

A Study on the Assembly Method of Single Carbon Nanotube Based on Nanomanipulation Robot

Lianqing Liu^{1,2} Ning Xi¹ Peng Yu¹ Xiaojun Tian¹ Zaili Dong¹ Yuechao Wang¹

¹⁾Robotics Laboratory, Shenyang Institute of Automation, Chinese Academy of Science, Shenyang 110016

(Email: lqliu@sia.cn)

²⁾Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039

Abstract—Carbon nanotubes (CNTs) offer great potential for the fabrication of nanosystems or nanodevice due to the unique electronic transport properties of the material. However, the most challenging thing to the realization of practical CNT devices could be the formation of reliable and reproducible CNT to metallic contacts. In this work, by using an atomic force microscope (AFM) based nanomanipulate robot, a reliable method is developed to manipulate CNT and make connections between single CNT and electrodes. It is a valuable way for furthering the study of CNT properties and the development of CNT-based nanosystems.

Keywords—Carbon Nanotube, Nanomanipulate Robot, AFM

基于纳米操作机器人的单根 CNT 装配方法研究

刘连庆^{1,2} 席宁¹ 于鹏¹ 田孝军¹ 董再励¹ 王越超¹

¹⁾中国科学院机器人学重点实验室 沈阳 110016

²⁾中国科学院研究生院 北京 100039

摘要 由于碳纳米管独特的电特性,而使它成为了制造纳米电子器件的绝佳材料。目前最大的挑战可能是如何建立单根碳纳米管与金属电极的可靠电连接。这篇文章中,我们在基于原子力显微镜的纳米操作机器人的基础上,发展了一种对单根 CNT 进行操作并与微电极建立可靠电连接的方法,这种装配方法对于深入研究 CNT 的性质以及装配基于 CNT 的纳米器件都有一定的意义。

关键词 碳纳米管, 纳米操作机器人, 原子力显微镜

1、引言:

1991年日本NEC公司的Iijima使用电弧法意外地发现了碳纳米管(Carbon Nanotube,简称CNT),碳纳米管径向尺寸为纳米量级,轴向尺寸为微米量级,属于碳同素异构体家族中的一个新的成员,碳纳米管是一线量子材料,碳纳米管具有独特的电子结构、物理化学性质以及很多优异而独特的光学、电学和机械性质,因此成为国际上众多科学家关注和研究的前沿课题。

从研究结果来看,CNT具有许多优于传统的工程材料的性质(它可以是导体或半导体,能够承受很高的电流密度,有很好的机械强度和很高的热传导率),因此,CNT是目前微电子器件中硅基材料的绝佳替代品,而且它能大大提高器件的各种物理化学性质。

在过去几年里,人们证明了能够用CNT构造纳米元件,有关基于CNT的纳米传感器、电路器件的设计和应用也越来越多,斯坦福大学的戴宏杰用单根碳纳米管作为气体检测器[1],康乃尔大学的碳纳米管可调电子振荡器[2],荷兰代夫特大学的Dekker研究组更是制备出了纳米碳管室温单电子器件[3]和基于纳米碳管场效应晶体管的逻辑单元器件和震荡器[4],但是将CNT装配到微电极之间并且建立可靠的电连接仍然是一个挑战性难题,现有的将CNT装配到电极间的方式主要有:1、通过CNT的自生长让CNT搭接在电极的两侧上[5,6];2、采用双向电泳的方式让CNT沉积在电极中间[7,8];3、通过模板印刷[9,10]或者Ebeam沉积的方式在单根CNT的两端镀上电极;4、采用化学自组装方式建立单根CNT和微电极的电连接[11],但是这些方法的重复性比较差,并且当中包含了很多的不确定因素。

国家自然科学基金资助项目(资助号:60575060)

采用 CNT 自生长的方式，如果不能进行单颗催化剂的精确定位放置，那么就很难在指定点生长出单根的 CNT，也难于在指定点建立 CNT 与电极的可靠电，并且 CNT 生长的过程是随机的，这个过程是无法重复无法控制的；采用双向电泳或自组装的方式建立电连接，沉积在电极中间的是一束 CNT，而不是单根的 CNT 跨接在电极的两侧，并且沉积 CNT 的多少受到溶液浓度的影响，这是该方法一个最主要的不确定因素；另外一种方法是将超生分散后的 CNT 溶液滴在基底上，待溶液挥发后 CNT 就沉积在样品表面上，然后使用 SEM 观测/刻蚀找出合适的 CNT，再利用 Ebeam 方式将其固连，由于 CNT 在表面的沉积是一个随机的过程，一旦 CNT 粘附在样品表面其沉积位置很难确定，因而这种方法效率低，并且费用大。因而急需一种可靠可控的装配方法来实现 CNT 的装配。基于原子力显微镜 (Atomic Force Microscope, 简称 AFM) 的纳米操作机器人可以实现这个目标，纳米操作机器人可以在纳米尺度下操作并实现对物体的精确定位，未来可以将自动化的软件与纳米操作机器人相结合，实现自动化的纳米装配。这篇文章中，我们首先给出电极的制造过程，其次介绍纳米操作机器人的工作原理，最后给出了单根 CNT 装配到电极上的实验过程和实验结果，实验结果验证了该方法的有效性和效率。

2、微电极的加工制造：

微电极的制作工艺如图 1 所示，首先是以 Si 为基底，并将其暴露在空气中，使其表面生成一层二氧化硅（图 1a），然后喷吐一层很薄的光阻剂（图 1b），然后利用掩膜的方式将需要制作微电极部位的光阻剂腐蚀掉，露出 SiO₂ 基底（图 1c），然后镀上一层 Cr/Au 的合金（图 1d），镀 Cr 的目的是因为 Cr 容易和 SiO₂ 粘和，而 Au 不容易和 SiO₂ 粘和，Cr 作为中间金属，让 Au 电极牢牢的粘在基底上，最后，除去无用的区域，得到微电极（图 1e）。用硅作基底是为了测试 CNT 的 FET (field effect transistor) 效应，当 CNT 被操作到微电极上后，让基底作为 FET 的第三极，表面的 SiO₂ 是为了当基底作为第三极时，与其它两个极绝缘。

在 AFM 下扫描得到电极的图像如图 2 所示，电极的宽度 $l=3\mu\text{m}$ ，其中图 2a 表示的是中间没有间隙 (Gap) 的电极，图 2b 表示的是中间有间隙 ($w=1\mu\text{m}$)，我们制作无间隙 ($w=0$) 电极的目的是想利用纳米操作机器人将其划开，这样可以形成间隙为几十~几百纳米宽的电极，具体方法是为 AFM 换上高强度的探

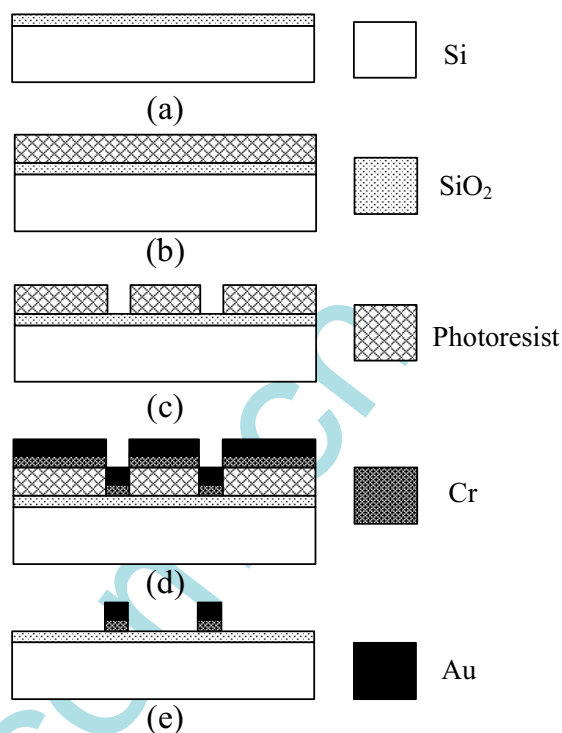


图 1: (a) 在硅的表面氧化一层二氧化硅; (b) 喷上光阻剂; (c) 光阻剂成型; (d) 镀上一层 Cr/Au 层; (e) 驳去光阻剂

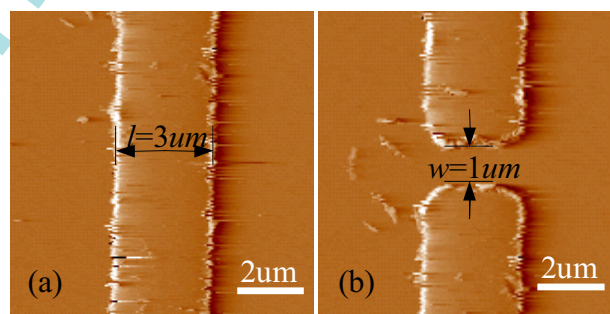


图 2: 电极的 AFM 扫描图像: (a) 没有间隙的电极; (b) 间隙 $w=1\mu\text{m}$ 的电极

针，然后用 AFM 对电极进行刻划，这样就形成了宽度为几十~几百纳米的间隙，而这种间隙的电极依靠 MEMS 工艺常常是无法加工的。要想实现这个目的，要求探针有一定的强度并且还要求电极的厚度不能过大，只有满足这两个条件探针才可以把金属电极划开。但是受加工工艺的影响，目前我们所能得到的电极厚度最薄为 100nm，在实验中，我们用氮化硅探针对其进行刻画，但是受探针悬臂量力常数以及电极厚度的限制，没有成功的将其划开。但是如果电极的厚度减小，或者是采用更高强度的金刚石探针，可以很容易将其划开，哈尔滨工业大学董申研究组对基于金

金刚石探针的切削作了一些探索性研究，他们采用金刚石探针成功的在很坚硬的样品表面进行了刻蚀[12]。

3、纳米操作机器人

AFM 是纳米尺度下研究样品表面微形貌的一种有力工具，它不仅扫描出基底表面的微形貌，而且可以对基底进行纳米操作（推、拉、切割、刻画等）来改变基底表面的形貌[13~15]。然而，基于 AFM 操作存在一个问题，即其操作过程中缺乏实时的视觉和触觉反馈，操作者完全实在一种盲目的状态下进行操作。在每执行一步操作前都需要根据 AFM 扫描的样品表面形貌图像进行离线规划，然后通过编程将操作指令发送给 AFM 以执行规划好的操作。在 AFM 执行操作过程中，操作者看不见纳米环境在操作下的变化过程，只有 AFM 执行完操作后重新扫描成像，操作者才能看到操作的结果。显然这种操作一步一验证的操作方式是十分耗时的，使得整个操作过程不能连续完成，制约了 AFM 操作的进一步发展。近来一些研究人员试着将 AFM 与触觉装置及虚拟现实技术结合起来以改善纳米操作的性能[16,17,18]，尽管这些虚拟现实技术构造的环境能够显示静态的纳米环境及 AFM 探针的运动，但是却不能实时动态显示纳米环境在 AFM 操作下的变化，因而操作者在纳米操作过程中仍不能实时观察到纳米环境的变化。

为提高纳米尺度下的操作效率，中国科学院机器人学重点实验室将传统机器人学的控制理论和方法推广到纳米环境中来，搭建了具有机器人监控策略的纳米操作机器人[19]，该机器人利用增强现实技术为操作者提供实时的视觉和触觉反馈，大大提高了纳米操作的效率。纳米操作机器人操作原理如图 3 所示，它由 SPM 本体(扫描探针显微镜：Scanning Probe

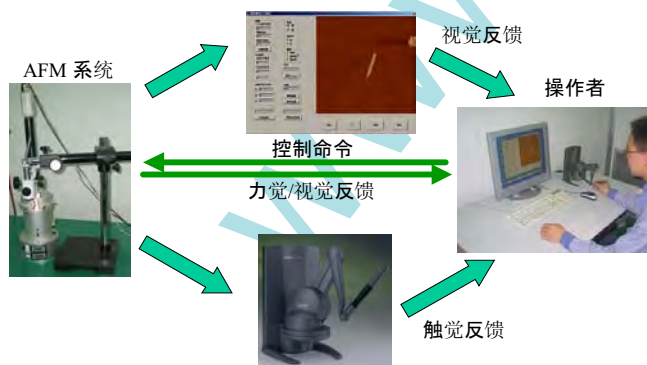


图 3: 纳米操作机器人: 采用增强现实技术的超媒体人机交互接口为操作者提供实时的视觉触觉反馈。

Microscope, 中国科学院本原纳米仪公司生产 CSPM3000 型, 具有 AFM 功能), 信息处理单元和具有超媒体接口的人机交互界面组成, 其中 SPM 本体作为执行机构和信息采集系统; 信息处理单元作为机器人系统的监控/信息转换/扫描成像管理系统; 超媒体交互界面为操作者提供了包括 Haptic 操纵杆的力/视觉/运动反馈控制的监控界面。Haptic 装置采用 PhantomTM 3D Desktop (Sensable Co., USA) 操作杆, 它具有 6 个自由度, 在 3 个自由度方向上具有力反馈功能, 它可以用于位置信号的输入和力反馈的输出。在具有超媒体接口的人机交互界面的帮助下, 操作者在操作的过程中不但可以实时感受到探针与被操作物体间的相互作用力, 还可以在基于力与运动学模型的视觉界面中观察到纳米操作场景的实时变化, 并可以在线控制探针的三维运动, 这种交互式的操作方式使基于 AFM 纳米操作的效率和成功率都大大提高。

4、单根 CNT 的电连接实验

正如引言所述那样, 很难发现一种可靠的方法将单根 CNT 与电极相连接, 利用基于 AFM 的纳米操作机器人, 可以操作并精确控制 CNT 移动到指定位置, 纳米操作机器人不但可以对单根的 CNT 进行操作, 对其它的纳米管/线(如 DNA 分子束, 纳米棒等)同样适用。

实验中我们将直径约为 200nm 的 CNT (中国科学院金属研究所制造) 放入乙醇溶液中, 然后进行超声分散大约 40 分钟, 用移液枪将溶液滴定到微电极上, 同时通上 5kHz, 幅值为 6V 的交流电, 直到溶液挥发完全, 这样作的目的是依靠双向电泳作用力把 CNT 吸附到微电极的附近, 图 4a 显示一根 CNT 沉积在了微电极附近, 图中 1 和 2 两个区域表示的是微电极; 然后利用纳米操作机器人操作单根 CNT 与微电极建立可靠的电连接, 图 4b, c, d 显示了我们利用纳米操作机器人将 CNT 推到微电极上的过程, 最后, 如图 4d 所示, CNT 的两端紧紧的靠在了微电极的两侧, 形成了良好的接触。CNT 没有被操作到电极的表面上, 是因为电极的厚度大于 CNT 的半径造成的, 微电极厚度为 100nm, 而被操作的 CNT 的直径小于 200nm, 并且微电极的边缘与基底相垂直没有坡度, 通过简单的运动学分析可知: 在 CNT 的半径小于微电极厚度的情况下, 很难把 CNT 推到微电极上去, 国外的一些 MEMS 制造厂商, 可以把电极的厚度做到 20nm, 这显然有利于将 CNT 操作倒其表面上去。

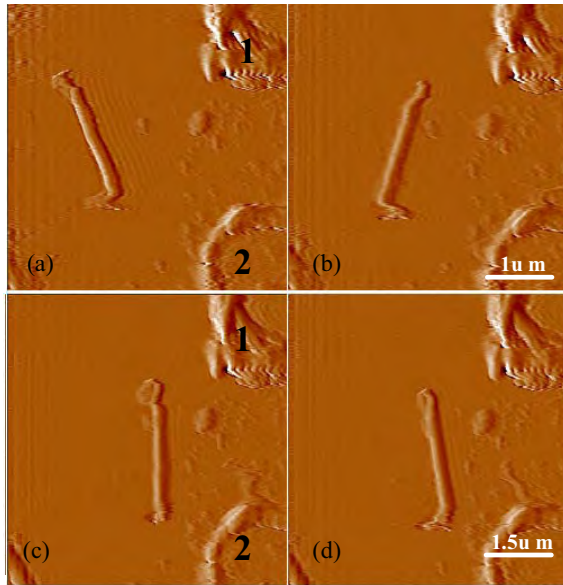


图 4: 利用纳米操作机器人将 CNT 装配到微电极上的过程 (a) 利用双向电泳方式将单根 CNT 沉积在电极附近; (b) 将 CNT 的一端向电极方向推动; (c) 将 CNT 的一端搭接在微电极上; (d) 将 CNT 的另外一端搭接在微电极的另外一侧

为了验证该方法的有效性, 图 5 显示了一些其它的单根 CNT 与微电极的电连接情况。为验证 CNT 是否与微电极建立了可靠的电连接, 我们在建立 CNT 与微电极电连接前, 利用半导体分析仪在微电极两端施加电压, 测量出的电特性曲线如图 6a, 此时的电特性曲线为 $-4\text{pA}\sim 4\text{pA}$ 的干扰曲线, 当操作 CNT 搭接到微电极上后, 测量得到的电特性曲线如图 6b, 当电压达到 5V 是, 通过 CNT 的电流达到了 650nA, 由此验证了 CNT 与微电极建立了可靠电连接。

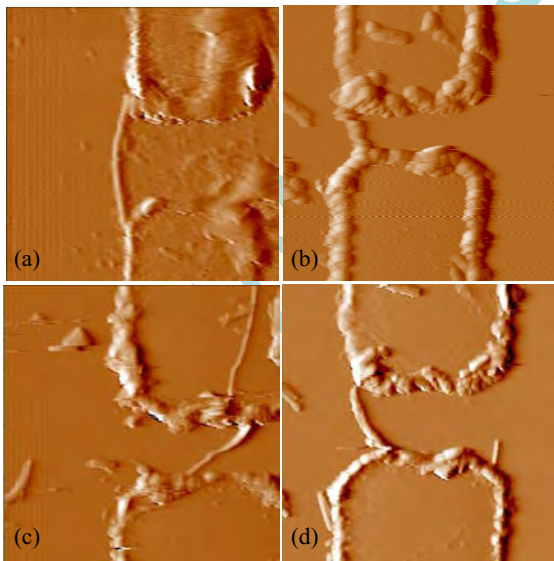


图 5: 其它的单根 CNT 装配在微电极之间的 AFM 扫描图象

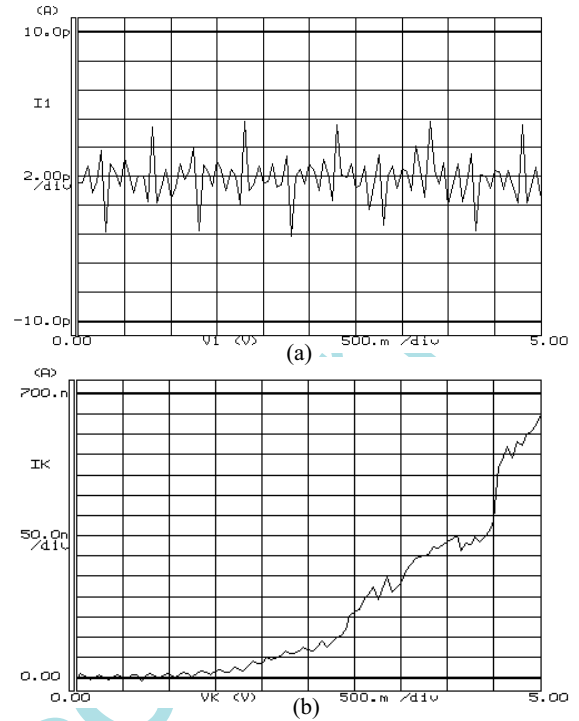


图 6: 电流与电压的关系曲线: (a) CNT 和电极之间没有电连接时; (b) 单根 CNT 和电极之间建立电连接后

5 结论

利用基于 AFM 的纳米操作机器人, 可以实现对单根 CNT 的精确定位, 纳米操作机器人的高定位精度, 以及操作过程中的实时视觉/触觉反馈、在线规划功能, 大大提高了操作效率和可靠性。它不但可以用于装配基于 CNT 的纳米器件, 还可以用于其它纳米管线的组装, 这对于人们进行纳米线管的电特性研究以及装配基于纳米线管的器件都具有实际意义。

参考文献

- [1] Jing Kong, Nathan R. Franklin, Chongwu Zhou, et al. "Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors", Science 28 January 2000; 287: 622-625
- [2] Vera Sazonova, Yuval Yaish, Hande Üstünel, David Roundy, et al. "A tunable carbon nanotube electromechanical oscillator" Nature 431: 284-287
- [3] Henk W. Ch. Postma, Tijs Teepen, et al. "Carbon Nanotube Single-Electron Transistors at Room Temperature", Nature, 2001, 293: 76-79
- [4] Adrian Bachtold, Peter Hadley, Takeshi Nakanishi, et al. "Logic Circuits with Carbon Nanotube Transistors", Science, 2001, 294: 1317

- [5] B. Babic, M. Iqbal and C. Schonenberger, "Ambipolar field-effect transistor on as-grown single-wall carbon nanotubes" *Nanotechnology*, v. 14, pp. 327-331, 2003.
- [6] Y. Zhang, A. Chang, J. Cao, Q. Wang, et al. "Electric-field directed growth of aligned single-walled carbon nanotubes" *Appl. Phys. Lett.*, v. 79, no. 19, pp. 3155-3157, 2001.
- [7] R. Krupe, F. Hennrich, H. B. Weber, et al. "Simultaneous deposition of metallic bundles of single-walled carbon nanotubes using AC dielectrophoresis" *Nano Lett.*, v.3, no. 8, pp. 1019-1023, 2003.
- [8] K. M. Fung, T. S. Wong, H. M. Chan, et al. "Dielectrophoretic bath fabrication of bundled carbon nanotube thermal sensors", *IEEE Trans. On nanotechnology*, v. 3, pp. 395-403, 2004.
- [9] J. Lefebvre, M. Radosavljevic and A. T. Johnson, "Fabrication of nanometer size gaps in a metallic wire" *Appl. Phys. Lett.*, v. 76, no. 25, pp. 3828-3830, 2000.
- [10] M. Deshmukh, D. C. Ralph, M. Thomas and J. Silcox, "Nanofabrication using a stencil mask" *Appl. Phys. Lett.*, v. 75, pp. 1631-1633, 1999.
- [11] S. G. Rao, L. Huang, W. Setyawan, S. Hong, "Large-scale assembly of carbon nanotubes" *Nature*, v. 425, pp. 36-37, 2003
- [12] 闰永达,孙涛,程凯,赵清亮,董申."基于 AFM 的微结构加工实验研究" *电子显微学报*,2003.22(3):199-201.
- [13] Schaefer D M, Reifengerger R, Patil A, et al. Fabrication of two -dimensional arrays of nanometer-size clusters with the atomic force microscope[J]. *Applied Physics Letters*, 1995, 66(8): 1012- 1014.
- [14] Requicha A A G, Meltzer S, Arce F P T, et al. Manipulation of nanoscale components with the AFM: principles and applications[A]. *Proceedings of 2001 1st IEEE International Conference on Nanotechnology[C]*. Hawaii, USA: IEEE, 2001. 81-86.
- [15] Hsieh S, Meltzer S, Wang C R C, et al. Imaging and manipulation of gold nanorods with an Atomic Force Microscope[J]. *The Journal of Physical Chemistry, PartB*, 2002, 106(2): 231-234.
- [16] Sitti M and Hashimoto H. Tele-nanorobotics using atomic force microscope as a robot and sensor[J]. *Advanced Robotics Journal*, 1999, 13 (4): 417-436.
- [17] Guthold M, Falvo M R., Matthews W G, et al. "Controlled manipulation of molecular samples with the nanomanipulator". *IEEE/ASME Transactions on Mechatronics*, 2000, 5(2): 189-198.
- [18] Sitti M, Aruk B, Shintani H, et al. Scaled teleoperation system for nano-scale interaction and manipulation[J]. *Advanced Robotics*, 2003, 17(3): 275-291.
- [19] Xiao J T, Liu L Q, Jiao N D, et al. An AFM Based Nanomanipulation System with 3D Nano Forces Feedback. In: *International Conference on Intelligent Mechatronics and Automation*. 2004 Chengdu, 18-22.