了操作目标为单根 CNT 时的 $I-V$ 曲线. 采用 (10) 式对图 10 中 $I-V$ 数据进行拟合, 拟合优度 R^2 为 0.99978, 残差平方和为 0.03726. 采用 (11) 式对图 10 实验数据进行拟合, 拟合优度 R^2 为 0.98974, 残差平方和为 6.73692. 从拟合效果可以看出 (10) 式优于 (11) 式, 说明目标 CNT 的

性质是 (10) 式所代表的半导体性, 拟合结果为 $V = \frac{1}{0.6605} \ln\left(\frac{I}{14.87823} + 1\right) + 0.03509I$, 这表示 α 大小为 0.6605, 肖特基势垒的反向饱和电流 I_S 为 14.87823 μA , 电路中 CNT 固有电阻 R_S 及肖特基势垒的反向等效电阻 R_r 之和为 0.03509 $\text{M}\Omega$.

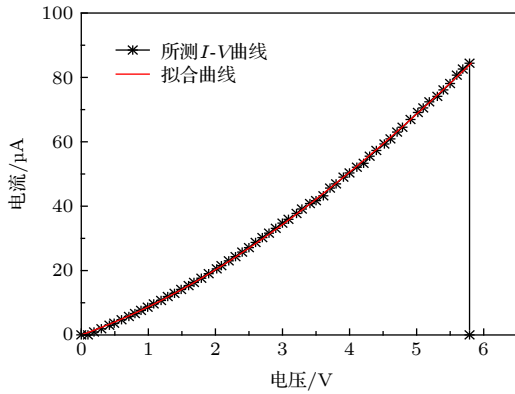


图 10 CNT 的 $I-V$ 数据及拟合曲线
Fig. 10. $I-V$ data of CNT and fitting curve.

图 11 给出了拾取目标为 CNT 管束时的 $I-V$ 曲线, 可以看出测量的 $I-V$ 曲线明显分为了 5 段, 电路中的电流呈阶段性减小, 表明目标 CNT 出现了五次断裂现象, 假设不存在性质完全相同的 CNT, 这意味着操作目标是由五根 CNT 组成的 CNT 管束, 且各 CNT 之间存在并联关系.

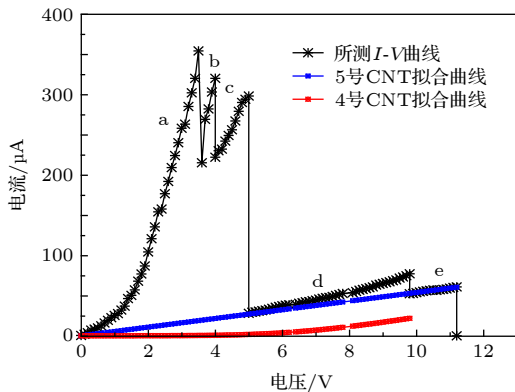


图 11 CNT 管束的 $I-V$ 数据及拟合曲线
Fig. 11. $I-V$ data of CNT bundle and fitting curves.

将图 11 中 $I-V$ 曲线标记为 a, b, c, d, e 五段, 并按照断裂先后顺序对 CNT 从 1—5 编号, 则 a 段曲线代表 CNT 管束未发生断裂时的 $I-V$ 特性, b 段曲线代表 1 号 CNT 断裂后管束的 $I-V$ 特性, c 段曲线代表 1 号和 2 号 CNT 断裂后的管束 $I-V$ 特性, d 段曲线代表 4 号和 5 号 CNT 总的 $I-V$ 特

性, e 段曲线代表 5 号 CNT 的 $I-V$ 特性.

从图 11 可以看出 a 段曲线具有明显的非线性特征, 表明 CNT 管束中存在 s-CNT, 并在与钨针的接触区域形成了肖特基势垒. e 段曲线则显示了明显的线性特征. 对 5 号 CNT 的 $I-V$ 曲线进行拟合, (10) 式的拟合优度 R^2 为 0.963, (11) 式的拟合优度 R^2 为 0.99993, 则 5 号 CNT 的性质为金属性, 其拟合结果为 $V = 0.185805I$, 表明电路中电阻为 0.185805 $\text{M}\Omega$.

由 (12) 式从图 11 的 $I-V$ 数据中去除 5 号 CNT 对电路中总电流的贡献, 可以求出 4 号 CNT 的 $I-V$ 特性数据, 对其进行拟合, (10) 式的拟合优度 R^2 为 0.978, 优于 (11) 式的拟合优度 0.856, 这表明 4 号 CNT 是半导体性, 其特性式为 $V = \frac{1}{1.02543} \times \ln\left(\frac{I}{0.01216} + 1\right) + 0.1147I$.

上述实验结果验证了本文所推导的操作目标为单根 s-CNT、单根 m-CNT 以及 CNT 管束三种情况下电路 $I-V$ 特性方程的正确性, 表明推导结果能够用于 CNT 的导电性分析.

6 结 论

本文采用 AFM 探针和双钨针对 CNT 进行可控长度拾取以及导电性分析. 建立了拾取过程中 CNT 与 AFM 探针及钨针接触的力学模型, 并依据模型进行了拾取长度误差分析. 理论分析表明, 所拾取 CNT 的长度误差与 CNT 的空间位姿变化以及两钨针与 CNT 触点间距大小有关, 增加 AFM 探针与 CNT 的接触长度可以增加两者间范德瓦耳斯力, 减小由 CNT 形变导致的拾取长度误差. 分别建立了钨针与单根 s-CNT、单根 m-CNT 和 CNT 管束接触时的切割电路模型并推导了 $I-V$ 特性式, 推导结果表明, 目标为单根 s-CNT 时电路 $I-V$ 特性方程为非线性, 目标为单根 m-CNT 时电路 $I-V$ 特性方程为线性, 目标为 CNT 管束时电路的 $I-V$ 特性方程将呈阶段性变化. 实验证明, 增加 CNT 与 AFM 探针的水平接触长度可以有效控制由 CNT 形变造成的拾取长度误差. 切割过程所测得切割电路 $I-V$ 数据与所推导的三种接触情况下电路 $I-V$ 特性方程相符, 通过曲线拟合能够判断 CNT 是金属性还是半导体性. 采用本文所提出的方法可以有效控制拾取的 CNT 长度并分析其导电性.

参考文献

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Brady G J, Way A J, Safran N S, Evensen H T, Gopalan P, Arnold M S 2016 *Sci. Adv.* **2** e1601240
- [3] Chen B Y, Zhang P P, Ding L, Han J, Qiu S, Li Q W, Zhang Z Y, Peng L M 2016 *Nano Lett.* **16** 5120
- [4] Franklin A D, Luisier M, Han S J, Tulevski G, Breslin C M, Gignac L, Lundstrom M S, Haensch W 2012 *Nano Lett.* **12** 758
- [5] Lee C S, Pop E, Franklin A D, Haensch W, Wong H S P 2015 *IEEE Trans. Electron Dev.* **62** 3061
- [6] Lundstrom M S, Antoniadis D A 2014 *IEEE Trans. Electron Dev.* **61** 225
- [7] Liu X H, Zhao H L, Li T Y, Zhang R, Li S J, Ge C H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 147308 (in Chinese) [刘兴辉, 赵宏亮, 李天宇, 张仁, 李松杰, 葛春华 2013 物理学报 **62** 147308]
- [8] Liu H, Yin H J, Xia S N 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8489 (in Chinese) [刘红, 印海建, 夏树宁 2009 物理学报 **58** 8489]
- [9] Qiu C G, Zhang Z Y, Xiao M M, Yang Y J, Zhong D L, Peng L M 2017 *Science* **355** 271
- [10] Zhang S C, Kang L X, Wang X, Tong L M, Yang L W, Wang Z Q, Qi K, Deng S B, Li Q W, Bai X D, Ding F, Zhang J 2017 *Nature* **543** 234
- [11] Collins P G, Arnold M S, Avouris P 2001 *Science* **292** 706
- [12] Tulevski G S, Franklin A D, Afzali A 2013 *ACS Nano* **7** 2971
- [13] Fukuda T, Arai F, Dong L X 2003 *Proc. IEEE* **91** 1803
- [14] Wei X L, Chen Q, Liu Y, Peng L M 2007 *Nanotechnology* **18** 185503
- [15] Eichhorn V, Fatikow S, Wortmann T, Stolle C, Edeler C, Jasper D, Sardan O, Bøggild P, Boetsch G, Canales C, Clavel R 2009 *IEEE International Conference on Robotics and Automation Kobe, Japan, May 12–17, 2009* p1826
- [16] Eichhorn V, Fatikow S, Wich T, Dahmen C, Sievers T, Andersen K N, Carlson K, Bøggild P 2008 *J. Micro-Nano Mechatron.* **4** 27
- [17] Yang Z, Chen T, Wang Y Q, Sun L N, Fukuda T 2016 *Micro Nano Lett.* **11** 645
- [18] Ding H Y, Shi C Y, Ma L, Yang Z, Wang M Y, Wang Y Q, Chen T, Sun L N, Fukuda T 2018 *Sensors* **18** 1137
- [19] Shi Q, Yang Z, Guo Y N, Wang H P, Sun L N, Huang Q, Fukuda T 2017 *IEEE-ASME Trans. Mechatron.* **22** 845
- [20] An L, Friedrich C R 2012 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **272** 169
- [21] Yu N, Nakajima M, Shi Q, Yang Z, Wang H P, Sun L N, Huang Q, Fukuda T 2017 *Scanning* **2017** 5910734
- [22] Yu N, Shi Q, Nakajima M, Wang H P, Yang Z, Sun L N, Huang Q, Fukuda T 2017 *J. Micromech. Microeng.* **27** 105007
- [23] Li J, He Y J, Han Y M, Liu K, Wang J P, Li Q Q, Fan S S, Jiang K L 2012 *Nano Lett.* **12** 4095
- [24] Li D Q, Wei Y, Zhang J, Wang J T, Lin Y H, Liu P, Fan S S, Jiang K L 2017 *Nano Res.* **10** 1896
- [25] Venema L C, Wildöer J W G, Temminck H L J T, Dekker C 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 2629
- [26] Yang L, Greenfeld I, Wagner H D 2016 *Sci. Adv.* **2** e1500969
- [27] Yang Q, Ma L, Yang B, Ding H Y, Chen T, Yang Z, Sun L N, Fukuda T 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 136801 (in Chinese) [杨权, 马立, 杨斌, 丁汇洋, 陈涛, 杨湛, 孙立宁, 福田敏男 2018 物理学报 **67** 136801]
- [28] Lan C, Strungsitthisunti P, Amama P B, Fisher T, Xu X 2008 *Nanotechnology* **19** 125703
- [29] Zhang Z Y, Jin C H, Liang X L, Chen Q, Peng L M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 073102
- [30] Zhang Z Y, Yao K, Liu Y, Jin C H, Liang X L, Chen Q, Peng L M 2007 *Adv. Funct. Mater.* **17** 2478
- [31] Yu N, Nakajima M, Shi Q, Takeuchi M, Yang Z, Huang Q, Fukuda T 2015 *IEEE/SICE International Symposium on System Integration (SII) Nagoya, Japan, December 11–13, 2015* p956

Length-controllable picking method and conductivity analysis of carbon nanotubes*

Wang Ya-Zhou¹⁾ Ma Li^{1)†} Yang Quan¹⁾ Geng Song-Chao¹⁾
Lin Yi-Ni¹⁾ Chen Tao^{2)‡} Sun Li-Ning²⁾

1) (*School of Mechatronic Engineering and Automation, Shanghai University, Shanghai 200072, China*)

2) (*Robotics and Microsystems Center, Soochow University, Suzhou 215021, China*)

(Received 26 August 2019; revised manuscript received 3 December 2019)

Abstract

In this paper, a length-controllable picking-up method of carbon nanotubes (CNTs) is proposed and the electrical performance data utilized for the conductivity analysis of CNT are also obtained. The micro-nano-operation system inside scanning electron microscope (SEM) is composed of 4 manipulation units each with 3 degrees of freedom, which is driven by piezoelectric ceramics and flexure hinges. In this micro manipulation system, an atomic force microscope (AFM) probe is used as the end effector to adjust the spatial pose of the CNT based on van der Waals force and two tungsten needles are used to cut the CNT from the target length and to measure the I - V characteristic data simultaneously. At first, the AFM probe is moved in the z direction to approach to the CNT until the end of the CNT is adsorbed onto the surface of the AFM probe. And then the AFM probe moves alternately in the x and z direction in order to stretch the CNT into a horizontal straight line, only in this way can the length of the CNT be measured accurately and can the cutting position be determined. Two tungsten needles cleaned by using hydrofluoric acid to remove the oxide layer are controlled to contact both sides of the cutting position on CNT and connected to the TECK 2280S power supply through the electric cabinet to apply a gradually increasing DC voltage, and the current in the circuit is measured and recorded by the TECK DMM7510 until the current abruptly changes to zero which indicates that the CNT between the tungsten needles has been cut off. The stress of the CNT in contact with the tungsten needles and the AFM probe are analyzed. The modeling of van der Waals force between AFM probe and CNT which can influence the pick-up length error caused by the deformation of CNT under the force of tungsten needles is completed. It is found that the contact length of them and the pick-up length error decrease while the van der Waals force between the AFM probe and CNT increases. The circuit models for contact between the tungsten needles and three operating objects, such as semiconducting CNT, metallic CNT and CNT bundle, are also established. In addition, the I - V characteristic equations of circuit model which can be used to fit the I - V data are derived separately. The CNT pick-up experiment is carried out and the results demonstrate that the proposed picking method can control the length of CNT effectively, but the conductivity of CNT can also be judged by fitting the I - V obtained experiment data through the derived I - V characteristic equations.

Keywords: carbon nanotubes, pose adjustment, length control, conductivity analysis

PACS: 88.30.rh, 68.37.Hk, 02.60.Ed

DOI: 10.7498/aps.69.20191298

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61573238, 61433010).

† Corresponding author. E-mail: malian@shu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: chent@suda.edu.cn