材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2022040501

基于硅胶快速吸附的碳纳米管长度分选及其晶体管性能研究

温海键[1,2]，姚　建[2]，邱　松[2*]，李清文[1,2]

（1. 上海科技大学 物质科学与技术学院，上海 201210；
2. 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所 先进材料部，江苏 苏州 215123）

摘　要： 半导体型单壁碳纳米管在分散与分离过程中长度会被截短。在100 nm以下的超短管的存在会增加管间搭接电阻和载流子的散射几率，从而导致器件性能的下降。开发了一种有机体系的硅胶吸附技术。利用硅胶颗粒表面的硅羟基与包裹在碳纳米管表面的聚合物PCz中的N原子形成氢键，成功实现了超短碳管的高效去除，使半导体型碳纳米管的长度分布实现了有效调控。基于长度分选后的碳纳米管制备的晶体管器件，其开态电流和最大跨导达到8.9 μA/μm和0.5 mS/μm，比长度未分选的器件分别提高了约300%和250%。

关键词： 半导体型单壁碳纳米管；管长分选；高效吸附

中图分类号： TN321.1　**文章编号：** 1001－5868(2022)04－0786－05

Research on Length-Sorting of Carbon Nanotubes Based on Silica Gel Rapid Adsorption and Transistor Performance

WEN Haijian[1], YAO Jian[2], QIU Song[2], LI Qingwen[1,2]

(1. Shanghai Tech University, School of Physical Science and Technology, Shanghai 201210, CHN; 2. Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Division of Advanced Materials, Suzhou 215123, CHN)

Abstract: The length of semiconducting single-walled carbon nanotubes (s-SWCNTs) is shortened during dispersion and separation. The existence of many ultra-short tubes with length less than 100 nm will increase the lap resistance between tubes and increase the scattering probability of carriers, which will lead to the degradation of device performance. It is not beneficial to the development and application of high-performance carbon nanotube devices. However, there is still a lack of research on the separation of s-SWCNTs length in organic system, especially the controllable removal of ultra-short tubes. In this paper, a silica gel adsorption technology in organic system was developed, which successfully achieved the efficient removal of ultra-short carbon nanotubes and effectively regulated the length distribution of semiconducting carbon nanotubes. Prepared by the CNTs with length sorting, the on-state current and maximum transconductance of the transistors were 8.9 μA/μm and 0.5 mS/μm, which were about 300% and 250% respectively, higher than those of the device without length sorting.

Key words: semiconducting single-walled carbon nanotubes; length sorting; efficient absorption

收稿日期：2022－04－05.
基金项目：国家重点研发计划项目(2020YFA0714700)；
国家自然科学基金项目(22075312).
* **通信作者：**邱　松　**E-mail:** sqiu2010@sinano.ac.cn

0　引言

半导体型单壁碳纳米管（Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes，s-SWCNTs）凭借其长径比大、带隙可调节、本征载流子迁移率高等独特的结构和电学特性，在电子器件领域有着广阔的应用前景[1-3]。工业生产的单壁碳纳米管粉体通常是 2/3 的半导体型单壁碳纳米管和 1/3 的金属型单壁碳纳米管的混合物。金属型单壁碳纳米管的存在会导致电子器件的短路，使得其在应用方面有一定的局限性。所以，需要通过特定方法获得高纯度的半导体型单壁碳纳米管，比如凝胶色谱法[4-5]、水溶液两相萃取法[6-7]、DNA 包裹法[8-9]和共轭聚合物包裹法[10-12]等。然而，在分离过程中使用的物理或化学的方法会截短碳纳米管的长度，导致大量短管的产生。特别是长度小于沟道尺寸的超短管的存在会明显增加碳纳米管的管间搭接电阻和增加载流子的散射几率[2]，从而导致器件性能的下降，不利于高性能碳纳米管器件的发展和应用。

近年，已经发展了多种碳纳米管长度分选技术，包括密度梯度超速离心法[13-14]、尺寸排阻色谱法[15]和错流过滤法[16]等。但这些方法大部分是基于水相体系实现管长分选，对于有机相体系的碳纳米管长度分选研究较少。

为了解决上述问题，本课题组前期提出了一种利用氧化硅片实现循环沉积的方法，在有机相体系中实现短碳管的有效去除[17]。但该方法操作时间较长，同时对碳管尺寸的精确控制较差。因此，在前期工作的基础上，我们开发了一种新的工艺，基于超细硅胶，可以快速高效地去除溶液中的超短碳纳米管，吸附速度提高了 6 倍以上，且半导体型碳管的长度获得了有效的调控。基于标准工艺制备了碳纳米管的薄膜晶体管器件，经长度分选后的碳管器件其开态电流和最大跨导分别达到 8.9 μA/μm 和 0.5 mS/μm，分别比长度未经分选的碳管器件性能提高了 300%和 250%，为提高半导体碳纳米管材料的光电器件性能提供了一种新的思路。

1　实验

1.1　高纯度半导体单壁碳纳米管的制备

称取 15 mg 电弧法生产的碳纳米管（购自美国 Carbon Solution 公司）和 15 mg 聚[9-(1-辛酰基)-9H-咔唑-2，7-二基]（Poly[9-(1-octylonoyl)-9H-carbazole-2,7-diyl]，PCz），并加入 20 mL 甲苯溶液。首先使用水浴超声使聚合物 PCz 充分溶解于甲苯中，然后利用超声细胞粉碎机（型号 VCX500）对碳纳米管和聚合物的混合溶液超声分散，在 40%功率下超声 0.5 h，随后将超声后的溶液转移至多功能台式高速离心机（型号 Allegra X-64R），以 30 000 g 离心力离心 1 h，以去除金属型碳纳米管及杂质，收集 90%上清液获得高纯度半导体型单壁碳纳米管溶液。

1.2　碳纳米管管长的分选

称取 10 mg 超细硅胶（源于苏州纳微科技股份有限公司，粒径 10 μm，孔径 10 nm）加入上述制备的碳纳米管溶液中，然后放置于磁力搅拌器中，在 2 000 r/min 下搅拌 10 min，使超细硅胶颗粒与碳纳米管充分接触。搅拌结束后，将溶液转移至多功能台式高速离心机，以 10 000 g 离心 30 min，以去除超细硅胶颗粒，收集 90%上清液即为长度分选后的碳纳米管溶液。实验流程如图 1 所示。

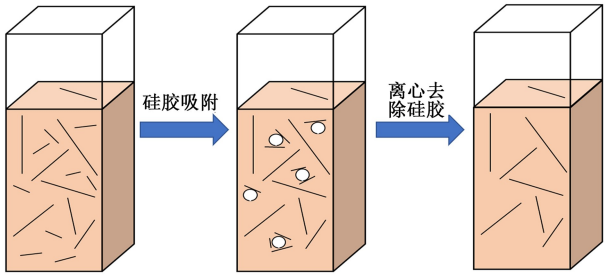


图 1　碳纳米管管长分选示意图

1.3　不同长度碳纳米管薄膜的制备

将硅片切割成 1 cm×1 cm 大小的方块若干，置于 80 ℃热板上预热 10 min。用胶头滴管滴加 1 mL 溶液于硅片上，直至液滴蒸发完毕。将硅片置于甲苯中清洗 30 min。最后用高纯氮气吹干，放置于真空烘箱烘干后用于后续长度表征。

1.4　碳纳米管随机网络薄膜的制备

将氧化层厚度为 50 nm 的硅片置于上述经长度分选后的碳纳米管溶液中进行沉积，10 h 后取出。用甲苯溶液加热清洗，随后用氮气干燥即可得到高质量碳纳米管随机网络薄膜。

1.5　高性能场效应晶体管的制备

将得到的碳纳米管薄膜依次浸泡在丙酮、乙醇和去离子水中进行水浴超声，以去除残留在碳管薄膜表面的杂质。然后在样品表面旋涂光刻胶，通过光刻机曝光出特定的图案，显影去除多余的光刻胶。

利用电子束蒸发镀膜仪制备源漏电极(Ti∶Pd = 0.5 nm∶60 nm),然后在丙酮中浸泡去除剩余的光刻胶,只留下源漏电极。通过进行二次光刻来定义沟道,利用 O_2 plasma 刻蚀电极沟道外多余的碳纳米管来确保器件各自的独立性。实验流程如图 2 所示。

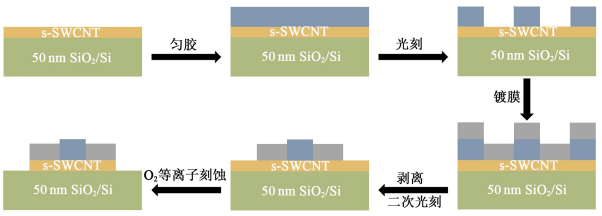


图 2 碳纳米管场效应晶体管制备流程示意图

1.6 分析与测试

紫外可见近红外分光光度计(UV-VIS-NIR,型号为 Lambda 750)用于表征碳纳米管溶液中碳纳米管的浓度和纯度;原子力显微镜(AFM,型号为 Dimension ICON)用于表征碳纳米管管长和碳纳米管薄膜的形貌,测试模式为轻敲模式;扫描电子显微镜(SEM,型号为 S4800)用于表征硅胶的形貌,测试电压为 5 kV。半导体参数测试仪(型号为 Keithley 4200)用于测试场效应晶体管的电学性能。

2 实验结果与讨论

2.1 半导体型单壁碳纳米管溶液表征

通过测定碳纳米管溶液 UV-VIS-NIR 光谱图,用金属峰 M_{11} 区域和半导体峰 S_{22} 的比值 φ 可以评价大管径 s-SWCNTs 的纯度[18-19],s-SWCNTs 的半导体纯度越高,计算出的比值 φ 越大,其计算公式如下:

$$\varphi = \frac{A_{CNTs}}{A_{CNTs} + A_B} \tag{1}$$

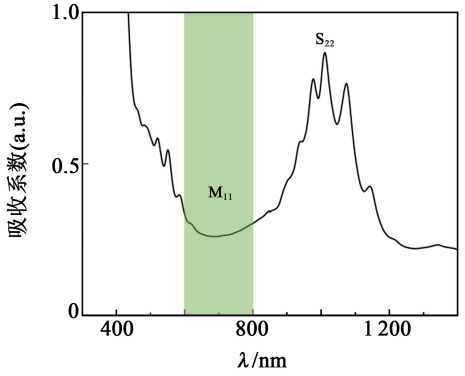


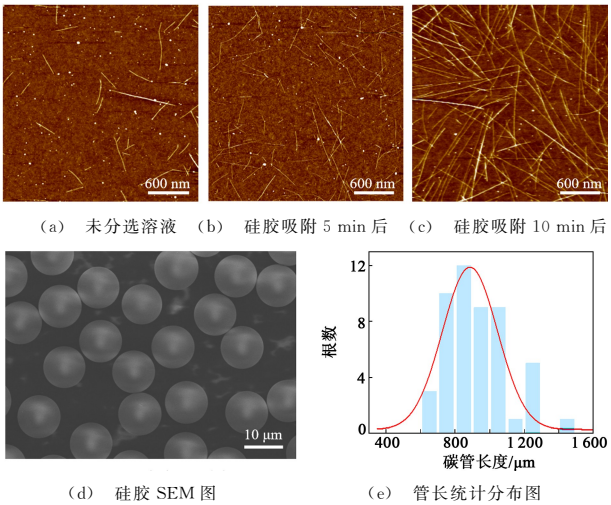
图 3 碳纳米管溶液的吸收光谱

式中,A_{CNTs} 为碳纳米管 M_{11} 和 S_{22} 吸收峰与基线包围的积分面积,A_B 为基线下方的积分面积。

图 3 为碳纳米管溶液 UV-VIS-NIR 光谱图,图中 S_{22} 区域的最高峰为 0.9,说明获得了高浓度的碳纳米管溶液。通过计算,得出 φ 值为 0.43,证明通过 PCz 分离的半导体型碳纳米管纯度达到 99.9% 以上,满足制备高性能器件的要求。

2.2 碳纳米管长度分选与表征

本课题组前期通过氧等离子体处理的氧化硅衬底能有效吸附长度较短的碳纳米管,并成功制备了高性能碳纳米管薄膜晶体管[17]。但此法需要经过多次循环沉积,耗时较长。在此基础上,本研究使用了超细硅胶颗粒代替氧化硅衬底吸附溶液中的短碳纳米管。硅胶颗粒表面与氧化硅衬底一样具有硅羟基,能与包裹在碳纳米管表面的聚合物 PCz 中的 N 原子形成氢键。不同尺寸的硅胶粉末有着不同的曲率,能对应吸附各种长度的碳纳米管。如图 4(d)所示,由于硅胶粒径仅有 10 μm,其比表面积远远高于氧化硅衬底,因此能更快捷有效地吸附溶液中单分散性较差的短碳纳米管。



(a) 未分选溶液 (b) 硅胶吸附 5 min 后 (c) 硅胶吸附 10 min 后

(d) 硅胶 SEM 图 (e) 管长统计分布图

图 4 基于硅胶吸附后的碳纳米管长度分选结果

使用滴涂法制备碳纳米管薄膜,通过 AFM 表征可以有效反映出碳管溶液中碳管的长度情况。滴涂法制备未经长度分选的碳纳米管薄膜,其薄膜情况如图 4(a)。从图中可以看出,未经长度分选的高纯度半导体型碳纳米管溶液中,管长差异较大,存在大量的短管。图 4(b)为经过硅胶吸附 5 min 后,滴涂法制备的碳纳米管薄膜。从图中可以看出,溶液中短管的数量大幅度减少。硅胶吸附 10 min 后,制备得到的碳管薄膜如图 4(c)所示,从图中可知,溶

液中的短管基本去除。统计其中的 50 根碳纳米管的管长，其统计结果如图 4(e)所示。大部分碳纳米管管长超过 500 nm，平均长度约为 900 nm。与之前的工作相比，仅需要 10 min 便能快速有效吸附溶液中的超短碳纳米管，吸附速度提高了 6 倍以上，更快捷简便地实现了长度分选。

2.3　高性能碳纳米管薄膜及其晶体管性能表征

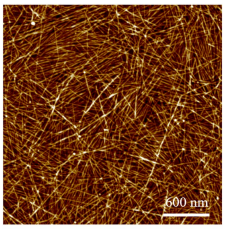
使用长度分选后的碳纳米管溶液制备高质量碳纳米管薄膜，所得 AFM 形貌图如图 5(a)所示。在此基础上，通过标准光刻工艺制备了碳纳米管场效应晶体管，其沟道尺寸为长 500 nm，宽 20 μm。在沟道长度为 500 nm 时，高密度的碳纳米管不可避免存在管间的搭接，因此需要更强的栅控才能实现对器件的调控。图 5(b)所示为不同源漏电压下的场效应晶体管的转移特性曲线。从图中可以看出，在源漏电压为 −1 V 时，器件的开关比为 1.69×10^{3}，随着源漏电压的减小，器件的开关比提升至 1.66×10^{4}。

为了进一步探究硅胶吸附去除短管对器件性能的影响，我们在相同条件下制备了长度未分选的碳纳米管场效应晶体管。图 5(c)所示为长度未分选和长度分选后的场效应晶体管的转移特性曲线。可以看出经过长度分选后，器件的开态电流得到了较大的提高，从 2.9 μA/μm 提升至 8.9 μA/μm，提高了约 300%。我们分别计算了长度分选前后的跨导 g_m，其计算公式如下：

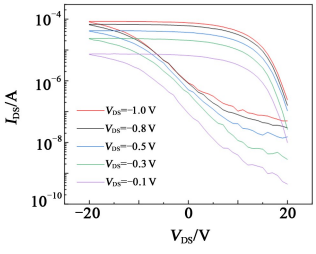
$$g_m=\left.\frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{GS}}\right|_{V_{DS}=\text{const}} \tag{2}$$

式中，I_{DS} 表示源漏电流，V_{GS} 表示栅电压，V_{DS} 表示源漏电压。

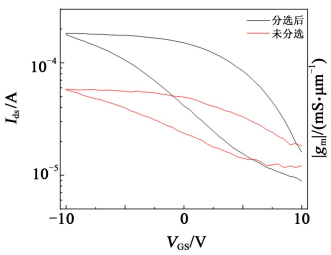
跨导反映器件随着栅压变化而引起的源漏电压变化的放大能力。在源漏电压固定的情况下，跨导跟随栅压变化而变化，如图 5(d)。从图中可以得知，经过长度分选的器件，最大跨导可达到 0.5 mS/μm，相比长度未分选的约 0.2 mS/μm，提高了约 250%。原因在于，未经过长度分选的碳纳米管中，



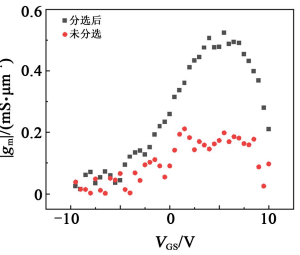
(a)　高质量碳纳米管薄膜



(b)　不同源漏电压下的转移特性曲线



(c)　分选前后转移特性曲线



(d)　分选前后跨导

图 5　碳纳米管薄膜及其晶体管电学性能表征

含有大量的短管。短管的存在会增加器件内沟道的搭接和载流子的散射几率，从而导致开态电流和跨导的降低。使用超细硅胶吸附进行长度分选，快速有效去除了短管，提高了器件的开态电流，有利于其在高性能电路中的应用。

3　结论

本文提出了一种碳纳米管长度分选技术，基于有机分散体系下的硅胶吸附技术，成功实现了超短碳管的高效去除，有效调控了半导体型碳纳米管的长度分布。基于长度分选后的碳纳米管制备了高质量的碳纳米管场效应晶体管器件。结果显示，长度分选后的碳管器件其开态电流和最大跨导分别达到 8.9 μA/μm 和 0.5 mS/μm，比长度未分选碳管器件的相应指标提高了 300%和 250%。该方法为有机分散体系下半导体型碳纳米管的长度分选问题，并从材料角度为碳纳米管基电子器件的性能优化提供了一种崭新的思路。

参考文献：

[1]　Qiu S, Wu K, Gao B, et al. Solution-processing of high-purity semiconducting single-walled carbon nanotubes for electronics devices[J]. Adv. Mater., 2019, 31(9): 1800750.1-1800750.2.

[2]　Hills G, Lau C, Wright A, et al. Modern microprocessor built from complementary carbon nanotube transistors[J]. Nature, 2019, 572(7771): 595-602.

[3]　Cao Q. Carbon nanotube transistor technology for More-Moore scaling[J]. Nano Research, 2021, 14(9): 3051-3069.

[4]　Yomogida Y, Tanaka T, Zhang M, et al. Industrial-scale separation of high-purity single-chirality single-wall carbon nanotubes for biological imaging[J]. Nature Communications, 2016, 7(1): 12056.

[5]　Cui J, Su W, Yang D, et al. Mass production of high-purity semiconducting carbon nanotubes by hydrochloric acid assisted gel chromatography[J]. ACS Appl. Nano Mater., 2019, 2(1): 343-350.

[6] Li H, Gordeev G, Garrity O, et al. Separation of small-diameter single-walled carbon nanotubes in one to three steps with aqueous two-phase extraction[J]. ACS Nano, 2019, 13(2): 2567-2578.

[7] Omachi H, Komuro T, Matsumoto K, et al. Aqueous two-phase extraction of semiconducting single-wall carbon nanotubes with isomaltodextrin and thin-film transistor applications[J]. Appl. Phys. Express, 2019, 12(9): 097003.

[8] Tu X, Manohar S, Jagota A, et al. DNA sequence motifs for structure-specific recognition and separation of carbon nanotubes[J]. Nature, 2009, 460(7252): 250-253.

[9] Zheng M, Jagota A, Semke E D, et al. DNA-assisted dispersion and separation of carbon nanotubes[J]. Nature Materials, 2003, 2(5): 338-342.

[10] Yu X, Liu D, Kang L, et al. Recycling strategy for fabricating low-cost and high-performance carbon nanotube TFT devices[J]. ACS Appl. Mater. & Interfaces, 2017, 9(18): 15719-15726.

[11] Lefebvre J, Ding J, Li Z, et al. High-purity semiconducting single-walled carbon nanotubes: A key enabling material in emerging electronics[J]. Accounts of Chemical Research, 2017, 50(10): 2479-2486.

[12] Fong D, Adronov A. Recent developments in the selective dispersion of single-walled carbon nanotubes using conjugated polymers[J]. Chemical Science, 2017, 8(11): 7292-7305.

[13] Fagan J A, Becker M L, Chun J, et al. Centrifugal length separation of carbon nanotubes[J]. Langmuir, 2008, 24(24): 13880-13889.

[14] Fagan J A, Becker M L, Chun J, et al. Length fractionation of carbon nanotubes using centrifugation[J]. Adv. Mater., 2008, 20(9): 1609-1613.

[15] Khripin C Y, Tu X, Heddleston J M, et al. High-resolution length fractionation of surfactant-dispersed carbon nanotubes[J]. Analytical Chemistry, 2013, 85(3): 1382-1388.

[16] Ohmori S, Saito T, Shukla B, et al. Fractionation of single wall carbon nanotubes by length using cross flow filtration method[J]. ACS Nano, 2010, 4(7): 3606-3610.

[17] 姚 建，邱 松，金赫华，等. 半导体碳纳米管的长度分选及其薄膜晶体管性能研究[J]. 半导体光电，2021，42(3)：348-352.
Yao Jian, Qiu Song, Jin Hehua, et al. Research on length sorting of semiconducting carbon nanotubes and the performance of thin film transistors [J]. Semiconductor Optoelectronics, 2021, 42(3): 348-352.

[18] Ding J, Li Z, Lefebvre J, et al. Enrichment of large-diameter semiconducting SWCNTs by polyfluorene extraction for high network density thin film transistors[J]. Nanoscale, 2014, 6(4): 2328-2339.

[19] Pochorovski I, Wang H, Feldblyum J I, et al. H-bonded supramolecular polymer for the selective dispersion and subsequent release of large-diameter semiconducting single-walled carbon nanotubes[J]. J. of the American Chemical Society, 2015, 137(13): 4328-4331.

作者简介：

温海键(1997—)，男，广东省佛山市人，硕士研究生，主要研究方向为碳纳米管薄膜制备及电子器件应用；

邱 松(1977—)，男，吉林省长春市人，博士，研究员，硕士生导师，研究方向包括半导体碳纳米管与单手性碳纳米管的高纯度分离及其在电子器件中的应用。