



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/eng



Research
Micro and Nano Manipulation and Characterization—Review

解决一维材料黏附行为的实验方法综述

James L. Mead^{a,*}, Shiliang Wang^{b,c,*}, Sören Zimmermann^a, Sergej Fatikow^a, Han Huang^{c,*}

^a Department of Computing Science, University of Oldenburg, Oldenburg D-26129, Germany

^b School of Physics and Electronics, Central South University, Changsha 410083, China

^c School of Mechanical and Mining Engineering, The University of Queensland, Brisbane, QLD 4072, Australia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 August 2021

Revised 31 December 2022

Accepted 9 February 2023

Available online 18 April 2023

关键词

界面黏附

一维材料

纳米线

碳纳米管

纳米操作

表面力

机械剥离

摘要

一维(1D)材料(如纳米管和纳米线)的黏附行为在集成一维组件的新型设备以及基于一维阵列的仿生黏合剂的有效制造、功能和可靠性中起着决定性的作用。本文总结并批判性地评估了最近的实验技术,旨在表征由一维材料形成的界面(包括当这些材料与基底或相邻的一维材料接触时)的黏附行为。讨论了一维材料表面的构象以及相关的多粗糙体接触的发生,并探讨了界面附着和分离过程中黏附和摩擦的耦合。考虑了在纳米复合材料中使用一维材料作为增强剂以及相关的界面表征技术。仔细研究了样品制备和黏附力测试过程中存在的环境条件影响一维界面相互作用并最终改变一维材料的黏附行为的可能性。最后,简要介绍了当前的挑战和未来的方向,包括对测试环境以及通过表面改性改变黏附力的系统的研究。

© 2023 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言——黏附在一维材料开发中的作用

在过去20年中,一维材料卓越的机械[1–2]、电学[3–5]、光学[6–8]、压电[9]和磁性能[10]一直受到科学界的关注,部分原因是其独特的高纵横比、大的表面积比和低缺陷密度。目前已经合成并表征了多种一维材料,包括碳纳米管(CNT)[11–13]、氮化硼纳米管(BNNT)[14]、束状纳米管纤维(NT)和单晶纳米线(NW)[15–23]、涂层/核壳复合纳米线[21]、聚合物纳米纤维[22,24]。这一成熟的研究领域已经将重点转移到如何通过将一维材料集成到电池、燃料电池和太阳能电池技术中来实际利用一维材料卓越的性能[25],以及它们作为可逆干黏合剂和结构

复合材料增强剂的应用。本文将阐明大部分此类技术的制造、功能和操作可靠性实际上高度依赖于—维材料的特性(未得到充分研究),即界面黏附行为。

一维材料已作为功能组件被集成到大量已完成设计和演示的新型设备中。这些设备包括场效应晶体管[21–22,24]、透明电极[20]、能量收集器[16]、机械谐振器[23]、接触开关[26]、力传感器[17]以及生物传感器和化学传感器[18–19]。Mead等[27]于2022年简要综述了一维材料在传感和表面表征探针中的应用。凭借增强的功能性,这些设备有望颠覆整个工业部门,包括医学上的疾病诊断、可穿戴传感器和植入式传感器,可再生能源的产生和储存,以及职业安全环境监测。然而,它们的商业化受到将一维

* Corresponding authors.

E-mail addresses: james.mead@uni-oldenburg.de (J.L. Mead), shiliang@mail.csu.edu.cn (S. Wang), han.huang@uq.edu.au (H. Huang).

2095-8099/© 2023 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

英文原文: Engineering 2023, 24(5): 39–72

引用本文: James L. Mead, Shiliang Wang, Sören Zimmermann, Sergej Fatikow, Han Huang. Resolving the Adhesive Behavior of 1D Materials: A Review of Experimental Approaches. *Engineering*, <https://doi.org/10.1016/j.eng.2023.02.012>

组件集成到传统微电子学中的相关挑战的阻碍[28]。集成不仅影响设备的制造，还决定了功能和可靠性。

设备制造通常需要在微电子电路内的精确位置上转移、定位、定向和固定一维组件，这些过程依赖于界面黏附。不同的设备设计和工作原理要求其一维组件与特定结构集成，这又反过来决定了采用哪些集成方法可以实现。

图1提供了先前演示的设备中的三种配置[18,21,23]。在第一种配置中，化学气体传感器中垂直排列的独立式硅纳米线阵列或“森林”的一端夹在硅基底上，另一端夹在悬浮石墨烯上，分别如图1(a)和(e)的示意图和扫描电子显微镜(SEM)照片所示[18]。在第二种配置中，纳米谐振器设计中的部分悬浮横向定向铑纳米线的一端被夹在金薄膜上，分别如图1(b)、(d)和(f)的示意图和扫描电子显微镜照片[23]所示。在第三种配置中，场效应晶体管中完全黏附的聚对二甲苯涂层砷化铟纳米线完全黏附在镍/金触点和 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 薄膜上，分别如图1(c)和(g)的示意图和扫描电子显微镜照片[21]所示。

通过“原位生长”策略进行纳米线集成的方法包括模板辅助的气-液-固生长和溶液生长[28–29]。一维材料基部黏附力差可能导致其从基底上脱落，阵列中相邻一维材料之间的强黏附力则可能导致它们聚结在一起[30]。为了实现横向配置，需要二次“平坦化”步骤，如“拆卸”方法[31]。通过“生长和放置”策略进行纳米线集成的方法包

括通过纳米操作(NM)进行串行组装以及通过在溶液中的分散和对准进行平行组装。基于纳米操作的转移通过调节机械手尖端、供体基底、受体基底和一维材料之间形成的界面区域来利用黏附力[32]。溶液中有效的平行组装取决于一维材料-基底的界面黏附力和对准力之间的平衡。常用的对准力包括剪切力、介电泳力、磁力和毛细管作用。也可以使用纳米梳实现集成[33]，通过干燥、润滑的接触式印刷[32,34]，或者通过毛细管辅助接触式印刷。接触式印刷要求受体基底的黏附力高于印刷表面或供体基底的黏附力。

许多设备的工作原理主要取决于一维组件间歇性地形成界面、保持动态界面或避免界面形成。在垂直排列的摩擦发电机中，氧化锌纳米线尖端和锯齿形纹理基底之间滑动触点的黏附和摩擦行为决定了纳米线如何弯曲并最终影响发电[16]。定义碳纳米管尖端微悬臂梁探针末端与基底之间形成的黏合接触的行为是解释原子力显微镜(AFM)表面扫描过程中产生形貌显微照片的关键[35–36]。此外，了解基于纳米线的接触开关中纳米线和电极表面之间发生的静电相互作用，对于预测其开关行为至关重要[26,37–39]。另外，在设备的使用寿命内，必须通过连续的机械或热载荷来保持设备内一维组件的界面黏附强度[40]。大气湿度的水分侵入也可能导致界面分层[41–42]。对于承受高应变的柔性机电设备，可靠性尤其重要[43]。

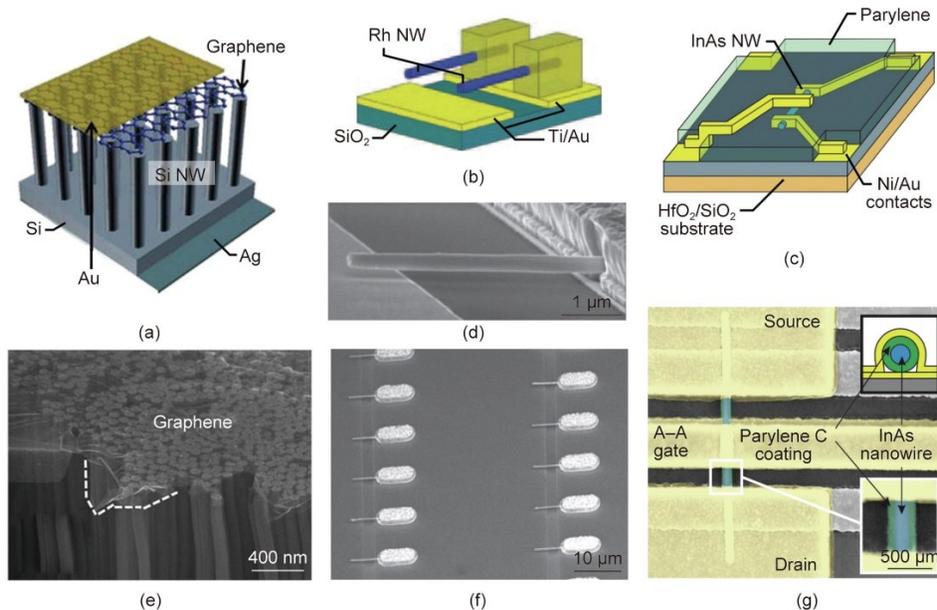


图1. 可以在设备内以不同的方式对一维材料进行配置。(a)、(e) 化学气体传感器中垂直排列的独立式硅纳米线阵列：(a) 由硅基底和悬浮石墨烯组成的异质结构示意图；(e) 通过电子透明石墨烯层的纳米线-石墨烯界面的扫描电子显微镜(SEM)图像。(b)、(d)、(f) 横向定向的铑纳米线部分悬浮在纳米谐振器设备中的钛/金触点上方：(b) 示意图；(d)、(f) 对于与相邻触点具有可识别分离的单个纳米线谐振器和谐振器阵列的扫描电子显微镜图像。(c)、(g) 横向定向(聚对二甲苯涂层)砷化铟纳米线完全固定在纳米线场效应晶体管内的镍/金触点和 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 基底上：(c) 示意图；(g) 纳米线场效应晶体管的扫描电子显微镜照片。(a)、(e) 经许可转载自参考文献[18]；(b)、(d)、(f) 经许可转载自参考文献[23]；(c)、(g) 经许可转载自参考文献[21]。

一维材料的界面黏附行为也是开发仿生黏合剂的基础。一维阵列正被集成到分级结构中, 研究人员尝试模拟在自然界中发现的令人难以置信的分级结构干燥且可逆的黏附行为[44]。更具体地说, 如图2 (a) ~ (c) [45]所示, 壁虎刚毛的顺应性结构能够精确地贴合表面的形貌, 形成较大的界面接触面积, 因而表现出异常高的黏附力。许多基于碳纳米管阵列的仿生黏合剂设计已经得以开发[46–58], Hu 等[44]在2013年已经就这一主题进行了综述。图2 (d) ~ (g) [59–60]显示了基于一维阵列的分级结构。一维材料的小横截面和大表面积对于分级结构变形、贴合和黏附各种表面形貌的能力至关重要。然而, 在纳米线阵列和纹理表面之间发生的黏附相互作用是复杂的。通常, 阵列中许多一维结构的尖端会黏附在一个表面上, 它们具有不同的接触角、不同的接触面积和不同的接触力。

最后, 一维材料的界面行为对于开发利用此类材料作为增强剂或中间相的新兴纳米复合材料也至关重要。一维材料(特别是碳纳米管)具有异常高的纵横比、抗拉强度和断裂应变, 使其成为改进复合材料力学性能的理想增强剂和中间相组分。由聚合物[61–64]和金属基底[65–66]组成的碳纳米管复合材料的合成和性能已经得到了广泛的研究。生产具有增强力学性能的纳米复合材料不仅依赖于嵌入的一维材料的固有材料性质, 还依赖于—维材料-基底界面的力学行为。当—维材料用作增强剂时, —维材料-基底界面的黏合性质、载荷从基底到—维材料的转移以及界面的屈服是通过抵抗裂隙扩展和拉出来避免复合材料失效的关键特性[67]。利用—维材料作为中间相来改善碳纤维(CF)与碳纤维复合材料基底之间的界面结合也得到了广泛的研究[68]。

—维材料的界面黏附显然在新型设备的组装、功能和

可靠运行, 仿生黏合剂的性能和功能, 以及纳米复合材料的加固方面都发挥着重要作用。因此, 关键是要使工业界和研究界都获得用于研究—维材料的界面黏附行为的实验技术。为了了解这些材料在现实世界中真实的黏附行为, 这些技术必须能够实现在各种表面和结构上黏附和分离—维材料, 并且必须能够用于定量地评估界面黏附力。对于性能改进的设备、黏合剂以及复合材料的开发来说, 这些技术提供的基本理解和定量指标的价值是不可估量的。

本文概述了目前可用于从根本上研究—维材料形成的界面黏附行为的实验技术。首先, 如第2节所述, 根据实验方法对研究除摩擦和剪切外的黏附行为的技术进行了分类。这些技术可分为“静态”和“基于分离”的方法, 在第3节和第4节中分别讨论了与每种方法相关的创新和挑战。随后第5节重点讨论了复杂的界面条件对提取有意义的黏附能值带来的挑战。接下来, 在第6节中, 介绍了黏附和摩擦是相互交织的现象的概念, 并讨论了相关的技术。第7节探讨了表征纳米复合材料应用基底中嵌入的一维材料的界面行为的技术。然后, 第8节详细研究了测试环境的条件如何改变—维材料的黏附行为。最后, 第9节介绍了作者对该领域持续面临的挑战和发展的观点。还讨论了未来的发展方向, 包括系统的环境测试, 用于黏附映射的一维黏附探针的开发, 以及通过表面改性“工程”的一维黏附。

2. 评估—维界面的黏附力——实验技术概述

当在实际应用中提到—维材料的黏合行为时, 通常会考虑它与相邻表面形成界面以及随后分离的趋势。从机械角度来看, 当—维材料通过外力和(或)两个组件之间相

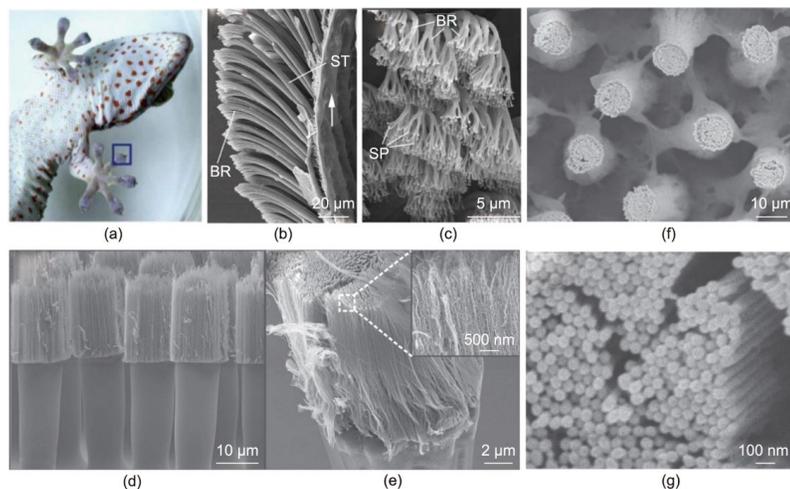


图2. (a) ~ (c) 壁虎脚趾的分级结构。ST: 刚毛; BR: 分支; SP: 绒毛; (d)、(e) 扫描电子显微镜照片显示了一个包含沉积在聚合物微柱上的碳纳米管森林的多尺度分级结构。(f)、(g) 扫描电子显微镜照片显示了聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 微纤维分支成纳米纤维的分级阵列。(a) ~ (c) 经许可转载自参考文献[45]; (d)、(e) 经许可转载自参考文献[59]; (f)、(g) 经许可转载自参考文献[60]。

互的吸引力作用而与表面接触时，可以诱导界面的形成。然后通过净吸引界面相互作用来维持界面。这些相互作用可以包括范德华（vdW）力、毛细管力、静电力、机械连锁和（或）氢键和化学键[69]。为了分离界面，必须通过做功来克服这些相互作用。需要定量测量界面黏附力，以便将与这些界面相互作用有关的力与附着和分离行为联系起来。

利用两个界面组分在共享界面附近相互作用的原子间的键能、能量密度、内聚能和自由能，界面黏附可以得到最根本的量化。使用X射线光电子能谱（XPS）直接对这些特性进行测量的技术已取得重大进展[70–71]。然而，界面相互作用力对环境条件的依赖性、界面组分中存在表面和体积缺陷、界面处存在的表面纹理或粗糙度以及不可避免的界面污染物都会影响一维材料的黏附行为。因此，在X射线光电子能谱测量的黏合能与一维材料表现出的实际黏合行为之间建立联系仍然是一个重大的挑战。界面黏附也可以通过机械诱导目标界面的形成和分离来进行实验量化。然后，界面黏附力由黏附功参数 W_A 定义，该参数用于衡量分离界面并形成自由表面所需的功[72–73]：

$$W_A = \gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_{12} \quad (1)$$

式中， γ_1 和 γ_2 是每个界面组分的特定自由表面能； γ_{12} 是界面的自由能。

黏附功或界面能可以用单位界面面积或界面长度值表示，以便提供可用和可比较的数量。通过监测分离过程中施加的外力和（或）一维材料引起的变形，可以使用力学理论计算所做的功。

遵循这种机械方法的表征方法是本文的重点。由于可控地诱导并同时监测一维界面分离的实验存在难度，用于评估一维界面黏附力的方法相对较少。在本文中，特定的方法由于其新颖性和（或）影响力而被强调为“重点”方法，并用“主要研究（MS）#1–22”表示和交叉引用。许多实验工作已对用作接触开关或表面成像的一维材料进行了调查研究，但对黏附现象的关注较少；因此，这些方法可能不会被视为重点方法。此外，纳米线可以仅通过其自由端黏附在表面上来形成“点接触”，也可以部分或完全贴合其侧面以形成“线接触”。这种线接触是一维材料的独特特征，也是本文特别关注的对象。

根据实验方法对重点方法进行分类，如图3 [15,74–77]所示。这些技术大致可分为“静态”和“基于分离”的方法。静态方法是最容易实现的，因为该方法不需要分离目标界面。相反，界面黏附力是通过可视化一维材料处于静态且部分分层状态时的变形形状来评估的。当分层裂纹前端仅在单个位置时，该方法能够评估目标界面。基

于分离的方法依赖于通过固定一维材料的探针的驱动运动来诱导目标界面分离的能力。这些技术被分为“力（ F ）-距离（ d ）测量”、“定性变形可视化的力-距离测量”和“定量可视化”方法。力-距离测量方法完全依赖于探针施加的力的读数和在执行器移动的距离。理论变形模型可以预测一维材料的行为，并用于解释得到的力-距离关系，从而促进界面黏附力评估。使用这种方法时，一些技术只考虑在分离过程中单个实例上的力-距离关系。这样，与静态技术类似，只有当分层裂纹前端位于单一位置时才能实现对接面的评估。其他技术考虑了整个分离过程中的力-距离关系，通常被称为“力学谱学”（force spectroscopy）方法。如果能够正确解释所得到的力-距离曲线，则可以根据分层裂纹前端来量化界面黏附力。采用定性变形可视化技术的力-距离测量使用相同的力-距离关系来评估界面黏附性，但通过同时可视化一维材料的变形行为来验证其力学模型的假设。可视化能力可以通过光学显微镜（OM）、扫描电子显微镜、透射电子显微镜（TEM）或原子力显微镜来提供。在这些研究中，对可视化变形只进行了定性评估，且通常显微镜下样品的成像分辨率不足或对准不良。最后，为了评估界面黏附力，定量变形可视化方法依赖于分离过程中直接可视化一维材料的变形形状的能力。这些技术可以通过在单个实例中可视化一维材料来评估界面黏附性，或者它们可以评估在整个分离过程中拍摄的一系列显微照片。这些方法被分别称为“单实例可视化”和“连续可视化”，并被认为类似于单一的力-距离测量和力谱分析。需要注意的是，虽然一些技术可以获得用于一维材料分离的力谱仪，但它们可能只能利用单一的力-距离关系来获得黏附值。不过，为了简单起见，本文将这类研究称为力学谱学方法。两种方法之间的另一个重要区别在于一维材料是与平面基底形成界面还是与其他一维材料形成界面（即碳纳米管-碳纳米管界面）。图3 [15,74–77]还展示了一般的实验配置，以及与每个类别相关的数据评估方法。每个实验配置都参考了一个主要研究的例子。

本文重点关注实验方法，目前关于实验方法的研究论文相对较少。然而，观察到的附着和分离行为、界面接触的力学原理以及用于量化一维材料界面黏附的方法都得到了大量理论和数值工作的支持。关于界面接触的力学原理，Fischer-Cripps [78]评估了由两个弹性接触体引起的与压力相关的变形。随后开发了Johnson-Kendall-Roberts (JKR) [79]和Derjaguin-Muller-Toporov (DMT) [80]模型来解释黏附力和赫兹接触，并发现这些模型分别适用于低弹性模量和高弹性模量的界面组分材料。Maugis-Dugdale模型对使用Tabor参数的中间实例是有效的[81–82]。Ken-

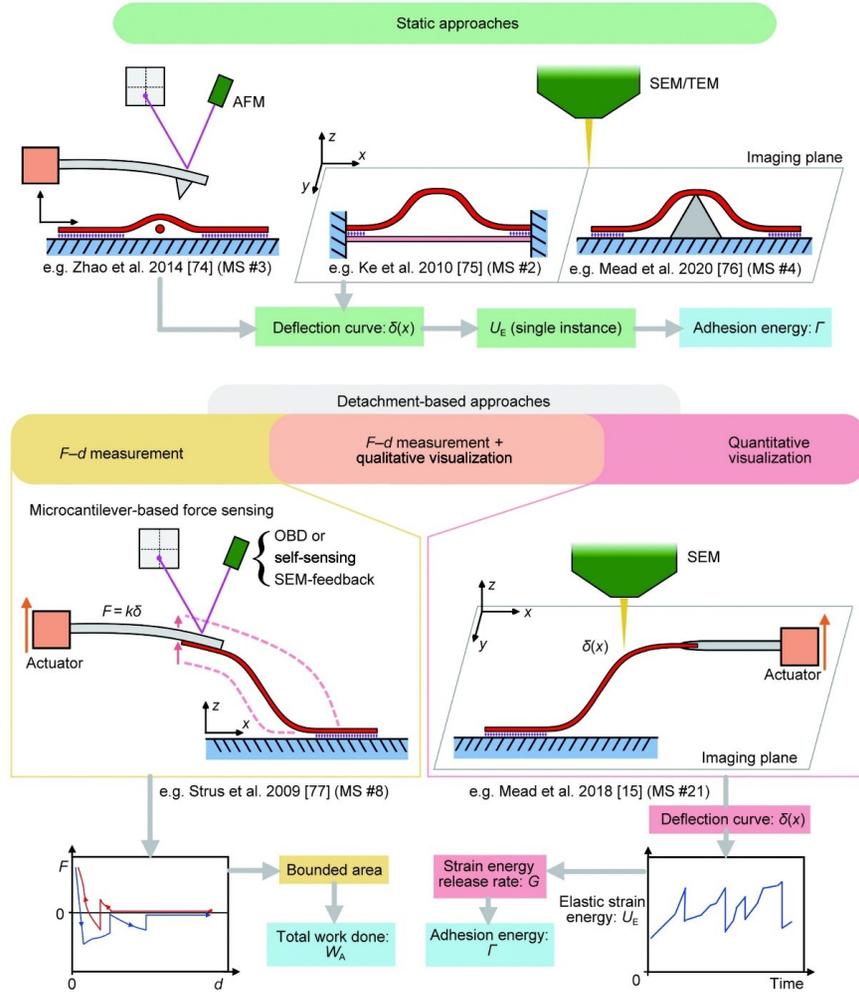


图3. 本文综述了如何根据实验方法对主要的一维黏附表征技术进行分类[15,74–77]。实验方法被广泛地描述为静态方法和基于分离的方法。基于分离的方法可分为力-距离测量、力-距离测量和定性可视化、定量可视化方法等子类别。 F : 力; d : 距离; OBD: 光束偏转; k : 光束刚度; δ : 偏转量; x : 与黏附点的距离。

dall [83]研究了弹性薄膜的剥离，其分析解也通常用于分析纳米线和纳米管的剥离。Kendall [83]利用剥离角和远场剥离力的知识，描述了剥离过程中存在于弹性应变能和黏附能之间的平衡。Gu等[84]综述了剥离模型的发展及其在表面黏附力量化方面的应用。

许多研究仅考虑范德华相互作用，从理论上评估了碳纳米管与各种纳米级结构之间的结合能。可以用基于Lenard-Jones (LJ) 势的连续介质分析模型来近似范德华相互作用，且可以得到分子动力学 (MD) 模拟的支持[85–86]。对两个平行碳纳米管、两个交叉碳纳米管以及碳纳米管/石墨烯之间的内聚能和结合能进行了理论评估[87–89]。从理论上确定了蛇形碳纳米管与硅、二氧化硅和石墨基底之间的结合能，以及它们的机械稳定性[90]。当碳纳米管位于基底上时，通过分子动力学模拟对范德华力诱导碳纳米管径向变形的能力进行了模拟[91]。连续介质和分子动力学模型也被用来阐明碳纳米管从平面基底上剥离的行为，包

括从线接触到点接触的过渡以及最终分离[92–96]。

在改进的Kendall剥离模型中，通过考虑范德华力和毛细管力，从理论上研究了在湿润和非湿润环境下纳米线从平面基底上剥离的行为[97–98]。与界面上形成的液体桥相关的毛细管力可以用基于杨-拉普拉斯方程、热力学平衡的开尔文方程[99–100]和非平衡态的体积方程[101]的连续介质模型来近似。还采用连续介质模型研究了不同剥离结构下的范德华相互作用[102]，同时采用分子动力学模拟研究了中空金属纳米线封装的碳纳米管之间的范德华相互作用[103]。

3. 静态技术

Chen等[104] (MS #1)、Ke等[75] (MS #2)、Zhao等[74] (MS #3) 和 Mead等[76] (MS #4) 开发了用于研究一维材料形成界面的静态技术。所有4项研究中，一维材

料均受到其周围结构的“被动”约束，从而保持部分黏附的一维界面。此时的约束方法是“被动”的，以阐明界面的部分形成状态没有或不再被纳米操纵器尖端/微悬臂梁的控制运动所强迫。在每项研究中，被动约束迫使部分一维材料保持分离和偏转，而另一部分则保持完全黏附。

4项研究均认为，伴随部分形成界面的界面裂纹前端的位置，是由存储在一维材料偏转段的弹性应变能与裂纹前端附近的界面黏附能之间的平衡决定的。为简单起见，此处将该概念称为“黏附-应变能平衡”。认识到这种平衡的存在后，这些研究就能够量化界面的黏附能，只需简单地将其等同于一维材料偏转段中存储的应变能即可。这样，这些研究只需要使用显微镜来观察分离段的弹性变形形状和一维材料的结构几何形状（如横截面尺寸）。然后，根据对材料固有弹性特性的了解，用适当的解析或数

值力学模型对存储的应变能进行量化。

2003年，Chen等[104]（MS #1）实验评估了一对碳纳米管之间形成的一维界面。他们采用一次偶然事件，即从催化剂颗粒上生长出的两个碳纳米管通过化学气相沉积（CVD）结合在一起形成了一个独立的束。催化剂颗粒很容易地限制了每个碳纳米管的末端，使长段保持分离，然后聚集在一起形成结。部分分层的管-管界面如图4（a）[104]所示。采用透射电子显微镜观察两个碳纳米管分离段的偏转，并确定其直径/横截面。将每个碳纳米管的分离段作为弹性梁，并采用Timoshenko梁理论对存储的弹性能进行评估。对于一对双壁碳纳米管（DWCNT）之间形成的界面，确定了单位管长的界面黏附能为 $0.36 \text{ nN}\cdot\text{m}^{-1}$ 。表1 [15,35,74–77,104–116]提供了本文中各个界面组分的细节以及所讨论的所有实验表征技术中黏附能的确定值。

表1 实验确定的一维材料的界面黏附性能的总结

Technique	Interface	Component #1	Component #2	Adhesion parameter	Adhesion value	Ref.
Static	DWCNT–DWCNT	$\phi = 4 \text{ nm}$ (DW)	Same as component #1	Energy per tube length	$(0.36 \text{ nJ}\cdot\text{m}^{-1})^a$	Chen et al. [104] (MS #1)
	(SWCNT–SWCNT) fiber	$\phi = 1.5 \text{ nm}$ (SW) within fiber	Same as component #1	Energy per unit area (of exposed fiber surface) normalized by fiber modulus	1.25 pm (semicircle fiber cross), 0.83 pm (rectangular fiber cross)	Ke et al. [75] (MS #2)
	DWBNNT–Si wafer	$\phi = 2.49\text{--}4.30 \text{ nm}$ (DW)	sc Si wafer	Energy per tube length	$0.18\text{--}0.29 \text{ nJ}\cdot\text{m}^{-1}$	Zhao et al. [74] (MS #3)
	ZnO NW–Si wafer	$\phi_{\text{eq}} = 124\text{--}525 \text{ nm}$	sc Si wafer	Energy per unit interfacial area	$(51.1 \pm 31.9) \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$	Mead et al. [76] (MS #4)
Detach- ment-based	MWCNT–PC sub.	$\phi = 26 \text{ nm}$ (MW)	PC sub.	Force (estimated force per unit tube length)	10 nN, $(0.083 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1})^b$	Akita et al. [35] (MS #5)
	MWCNT–Si wafer	$\phi = 10\text{--}30 \text{ nm}$ (MW)	sc Si wafer (100)	Force	100 nN	Bhushan et al. [105] (MS #6)
	MWCNT–Al sub.	$\phi = 10\text{--}30 \text{ nm}$ (MW)	sc Al sub.	Force	107 nN	
	MWCNT–mica	$\phi = 10\text{--}30 \text{ nm}$ (MW)	Mica sub.	Force	190 nN	
	SWCNT–MWCNT	$\phi = 1.43 \text{ nm}$ (SW)	$\phi \approx 75 \text{ nm}$ (MW)	Energy per unit area	$(30 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2})^c$	Bhushan et al. [106]
	MWCNT–HOPG sub.	$\phi_{\text{out}} = (40 \pm 6) \text{ nm}$	HOPG sub.	Total energy	$\approx 2 \text{ fJ}^d$	Strus et al. [107] (MS #7)
	MWCNT–PMMA sub.	$\phi_{\text{inner}} = (10 \pm 2) \text{ nm}$ (MWCNT)	PMMA sub.	Total energy	$\approx 18 \text{ fJ}^d$	
	MWCNT–HOPG sub.	$\phi_{\text{out}} = (40 \pm 6) \text{ nm}$, $\phi_{\text{inner}} = 10 \pm 2 \text{ nm}$ (MWCNT)	HOPG sub.	Energy per unit tube length	$1.1 \text{ pJ}\cdot\text{m}^{-1}$	Strus et al. [77] (MS #8)
MWCNT–polyimide sub.	$\phi_{\text{out}} = (40 \pm 6) \text{ nm}$, $\phi_{\text{inner}} = (10 \pm 2) \text{ nm}$ (MWCNT)	Polyimide sub.	Energy per unit tube length	$0.6 \text{ pJ}\cdot\text{m}^{-1}$		
MWCNT–epoxy sub.	$\phi_{\text{out}} = (40 \pm 6) \text{ nm}$, $\phi_{\text{inner}} = (10 \pm 2) \text{ nm}$ (MWCNT)	Epoxy sub.	Energy per unit tube length	$1.7 \text{ pJ}\cdot\text{m}^{-1}$		

Technique	Interface	Component #1	Component #2	Adhesion parameter	Adhesion value	Ref.
	SWCNT-HOPG sub.	$\phi = (3.7 \pm 0.4)$ nm (SW)	HOPG sub.	Energy per unit tube length	(0.98 ± 0.07) nJ·m ⁻¹	Buchoux et al. [108] (MS #9)
	SWCNT-mica sub.	$\phi = (3.2 \pm 0.5)$ nm (SW)	Mica sub.	Energy per unit tube length	(0.42 ± 0.04) nJ·m ⁻¹	
	SWCNT-graphite sub.	$\phi = 3$ nm (SW)	Graphite sub.	Energy per unit tube length	(2.96 ± 0.33) nJ·m ⁻¹	Li et al. [109] (MS #10)
	SWCNT-Au sub.	$\phi = 3$ nm (SW)	Au sub.	Energy per unit tube length	(2.06 ± 0.35) nJ·m ⁻¹	
	SWCNT-mica sub.	$\phi = 3$ nm (SW)	Mica sub.	Energy per unit tube length	(1.66 ± 0.12) nJ·m ⁻¹	
	SWCNT-Pt sub.	$\phi = 3$ nm (SW)	Pt layer on Si sub.	Energy per unit tube length	(1.39 ± 0.13) nJ·m ⁻¹	
	SWCNT-Si sub.	$\phi = 3$ nm (SW)	Si sub.	Energy per unit tube length	(1.24 ± 0.11) nJ·m ⁻¹	
	Si NW-SiO-Si wafer	Tapered	100 nm SiO ₂ -sc Si wafer	Total energy	$(0.19$ pJ) ^e (end peeling configuration)	Xie and Régnier [110] (MS #11)
	ZnO NW-Si wafer	$\phi_{\text{eq}} \approx 100$ nm	sc Si wafer ($R_a = 0.254$ nm)	Force	165 nN	Manoharan and Haque [111] (MS #12)
	MWCNT-HOPG sub.	$\phi = 30$ nm (MW)	HOPG sub.	Total energy	$(0.0125$ pJ) ^f	Ishikawa et al. [112] (MS #13)
	ZnO NW-Si sub.	$\phi_{\text{eq}} \approx 232$ nm	Si sub.	Force	81.05 pN	Desai and Haque [113] (MS #15)
	SWCNT fiber-Au film sub.	$\phi = 1.36$ nm (SW) within fiber	30 nm Au-5 nm Cr-Si sub.	Energy per unit tube length	0.288 nJ·m ⁻¹	Zheng and Ke [114] (MS #16)
	(SWCNT-SWCNT) fiber	$\phi = 1.36$ nm (SW) within fiber	Same as component #1	Energy per unit tube length	$0.126-0.162$ nJ·m ⁻¹	Ke et al. [115] (MS #17)
	MWCNT-graphene on sub.	$\phi = 19-30$ nm (# of walls = 21-37) MWCNT	Graphene on Cu foil	Surface energy (per unit surface area)	(0.20 ± 0.09) J·m ⁻²	Roenbeck et al. [116] (MS #19)
	MWCNT-HOPG	$\phi = 19-30$ nm (# of walls = 21-37) MWCNT	HOPG	Surface energy (per unit surface area)	(0.36 ± 0.16) J·m ⁻²	
	ZnO NW-Si wafer	$\phi_{\text{eq}} = 128-288$ nm	sc Si wafer	Energy per unit interfacial area	(1370 ± 280) mJ·m ⁻²	Mead et al. [15] (MS #21)

Commercial Si wafers or the etched surfaces of an AFM cantilever can be used as Si substrates. "Si wafer" denotes that a wafer is used. "Si sub." denotes that etched Si surface or similar is used. SW: single-walled; DW: double-walled; MW: multi-walled; SWCNT: single-walled CNT; DWCNT: double-walled CNT; DWBNNT: double-walled BNNT; MWCNT: multi-walled CNT; PC: polycarbonate; HOPG: highly ordered pyrolytic graphite; sub.: substrate; sc: single crystal; ϕ : diameter; ϕ_{eq} : equivalent diameter; ϕ_{out} : outer diameter; ϕ_{inner} : inner diameter; R_a : surface roughness.

^a Presented in different units from the original units, $U_A = 0.036$ nN (1 nN = 1 nJ·m⁻²), where U_A is the work of adhesion.

^b Calculated from original values of $F_{\text{total}} = 10$ nN, $L_{\text{adh}} = 120$ nm, where F_{total} , L_{adh} are total adhesive force and adhered length, $F_A = F_{\text{total}}/L_{\text{adh}}$.

^c Presented in different units from the original units $U_A = 0.03$ N·m⁻¹ (1 N·m⁻¹ = 1000 mJ·m⁻²).

^d Approximate values extracted from histograms presented in cited article.

^e Converted from original units presented as $U_A = 1185$ keV (1 eV = $1.602176634 \times 10^{-19}$ J).

^f Converted from original units presented as $U_A = 78$ keV.

与 Chen 等[104]不同的是, Ke 等[75] (MS #2) 在 2010 年评估了束内单壁碳纳米管 (SWCNT) (此处简称为碳纳米管束) 之间的黏附相互作用。碳纳米管束的内聚强度受制于组成束的单个碳纳米管之间黏附的相互作用 [117-118], 该相互作用对于其作为结构组分的应用至关重要。碳纳米管束首先被一个透射电子显微镜滤线栅刷过, 使得它们转移、对准和悬浮在滤线栅的窗口上。某些情况下, 在刷的过程中施加大轴向力会使束内纤维相互滑

擦, 可能导致由弯曲纤维段和直纤维段组成的束部分分离。采用透射电子显微镜观察束的偏转形状, 如图 4 (b) [75]所示。建立了一个计算弹性模型, 发现近似的偏转形状与透射电子显微镜观测结果能够较好吻合。该模型还基于 Goussev 等[119]之前的研究, 计算了一个基于分层力矩的黏附能参数。表 2 [15, 74-77, 102, 107-109, 113-115, 117, 120-125]提供了有关弹性模型的进一步细节, 并且总结了本文探讨的关键机械变形模型。

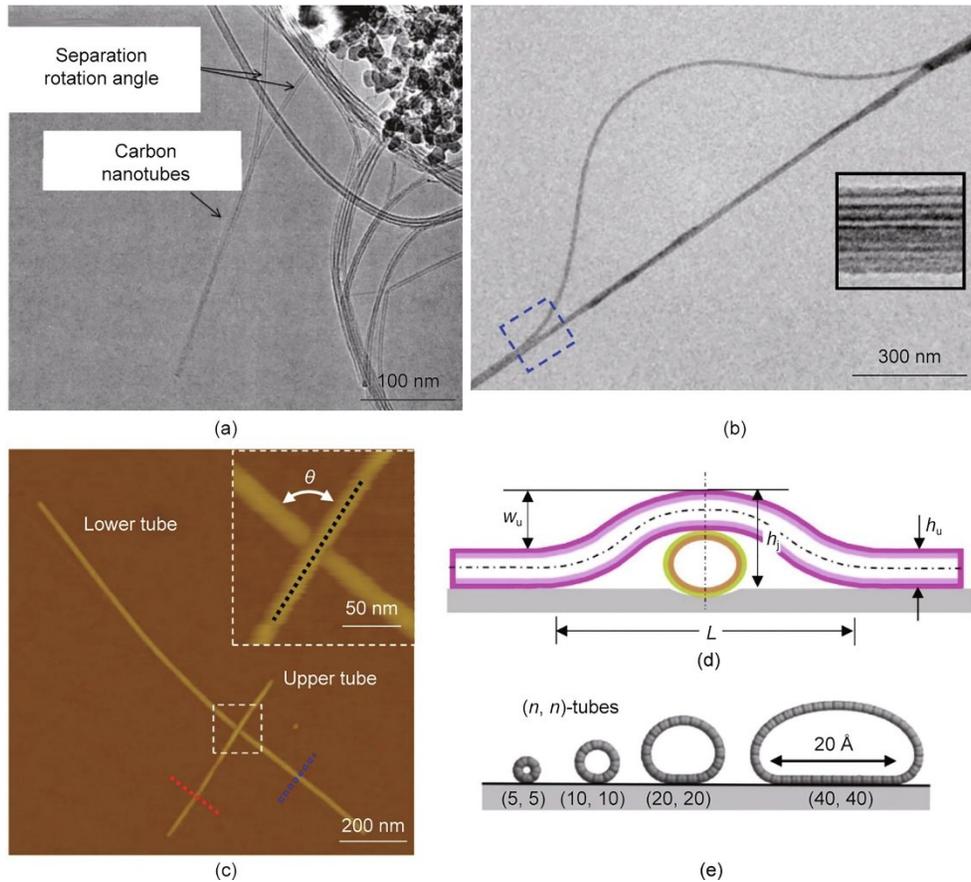
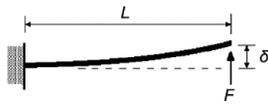
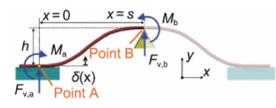
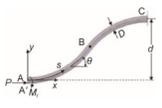
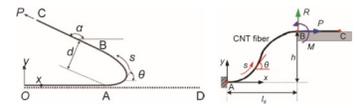


图4. (a) 碳纳米管-碳纳米管束的透射电子显微镜照片, Chen等[104] (MS #1) 使用该图对其界面黏附性进行静态评估。(b) 具有部分分层和弯曲纤维的悬浮碳纳米管束的透射电子显微镜照片。Ke等[75] (MS #2) 对碳纳米管纤维的弯曲形状进行评估, 并允许静态评估各碳纳米管之间的结合能。(c)、(d) Zhao等[74] (MS #3) 通过对形成的交叉结进行原子力显微镜检测, 进而对硅基底上的氮化硼纳米管进行界面黏附性评估:(c) 带有交叉结中心插图的原子力显微镜照片;(d) 下管诱导上管部分分离的交叉结图。(e) 由范德华相互作用诱导石墨上各种不同直径的单壁碳纳米管(SWCNT)的分子动力学模拟径向压缩。 θ : 交叉结角; w_u : 上管中心偏转度; h_j : 结处交叉管总高度; h_u : 上管高度; L : 两个分层前端间的距离; (n, n) : 晶格向量。(a) 经许可转载自参考文献[104]; (b) 经许可转载自参考文献[75]; (c)、(d) 经许可转载自参考文献[74]; (e) 经许可转载自参考文献[91]。

表2 关键的机械变形模型

Detail	Euler-Bernoulli cantilever beam	Euler-Bernoulli fixed-fixed beam	Elastica
Assumption	Cantilever with point load that induces pure bending	Fixed-fixed beam under pure-bending loading conditions	Inextensible elastic rod with various boundary conditions
Attributes	Advantage(s): <ul style="list-style-type: none"> • Simple to implement analytically Disadvantage(s): <ul style="list-style-type: none"> • Can only accurately model arc-shape deflection resulting from a point contact. Not appropriate for when a 1D interface is formed (conformation of the 1D material) 	Advantage(s): <ul style="list-style-type: none"> • Simple to implement analytically • Can model S-shaped deflection during conformation of the 1D material • Can account for tapering of a 1D material (i.e., if the bending stiffness changes along length; Mead et al. [76] (MS #4)) Disadvantage(s): <ul style="list-style-type: none"> • Large deflection cannot be approximated (utilizes small-angle approximation) • Axial and shear forces not accounted for (cannot approximate deflection when the delaminated length is short) 	Advantage(s): <ul style="list-style-type: none"> • Accurately approximates highly deformed structures (with large deflections) Disadvantage(s): <ul style="list-style-type: none"> • Must be numerically implemented to obtain the full deflection curve (i.e., cumulative sum of all $d\theta/ds$ increments) • Requires transformation into x- and y-coordinates

Detail	Euler-Bernoulli cantilever beam	Euler-Bernoulli fixed-fixed beam	Elastica		
Equation derivation	Mechanics textbooks: • Megson [120]; Vable [121]	Derivation of stored elastic energy as well corresponding adhesion energy for partially adhered beams: Mastrangelo and Hsu [123]; de Boer and Michalske [117]	Complete elastica solution for a clamped-hinged rod—Mikata [124]; elastica deformation model combined with contact potential at interface—Oyharcabal and Frisch [102]		
Implementations	Desai and Haque [113] (MS # 15); Cui et al. [122] (MS #22)	Zhao et al. [74] (MS #3); Mead et al. [76] (MS #4); Mead et al. [15] (MS # 21)	Ke et al. [75] (MS #2); Strus et al. [107] (MS #7); Strus et al. [77] (MS # 8); Buchoux et al. [108] (MS #9); Li et al. [109] (MS #10); Zheng and Ke [114] (MS #16); Ke et al. [115] (MS #17); Chen et al. [125] (MS #18)		
Specific implementation					
Governing equation	$EI \frac{d^2 y}{dx^2} = -P(L-x)$	$EI \frac{d^2 y}{dx^2} = -\frac{12h}{s^3}x + \frac{6h}{s^2}$	$EI \frac{d^2 \theta}{ds^2} + P \sin \theta = 0$		
Curvature/deflection equation	$\delta(x) = \frac{Px^2}{6EI}(3L-x)$ $\delta_{\max} = \frac{PL^3}{3EI}$	$\delta(x) = -\frac{2h}{s^3}x^3 + \frac{3h}{s^2}x^2$	$\frac{d\theta}{ds} = \sqrt{\frac{\beta d}{d+D} \pm \left[\frac{\beta d}{d+D} + \frac{4}{d} \cos(\theta-1) \right]}$ where $\beta = \frac{M_r}{EI}$	$EI \frac{d^2 \theta}{ds^2} - P \sin(\alpha - \theta) = 0$ $EI \frac{d^2 \theta}{ds^2} + P \sin \theta - R \cos \theta = 0$ $\frac{d\theta}{ds} = \sqrt{\frac{2P}{EI}(1 - \cos(\alpha - \theta)) \pm \left[\frac{2(\sqrt{P^2 + R^2})^2}{EI} \pm \left(\frac{\cos(\theta - \alpha) - \cos(\theta_B - \alpha)}{\left(\frac{d\theta}{ds} \right)_{@B}} \right)^2 \right]}$ where $\alpha = \tan^{-1} \left(\frac{R}{P} \right)$	
Description of parameters	δ : deflection of the 1D material, and is a function of distance, x , from the fixed-end; P : applied point load; E : Young's modulus; I : second moment of area; L : length/distance between the point load and fixed end; δ_{\max} : maximum deflection experienced at the location of the point load; y : deflection of the 1D material.	δ : deflection of the 1D material, and is a function of distance, x , from the left fixed-end; E : Young's modulus; I : second moment of area; h : total height of the S-shaped curve; s : span of the S-shaped curve (from the adhered point to the location of maximum height); $F_{v,a}$, $F_{v,b}$: vertical applied force at point A and B; M_a , M_b : applied moment at point A and B; y : deflection of the 1D material.	$d\delta/ds$: infinitesimal change in slope, θ , over an infinitesimal increment in arc length, s ; d : total height of S-shaped curve; D : diameter of 1D material; β : "normalized" reaction moment, where M_r is the reaction moment experienced at the peel front. Points A, B, and C are also demarcated.	P : peeling load, applied at point C in the direction along the longitudinal axis of the 1D material; θ : angle between the tangent of an infinitesimal segment of the 1D material between points A and B, and the x -axis; α : angle between the direction of the peeling force P and the x -axis. Points A–D are also demarcated.	P : horizontal reaction force at point B; R : the vertical reaction force at point B; M : the reaction moment at point B; θ_B : slope of the 1D material at point B (i.e. where the 1D material contacts the substrate); $\left(\frac{d\theta}{ds} \right)_{@B}$: the curvature at location B; α : can be expressed with respect to the horizontal and vertical reaction moments; l_d : detached length of the 1D material in the x -axis; h : detached height of the 1D material in the y -axis.
Ref.	Desai and Haque [113] (MS # 15)	Mead et al. [76] (MS #4)	Ke et al. [75] (MS #2)	Ke et al. [115] (MS# 17) Chen et al. [125] (MS #18)	

利用碳纳米管束的分层来评估束内单个碳纳米管之间的界面相互作用也是具有挑战性的。具体来说，由于

存在重叠效应，很难通过透射电子显微镜确定纤维内碳纳米管的确切数量及其组装结构。在计算纤维的弯曲刚

度和新形成的界面面积时，这个问题带来了不确定性。认识到这一点后，Ke等[75]提出了具有不同横截面的束的归一化黏附能（表1）。在下文介绍的准静态技术[即Zheng和Ke [114]（MS #16），Ke等[115]（MS #17）和Chen等[125]（MS #18）]中，关于束内碳纳米管的数量和结构问题仍然存在同样的不确定性。

2014年，Zhao等[74]通过检测交叉结的形成来评估氮化硼纳米管和硅基底之间形成的界面。此前也曾检测过由碳纳米管形成的交叉结[126–127]。通过旋涂法将一种含有氮化硼纳米管的分散体沉积在硅基底上。有时，发现一根管沉积在另一根管上，形成了一个交叉结，其中下管诱导上管与基底部分分离，分别如原子力显微镜照片以及图4（c）和（d）[74]所示。使用原子力显微镜测量沿部分悬浮管长度方向的高度剖面。纵向高度测量可以确定界面裂纹前端的位置和上下管之间的接触点，以及悬浮管段的偏转形状。下管的径向压缩是由上下管之间的接触引起的，并且已被考虑在内。不同直径的单壁碳纳米管的径向压缩情况如图4（e）[91]所示。用原子力显微镜测量每个管的高度，同时也能够获得它们的直径。每个管的壁数是用原子力显微镜尖端压缩管的黏附段，并在完全压缩状态下测量管的高度来确定的[128]。假设上管悬浮段的偏转形状与下管的接触点是对称的。因此，为了评估存储的应变能，将悬浮区域的每一侧都视为纯弯曲载荷条件下两端固定的Euler-Bernoulli梁模型[74,123]。关于该模型的更多细节见表2。对于双壁氮化硼纳米管（DWBNT）与硅晶片（表1）之间的界面，测定了单位管长的界面黏附能为 $0.18\sim 0.29\text{ nJ}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

当其他静态技术都用于研究纳米管时，Mead等[76]在2020年提出了一种研究纳米线界面的静态方法。通过

电子束诱导沉积（EBiD）铂，将聚焦离子束（FIB）铣削制备的楔形结构固定在硅晶片上。使用成熟的基于光学显微镜的纳米操作辅助拾取和放置策略[129–130]，将氧化锌纳米线覆盖在楔形物上，以形成纳米线“拱形”结构，如图5（a）[76]所示。纳米线拱形结构的悬浮区域呈现条纹图案，如图5（b）[76]所示，随后用干涉分析来构建纳米线拱形结构的偏转剖面。在黏附力测试后，结合扫描电子显微镜和原子力显微镜的测量，确定了不规则轴对称六边形横截面和沿各纳米线长度的锥度。一个假设纯弯曲载荷条件的两端固定的Euler-Bernoulli梁模型（表2）提供了与观测结果相匹配的偏转剖面，并用于计算总存储的应变能[123]。氧化锌纳米线与硅基底之间形成的界面黏附能为 $(51.1 \pm 31.9)\text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ （表1）。

有效的表征技术应有助于快速检测大量的样品，以计算统计学上显著的黏附能参数。对一维材料而言，系统的样品检测尤其重要，因为对于一维材料所表现出的黏附能究竟是与直径有关（或与纳米管相关的壳层序数有关），还是仅为定义不明确的界面区域的人为因素，目前尚未达成完全共识。Chen等[104]和Zhao等[74]开发的技术依赖于他们各自的一维材料形成部分分层状态的偶发事件。Zhao等[74]评估了由不同直径的氮化硼纳米管形成的12个独立的交叉结，表明旋涂方法经常产生近乎垂直的交叉结。Chen等[104]仅评估了单个管-管结；因此，可以猜测，对垂直于透射电子显微镜柱的结的识别可能较少。与简单地利用部分分层界面的自形成相比，Mead等[76]依赖对纳米操作尖端的刻意控制来形成纳米线拱形结构。除了能够检测11个不同的纳米线样品外，纳米操作还允许作者研究当系统引入进一步约束时界面裂纹前端的响应情况。这是通过暂时扰动纳米线的悬浮段来完成的。如

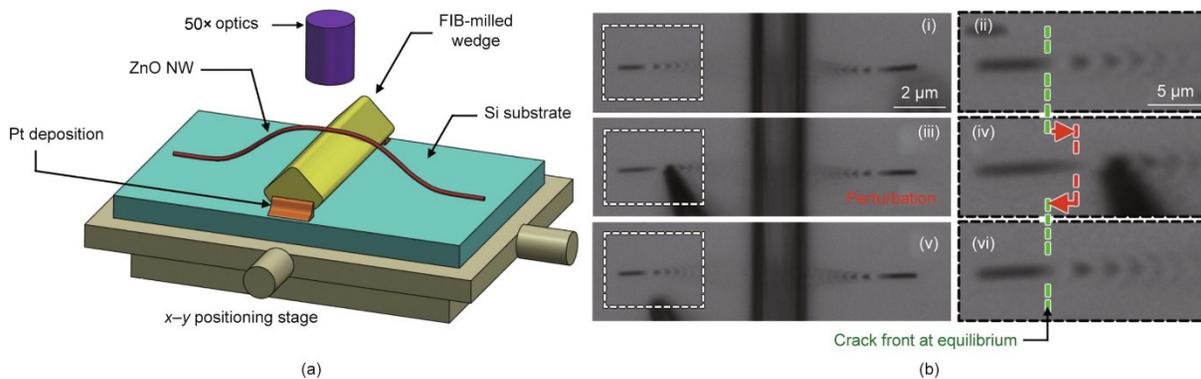


图5. Mead等[76]（MS #4）提出了一种用于表征纳米线-基底黏附的纳米线“拱形”方法。（a）氧化锌纳米线覆盖在硅基底上由聚焦离子束铣削的楔形物上，形成具有部分分层界面的纳米线拱形结构的示意图。（b）一系列光学显微照片显示了纳米线拱形结构在平衡期间以及纳米操作尖端施加扰动时的状态。条纹图案表明了裂纹前端的位置。第（i）部分中纳米线拱形结构处于平衡状态，第（ii）部分提供了相应的插图。第（iii）部分纳米线悬浮段产生应变时，裂纹前端后退，第（iv）部分提供了相应的插图。第（v）和（vi）部分中，纳米操作尖端被移除，裂纹延伸到原始位置。经许可转载自参考文献[76]。

图5(b)所示,由于纳米操作尖端[第(iii)和(iv)部分]引起额外约束,固定裂纹前端[第(i)和(ii)部分]暂时后退,而一旦去除纳米操作尖端[第(v)和(vi)部分],裂纹前端将延伸到原始位置。这直接证明了裂纹前端的位置确实是由黏附-应变能平衡所决定的。

一维界面所经历的测试环境及先前的环境条件会不可逆地改变其界面相互作用,从而永久地改变其黏附行为[15]。因此,静态技术会受到以下事实的限制:所观察到的裂纹前端的位置实际上可能是以前环境条件的假象,从而可能不再对应于平衡状态。在这种情况下应用新的约束条件或新的环境条件,裂纹前端可能无法再通过延伸或后退来建立新的平衡。因此,由Mead等[76]进行的扰动演示是确认部分分层界面持续对应最小能量状态的有效方法。Chen等[104]研究的碳纳米管-碳纳米管结是在温度高达900 °C的氩气炉中形成的[131]。管晶格中存在的任何缺陷都可能导致管之间发生化学键合,从而可能锚定裂纹前端,进而阻止其在周边环境建立新的平衡。此外,碳纳米管检测在真空环境中进行,由200 kV电子束(EB)进行照射。除了无法反映真实设备条件的防潮环境外,电子束引起的连锁损伤可能导致目标界面处出现缺陷或化学键合[132]。Zhao等[74]通过将氮化硼纳米管分散在去离子水和离子表面活性剂的溶液中来检测氮化硼纳米管的分散性,如该小组之前的研究[133]所述。在硅晶片上沉积后,将该溶液进一步用去离子水冲洗并风干。在风干过程中,任何残留的表面活性剂以及任何存在的灰尘、碎片或被吸收的大气污染物都有可能被吸入氮化硼纳米管-基底界面的弯月面中,从而产生界面残留物。从图4(b)的原子力显微镜图中基底的左上角区域可以观察到这种残留的潜在证据:形成界面的基底表面的暴露可能是由于扫描原子力显微镜的尖端移动了弱黏附氮化硼纳米管的末端。这种残留物的存在可能会潜在地改变界面相互作用,从而改变黏附性能。由于测试可以在空气环境中进行,因此在确保观察到的黏附行为类似于设备内行为方面,基于光学显微镜和原子力显微镜的检测比透射电子显微镜具有更明显的优势。

所有4种静态方法都假设一维材料经历了纯弯曲载荷条件。使用透射电子显微镜和光学显微镜进行的方法也假设引起的偏转完全发生在成像平面内。如果一维结构的纵轴相对于成像平面存在偏离,那么在平面外也会发生偏转。此时观察到的偏转形状将是真实的偏转轮廓在成像平面上的投影。同样地,施加于一维结构的意外扭转和(或)剪切力将改变其真实的偏转形状。将利用理想力学模型预测的偏转曲线与实验观测曲线进行比较,可以验证

上述假设。透射电子显微镜检测通常需要极大的景深,因此任何偏离平面的一维结构(如Chen等[104]检测的碳纳米管结)都很难被检测到。相比之下,Mead等[76]所使用的光学显微镜检测需要非常小的景深,这取决于其所选择的物镜。此时明显偏离平面的纳米线段将会出现失焦。排列不齐的一维材料还会给出一个轴向长度缩短的投影,导致偏转形状的曲率被放大,从而导致存储应变能以及黏附能被高估。Chen等[104]在偏转碳纳米管段的点上使用单个间隔距离和角度测量来确定其偏转形状。类似地,Zhao等[74]从上管的悬浮段测量了单个最大偏转和总长度参数。这种方法没有评估沿整个悬浮段长度的偏转轮廓,因此不能够验证纯弯曲载荷条件假设。Mead等[76]通过评估所显示条纹图案的最大值和最小值,获得了沿每个纳米线拱形结构悬浮长度的最大偏转坐标。将纯弯曲力学模型与典型拱形的偏转坐标进行拟合,得到的回归系数为0.9994,验证了所使用的纯弯曲模型的适用性。然而,虽然基于光学显微镜的干涉测量法对于测量有效直径低至124 nm的纳米线的偏转是有效的,但是读数策略的分辨率限制可能会阻碍对直径明显较小的纳米线的检测。应用光学显微镜策略来检测单个纳米管是不可行的,因为它们小到无法与光发生相互作用,因此必须依赖于透射电子显微镜或原子力显微镜的更高的分辨率能力。

静态技术评估单一状态下(即剥离前端保持在单个位置时)的一维界面,因此其本质上无法探测界面的整个长度。因此,这种技术无法检测界面的黏附性能是否会沿其长度发生变化。Mead等[76]的研究结果明显体现了这一限制,在对11个纳米线进行检测后,其提供的标称黏附能值的相对标准偏差为 $\pm 62\%$ 。作者认识到该偏差超出了与实验设置相关的不确定性的范围,并假设这种偏差可以归因于沿纳米线长度的非均匀界面条件。具体来讲,所得出的结论是,纳米线在离散的位置与基底形成接触。这种界面条件的性质及其对评估一维界面黏附性的影响将在第5节中详细讨论。不过,一维界面存在非均匀条件的证据更加突出了使用静态方法进行探测的局限性。因此,能够探测一维界面整个长度的准静态技术更适用于黏附能评估,具有更高的重复性和统计显著性。

4. 基于分离的技术

4.1. 力-距离测量

源于对利用碳纳米管作为增强型原子力显微镜微悬臂梁探针尖端的兴趣,出现了首个研究一维材料在分离过程中黏附行为的实验工作[134]。碳纳米管的一端黏附在商

用微悬臂梁探针的锥体尖端，使其保持从探针上悬挑出来，其纵轴垂直于主微悬臂梁。此处称这样组装的探针为“碳纳米管-微悬臂梁探针”。这种探针的碳纳米管部分提供了一个稳健性高且可功能化的尖端，能够对高纵横比样品进行高分辨率成像[36,135]。这一领域的首个研究活动通常依赖于商用原子力显微镜的力传感能力来探索碳纳米管的黏附行为。具体来说，在碳纳米管尖端从接近基底表面到退回的过程中，尖端和基底之间垂直的吸引力和排斥力会导致主微悬臂梁的垂直偏转。这种偏转通常使用光束偏转（OBD）方法进行检测，并通过微悬臂梁的弹簧常数与法向力成正比。因此，在直接观察一维材料在界面形成和分离过程中的变形状态时，这种实验设置本质上是“盲目的”。所以碳纳米管的变形行为只能从具有相应假设集的力学模型中推导出来。

2000年，Akita等[35]（MS #5）测量了碳纳米管-微悬臂梁探针和聚碳酸酯（PC）表面之间的黏附力。在扫描电子显微镜内使用电子束诱导沉积非晶碳来组装碳纳米管-微悬臂梁探针[36]。首先将碳纳米管从高度顺应的微悬臂梁表面分离出来，对其力-距离响应进行校准。要做到这一点，先将碳纳米管的自由端与顺应的微悬臂梁平面表面进行直线接触，如图6（a）[35]所示。然后将刚性悬臂梁水平向左位移，使碳纳米管发生偏转并弯曲。在测试期间，通过扫描电子显微镜观察具有已知弹簧常数的顺应悬臂梁的偏转，从而得到力-距离位移关系。对相同的碳纳米管在不同的接触长度下重复此过程，得到相应的力常数。然后使用碳纳米管-微悬臂梁探针对含有凹坑的聚碳酸酯圆盘表面进行敲击式扫描。当扫描凹坑时，碳纳米管的自由端会与凹坑的侧面接触，因而假定其自由端一部分形成线接触，如图6（b）[35]所示。只有当探针移动到远离表面一定的水平距离后，碳纳米管才会从侧面分离。然后利用预先校准的碳纳米管力常数推导出黏附剂拉脱力为10 nN（表1）。Akita等[35]得出结论，各向同性材料的连续介质力学理论仍然适用于解释在此类测试中碳纳米管的行为。

Akita等[35]没有直接观察到在与聚碳酸酯圆盘相互作用过程中碳纳米管的偏转形状。校准的力常数的应用假定碳纳米管在敲击式扫描过程中的变形结构与校准实验的变形结构相匹配。在确定碳纳米管的有效长度时，还必须假定碳纳米管与120 nm深的凹坑侧壁的完全构象。关于这些假设的不确定性被引入计算的黏附力中。计算出的黏附力只适用于分离结构、界面黏附面积（接触长度）、碳纳米管的直径和壳层序数，使得该力难以与其他实验结果进行比较。假设碳纳米管的黏附长度与侧面的整个

高度相对应，可以计算出单位黏附长度的黏附力为 $0.083 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ （表1）。

2004年，Chen等[135]也研究了碳纳米管-微悬臂梁探针的黏附行为，以便更好地定义敲击式成像过程中尖端诱导的加宽效应。考虑了在弯曲之前垂直取向的碳纳米管末端与基底水平表面形成单点接触的情况，没有考虑碳纳米管的构象，即一维界面的形成。2005年，Dietzel等[136]认识到，进一步压缩碳纳米管-微悬臂梁探针的碳纳米管尖端会导致与基底的单点接触，从而导致碳纳米管弯曲以及其末端沿基底表面滑动。通过评估调幅过程中微悬臂梁频移和阻尼中存在的黏附滞后，研究人员认识到可能会发生完全不同的黏附接触，但没有阐明是否形成了一维界面。2005年，Strus等[137]利用动态力显微镜研究了碳纳米管-微悬臂梁探针和纹理基底之间的相互作用。

2008年，Bhushan等[105]（MS #6）制作了碳纳米管-微悬臂梁探针，其中碳纳米管垂直于主微悬臂梁，与Akita等[35]使用的探针结构类似。要实现碳纳米管转移，首先要在供体尖端和最终微悬臂梁尖端之间施加偏置电压以改善对准，然后进行物理焊接以将碳纳米管固定到微悬臂梁上，最后通过焦耳加热将碳纳米管与供体尖端分离。然后在商用原子力显微镜中安装并驱动碳纳米管微悬臂梁探针，以使多壁碳纳米管（MWCNT）与硅、铝和云母基底接触和分离。同时记录微悬臂梁的偏转及压电定位器的垂直位置，从而获得“未校准”的力-距离曲线，如图6（c）[105]所示。之所以此处的力-距离曲线是未校准的，是因为y轴是根据微悬臂梁偏转给出的，而不是根据力给出的。推导出力-距离曲线上的特征与碳纳米管在接近和收缩过程中不断变化的变形结构相对应，图6（d）展示了每个步骤的建议结构[105]。在图6（c）中，A点对应于碳纳米管末端与基底之间的初始接触[图6（d）中的阶段（ii）]。在A点和B点之间，观察到微悬臂梁偏转和压电位置之间存在线性关系；这是由于碳纳米管没有变形，只有主悬臂梁发生偏转。只有当施加的力在B点达到碳纳米管的临界弯曲力时，碳纳米管才开始弯曲[图6（d）中的阶段（iii）]。最初，弯曲被认为是以碳纳米管末端与基底保持点接触的方式发生的，正如Chen等[135]之前所描述的那样。然而，在B点之后，力-距离曲线显示了一系列锯齿状特征，这些特征在较长的压电位移范围内遵循相对恒定的微悬臂梁偏转，直到微悬臂梁的硅尖端在C点与基底发生接触。Bhushan等[105]将这种锯齿行为归因于碳纳米管的弯曲[图6（d）中的阶段（iii）]和其末端沿基底的滑动[图6（d）中的阶段（iv）]之间的竞争。这个过程是由黏附和摩擦决定的。在C点之后，可以认为碳纳米管

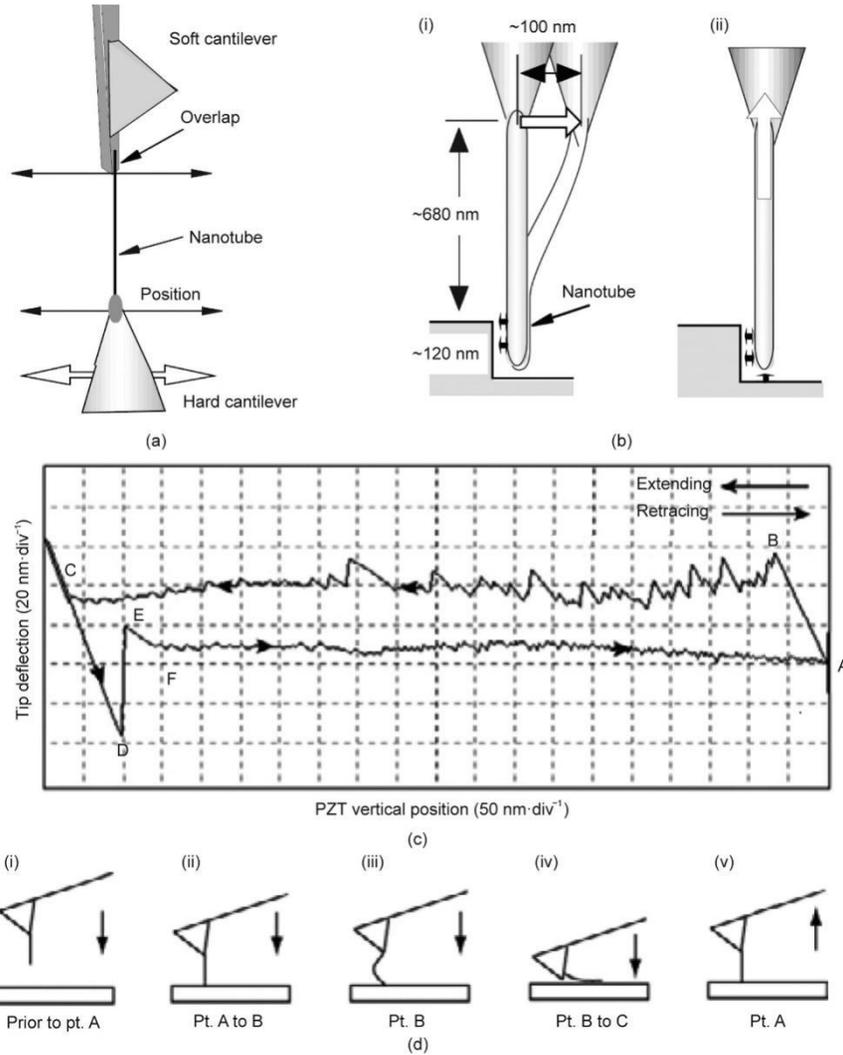


图6. (a)、(b) 垂直排列的碳纳米管-微悬臂梁探针与样品表面存在的侧壁接触，由 Akita 等[35]提供 (MS #5)。(a) 用于碳纳米管力-偏转校准的实验配置示意图；(b) 碳纳米管-微悬臂梁的横向运动导致碳纳米管尖端与侧壁接触和分离。(c)、(d) 垂直方向的碳纳米管-微悬臂梁探针与平面基底的附着-分离，由 Bhushan 等[105]提供 (MS #6)。(c) 未校准的力-距离接近-收缩曲线；(d) 接近-收缩过程的每个阶段：(i) 探针向表面下降；(ii) 碳纳米管末端与基底相接触；(iii) 碳纳米管的欧拉弯曲；(iv) 碳纳米管末端的滑动点接触，可能形成线接触；(v) 探针收缩。 $\text{nm}\cdot\text{div}^{-1}$ ：图中每格的纳米数；PZT：压电换能器；A-F：力-距离曲线上的特定点；pt.：点。(a)、(b) 经许可转载自参考文献[35]；(c)、(d) 经许可转载自参考文献[105]。

完全弯曲且不能再进一步发生偏转。因此，压电定位器的进一步降低只会使硅悬臂梁偏转，因而再次提供线性力-距离关系。收缩时，硅悬臂梁从D点卡出到E点，并观察到另一个锯齿区域，直到碳纳米管脱离A点。需要注意的是，接近和收缩过程中的微悬臂梁偏转不仅取决于其弹簧刚度，还取决于碳纳米管的刚度。因此，施加的力和微悬臂梁偏转之间的关系并不总是线性的；相反，它也非线性地依赖于碳纳米管变形结构。计算了与碳纳米管-微悬臂梁探针的附着和分离相关的黏附力（表1）。

Bhushan 等[105]指出，计算出的黏附力由碳纳米管和硅微悬臂梁尖端的贡献组成。例如，在硅尖端卡出期间（在D点和E点之间），部分碳纳米管也可能分离，且无法在相应的力-距离曲线中隔离出这种情况。此外，垂直排

列的碳纳米管只能通过滑动来贴合基底，因此在B点和C点之间同时发生滑动和弯曲。因此，与黏附相关的力无法与摩擦力分开。与接近相关的力远高于收缩的力，并且预计该力是由于接近过程中摩擦力的显著贡献所导致的。该结果表明，垂直方向的一维材料并不太适合表征与摩擦力无关的黏附力。

为了表征一维材料的黏附性，Strus 等[77,107]在2008年 (MS #7) 和2009年 (MS #8) 组装了碳纳米管-微悬臂梁探针，并采用另一种结构，使碳纳米管能够在不滑动的情况下可控地从基底上剥离。多壁碳纳米管附着在无尖端的微悬臂梁上，使碳纳米管的纵轴平行于微悬臂梁轴，分别如图7 (a) 和 (b) 扫描电子显微镜照片[77,107]所示。该探针结构与 Bhushan 等[105]以及 Akita 等[35]使用的不同。

同。纳米管的转移和固定是通过应用偏置电压来实现的[138]，类似于 Bhushan 等[105]的研究。为了研究纳米管在不同基底上的黏附行为，使用商用原子力显微镜系统进行了接近-收缩测试，使纳米管与基底平行。测试的接近和吸引阶段的理论与实验的剥离力-距离曲线分别如图 7 (c) 中的 (i) 和 (d) [77]所示。由于基于原子力显微镜的技术不能用于直接观察碳纳米管的变形形状，因此通过与弹性模型得出的理论曲线进行比较来解释实验力-距离曲线上的特征 (表 2) [102]。

理论上的力-距离曲线[图 7 (c) 中的 (i) [77]]表明，由于碳纳米管平行于基底表面，因此可以同时产生多个偏转轮廓。具体来说，碳纳米管可以呈现 S 形[图 7 (c) 中的 (ii)]或呈现弧形偏转轮廓[图 7 (c) 中的 (iii)] [77]。图 7 (c) 中的 (i) [77]中的黑色曲线表示偏转方案，此时纳米管可以采用最小能量状态。红色虚线标定接近曲线，蓝线标定收缩曲线。实验表明，接近和收缩发生在恒定的压电位移速率下，因此，并不能得到所有的最小能量曲线。这种情况被描述为理论接近和收缩曲线上的不连续性，其中碳纳米管突然切换偏转状态。在收缩过程中，预计碳纳米管将与基底界面产生线接触，并最初以 S 形偏转[图 7 (c) 中 (i) 的粉色虚线]。接下来，预计碳纳米管将不连续地过渡到一个拱形的偏转轮廓，并与基底保持单点接触。利用该模型进一步推断，对于小纵横比的纳米管而言，S 形剥离过程中收缩微悬臂梁所做的功主要与系统界面能的变化 (即纳米管剥离前端的扩展) 有关。相反，在碳纳米管的弧形偏转过程中，所做的功主要与应变能的变化有关 (即纳米管的进一步弯曲)。后一种预测是直观的，因为界面状态仍然是一个点接触 (即没有生长或后退)，直到碳纳米管最终分离。

实验得到的力-距离曲线表现出与理论曲线相同的特征。从 S 形剥离到弧形偏转的明显转变是由载荷的突然下降定义的，而点接触与载荷的逐渐增加有关，直到分离[图 7 (d)]。然而，有一个不同之处：在接近结束和开始收缩时，微悬臂梁的卡入和卡出在载荷-位移曲线上产生了明显的特征，与 Bhushan 等[105]观察到的相似。在剥离过程中，认为系统处于准静态平衡，即纳米管释放的应变能速率等于界面的黏附能。因此，通过对仅与 S 形剥离相关的收缩曲线段限定的区域面积求和来量化在多壁碳纳米管与各自基底之间形成的界面总黏附能。因此，有必要明确定义与微悬臂梁卡出相关的收缩曲线段，并忽略该收缩曲线段[可以在图 7 (d) 的插图中观察到]。图 7 (d) 中的绿色阴影区域显示了用于量化界面黏附能的区域。获得了多壁碳纳米管与高度有序热解石墨 (HOPG)、聚酰亚胺

和环氧树脂之间界面的标称总黏附能值，如图 7 (e) 和表 1 所示。

Strus 等[77]获得的定义明确且可重复的力-距离曲线与 Bhushan 等[105]研究的碳纳米管-微悬臂梁探针在接近和收缩过程中表现出的黏滑滑动行为形成对比[见图 6 (c) 中的锯齿图]。这些结果表明，带有平行排列碳纳米管尖端的碳纳米管-微悬臂梁探针是实现可控的非滑动保形 S 形剥离行为的理想选择，因此非常适合于一维界面的基本表征。Strus 等[77]进行的接近-收缩测试能够轻松实现，探针足够坚固，允许在探针失效之前进行数百次剥离测量。因此获得具有高统计显著性的标称总黏附能。

尽管如此，根据之前基于原子力显微镜的技术，Strus 等[77]在测试过程中无法直接观察到碳纳米管的变形形状，这使得他们无法验证碳纳米管是否与基底精确对准。此外，不能确定 S 形剥离过程中碳纳米管在给定时刻的接触长度，从而无法获得单位碳纳米管长度值的黏附能。假设碳纳米管的整个悬臂梁长度能够与基底形成接触，Strus 等[77] 估计了每单位管长度的黏附能的下界值，如表 1 所示，并指出了这个假设的局限性。更具体地说，在测试过程中，预计部分碳纳米管会在硅微悬臂梁的卡出过程中分离，这与上述假设相反。Strus 等[77]还强调，在收缩曲线中通常会观察到多个不连续性曲线。这些额外的不连续部分可能是由于碳纳米管不完全贴合基底而产生的，并且可能源于碳纳米管或基底表面的粗糙或缺陷。沿图 7 (b) [77]中的多壁碳纳米管可以观察到这种粗糙的分布。力-距离曲线中的多个不连续部分也可能产生有关碳纳米管从 S 形剥离转变成弧形偏转的不确定性。正如前文 Chen 等[104]所述，不完全构象也可能有助于解释高度有序热解石墨基底上多壁碳纳米管的近似单位面积黏附能值比两个单壁碳纳米管之间的低两个数量级的现象。

Buchoux 等[108] (MS #9) 和 Li 等[109] (MS #10) 分别于 2011 年和 2015 年应用他们定制的基于干涉测量的原子力显微镜设备来研究直径比之前研究的碳纳米管小得多的单壁碳纳米管的剥离。一般可以假设，对用于制造碳纳米管-微悬臂梁探针的纳米处理方法而言，单壁碳纳米管太小[单壁碳纳米管直径 (ϕ) = 3.7 nm [108]，而多壁碳纳米管 $\phi = 40.0$ nm [107]]。根据这一假设，碳纳米管是使用化学气相沉积直接生长在微悬臂梁顶端[139]。基于干涉测量的原子力显微镜 (光束偏转方法的另一种读出方法)，能够在接近和收缩过程中提供微悬臂梁偏转的时频分析，甚至是在碳纳米管与基底产生接触时[140]。因此，可以评估接触式碳纳米管的动态刚度，从而以更高的精度定义其固有力学性能。每项研究都使用了不同的测试配

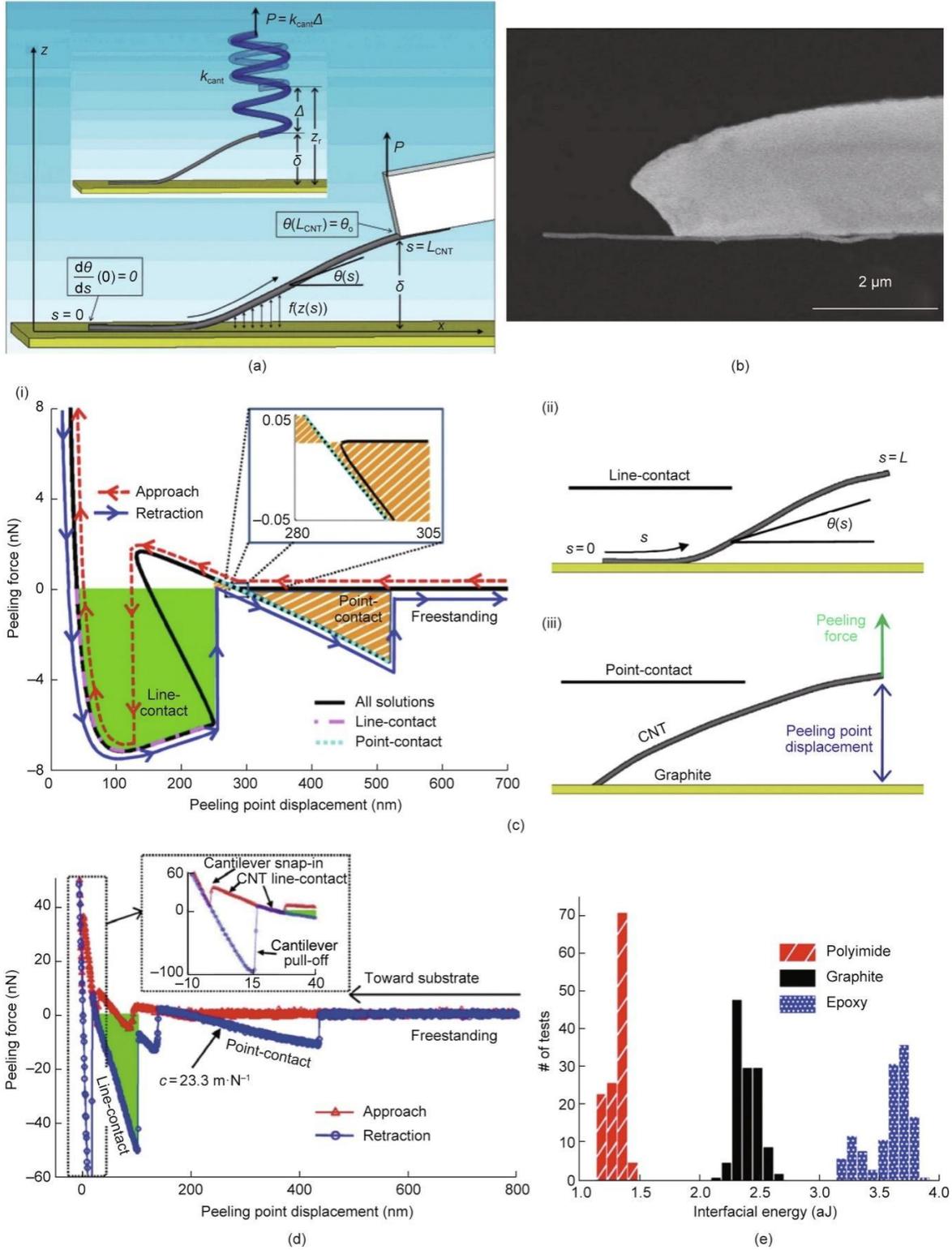


图7. (a) Strus等[107] (MS #7) 通过平行排列的碳纳米管-微悬臂梁探针从平面基底上剥离多壁碳纳米管。示意图显示了多壁碳纳米管从平面基底上形成的S形剥离。(b) ~ (e) Strus等[77] (MS #8) 对评估黏附能的碳纳米管剥离技术的改进：(b) 多壁碳纳米管尖端固定在微悬臂梁上的扫描电子显微镜照片。(c) 理论上推导出的多壁碳纳米管从基底上接近-收缩的力-距离曲线（不包括悬臂梁附着-分离过程）(i)。线接触发生S形剥离的区域用绿色填充。通过点接触发生弧形分离的区域用橙色填充。(ii)、(iii) 线接触和点接触的示意图。(d) 从高度有序热解石墨基底中剥离碳纳米管的实验得到的力-距离曲线。绿色填充表示预计会发生S形剥离的区域，并用于量化总黏附能。(e) 在石墨、聚酰亚胺和环氧基底上剥离得到的总黏附能分布的直方图。 P ：微悬臂梁施加的力； K_{cant} ：微悬臂梁弹簧刚度； z_r ：压电位移； δ ：碳纳米管总偏转量； Δ ：微悬臂梁偏转量； s ：沿碳纳米管纵轴距剥离点的弧长/距离； x ：沿 x 轴距剥离点的距离； θ ：碳纳米管斜率/碳纳米管纵轴与 x 轴之间的夹角； L_{CNT} 以及 L ：沿 x 轴投影的碳纳米管长度； $f(z(s))$ ：单位长度下碳纳米管-基底相互作用力； c ：表示力-距离曲线斜率的常数；# of tests：测试次数。(a) 经许可转载自参考文献[107]；(b) ~ (e) 经许可转载自参考文献[77]。

置：分别关注悬臂梁式碳纳米管[108]和碳纳米管环[109]从不同基底上的剥离。当使用悬臂梁式碳纳米管配置时，碳纳米管的纵轴与基底成一定角度，这与Strus等[77]的剥离力谱不同。如前所述，Bhushan等[105]（MS #6）观察到，在类似配置下的碳纳米管在构象过程中倾向于沿着基底滑动。相比之下，Buchoux等[108]认为，由于测试的碳纳米管特别长，悬浮段的偏转优先于沿基底的滑动发生。在剥离过程中使用弹性模型预测碳纳米管的变形形状（表2）[98]，证明剥离前端附近的碳纳米管弯曲形状保持相对稳定，与测量的剥离力的稳定状态对应。界面黏附能等于存储在这个局部段内的应变能，简单地由局部曲率半径来定义。在Li等[109]研究的碳纳米管环分离过程中，倾向于形成两个独立的剥离前端。分别获得了石墨、高度有序热解石墨、金、云母、铂和硅这几种基底单位管长度的界面黏附力，如表1所示。

迄今为止描述的基于分离的技术证明了原子力显微镜强大的能力，可以通过力反馈的控制方式在基底上进行碳纳米管的接近和收缩。然而，原子力显微镜尚未普遍用于纳米线黏附的研究。这部分归因于与纳米管相比，纳米线显著提高的弯曲刚度值和表面积所带来的额外的实验困难。更具体地说，与纳米管中应用相同的过程相比，探针组装过程中纳米线的处理和固定以及测试过程中纳米线的驱动都更加难以实现。例如，由于纳米线的弯曲刚度较高，如果纳米处理过程中纳米操作施加的力发生错位，可能会导致探针组装过程中纳米线在正确固定之前被“弹开”（即纳米线中应变能的动态释放可以克服其与表面结合的黏附能，从而推动其离开）。纳米线也不容易被切割，因此，Bhushan等[105]（MS #6）和Strus等[77]（MS #7）开发的焦耳加热方法（将碳纳米管分离作为探针组装的一部分）不能用于本文。此外，纳米线更大的表面积有利于在测试过程中产生更高的黏附力。这就要求纳米线和微悬臂梁或执行器之间的连接非常牢固，以确保在收缩过程中不会发生故障。因此，纳米线固定通常需要使用气体喷射系统（GIS）来沉积坚固的材料，如电子束诱导沉积铂或钨。更大的黏附力的存在也需要更显著的执行器位移，以实现测试过程中的分离。这种位移很容易超过商用原子力显微镜的压电定位器的典型位移范围（约3 μm ）。

2010年，Xie和Régnier [110]（MS #11）开发了一种基于原子力显微镜的双探针纳米光镊设备，允许将纳米线直接从基底上剥离以进行黏附表征。该设备由两个单独驱动的力传感微悬臂梁组成，具有相对的尖锐可见尖端，可以通过协调运动接触在一起[141]。独特之处在于，这项

技术依赖于在原位抓住目标纳米线。通过这种方式，使用单一的实验配置来定位一个位于基底上的纳米线，将其抓住然后剥离。因此，不需要单独的实验配置来先将纳米线固定在一个微悬臂梁上。首先通过使用单个微悬臂梁的原子力显微镜扫描来定位沉积在300 nm 一氧化硅-硅基底上的硅纳米线。为了进行剥离，将两个微悬臂梁尖端与纳米线两侧的基底接触，并驱动其向纳米线施加压缩载荷，以确保牢固的抓握。纳米线既可以在一端被抓住，如图8（a）[110]所示，也可以在其中心被抓住；此处将这些配置分别称为“端点”和“中心点”剥离。一旦抓住后，通过抬起悬臂梁，将纳米线从基底上剥离，并记录相应的悬臂梁偏转，以产生力-距离曲线，如图8（b）[110]所示。对端点和中心点剥离进行理论分析，分别形成如图8（c）和（d）所示的偏转形状[110]。与前文讨论的技术不同，在纳米线的端点剥离过程中，允许用镊子将其被抓住的一端围绕接触点旋转。预计纳米线将形成一个弧形的偏转曲线，类似于Buchoux等[108]（MS #9）观察到的情况。

硅纳米线沿其长度表现出明显的锥度，预计将为力-距离曲线引入伪迹。具体地说，紧邻剥离前端的界面接触区域的宽度可能会随着剥离前端逐渐变细的过程而发生变化，从而改变剥离力。Mead等[76]（MS #4）提出了一个关于如何在黏附测试中解释纳米线逐渐变细的例子。图8（b）[110]中的收缩曲线上出现的不连续部分可能是由于纳米线在纳米光镊的控制范围内滑动，也可能是纳米线和基底之间的多粗糙度界面接触的结果（下文将更详细地讨论剥离过程中的黏滑问题）。所得到总的界面黏附能见表1。

Strus等[77]（MS #7）、Bhushan等[108]（MS #6）以及Xie和Régnier [110]（MS #11）提出的实验方法都依赖于原子力显微镜微悬臂梁在其一维材料与基底的黏附和分离过程中提供力-距离来测量；研究人员随后计算力-距离曲线所限定的面积，以评估总黏附能。重要的是要考虑这种新的量化黏附能的方法的局限性和不确定性。具体来说，无论一维材料-微悬臂梁探针的配置如何，微悬臂梁组件（无论是有尖端还是无尖端）都必须靠近基底，以使一维材料有效地贴合并与基底形成线接触。因此，三项研究中力-距离曲线的最终接近段和初始收缩段对应于各自微悬臂梁的卡入和卡出，如图6（c）[105]和图7（d）[77]所示。Strus等[77]（MS #8）区分了力-距离曲线哪一部分对应于微悬臂梁的卡入和卡出。这使得微悬臂梁与基底的相互作用的工作可以被省略。然而，一维材料和微悬臂梁之间的物理连接决定了一维材料的相当一部分将贴合或剥离，以便分别促进微悬臂梁的卡入和卡出。因此，微悬臂

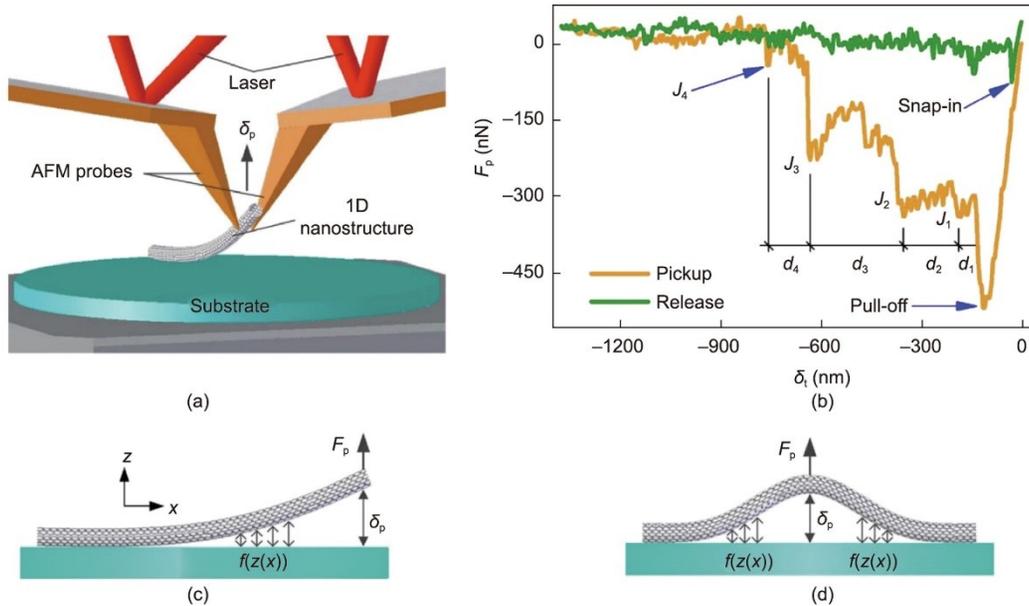


图8. 由 Xie 和 Régnier [110] (MS #11) 使用的双微悬臂梁纳米光镊进行纳米线剥离。(a) 纳米光镊设置示意图。通过抓住纳米线的端点或中心点，尖端的协调运动被用于将硅纳米线从基底上剥离。(b) 从末端剥离纳米线的力-距离接近和收缩曲线。不连续的跳跃被标记为 $J_1 \sim J_4$ ，相应的位移被标记为 $d_1 \sim d_4$ 。(c) 抓住并抬起纳米线的一端以通过单一裂纹前端诱导剥离；(d) 抓住并抬起纳米线的中心以通过两个裂纹前端诱导剥离。 δ_p ：纳米线与基底之间剥离位置的距离； F_p ：微悬臂梁施加的剥离力； δ_i ：纳米光镊位移； $f(z(x))$ ：单位长度纳米线-基底的相互作用力。经许可转载自参考文献[110]。

梁的卡出总是会掩盖力-距离曲线上二维材料的部分剥离序列。原子力显微镜设备通常不提供在一维材料剥离过程中监测裂纹前端的方法。因此，在任何情况下，计算出的总黏附能值将只对应于一维界面的任意长度。因此，无法精准地确定每单位黏附面积或单位长度的黏附能。

迄今为止所描述的基于原子力显微镜的分离技术相较于静态技术具有明显的优势，因为它们允许通过评估力-距离曲线来检测一维界面相当长的界面条件。然而，明显的不确定性仍然存在，因为这种技术缺乏直接观察一维材料在附着和分离过程中的变形形状和黏附长度的能力。直接观察剥离前端能够便于计算单位长度的界面黏附能，也有助于阐明剥离力与剥离角之间的关系。直接观察一维材料的偏转形状也可以阐明剪切力和（或）摩擦力在分离过程中是否发挥重要作用。在下一节中，将探讨能够直接可视化目标一维材料的变形行为的分离技术。

4.2. 定性变形可视化的力-距离测量

2009 年，Manoharan 和 Haque [111] (MS #12) 使用光学显微镜直接观察了纳米线与基底接触和脱离时的变形行为——这是直接观察一维黏附过程的重要一步。此处选择进行研究的纳米线样品足够大 ($\phi = 100 \text{ nm}$)，可以反射足够的光，从而能够使用 100 倍光学显微镜检测其偏转形状。纳米线从一个微机电系统 (MEMS) 力传感器（通过电子束诱导沉积固定）中悬挑出来，连接到一个压电执行器上，如图 9 (a) [111] 所示。纳米线位于光学显微镜

下硅基底的边缘，如图 9 (b) [111] 所示。光学显微镜可视化允许微悬臂梁被放置在基底边缘较小的间隔距离处，从而避免了与 Strus 等 [77] (MS #7) 描述的微悬臂梁卡入相关的问题。在这种结构下，接近和收缩过程中的纳米线黏附在基底上时的偏转垂直于光学器件的焦平面，导致纳米线散焦。在卡入过程中，只有纳米线尖端发生散焦，对应于一个弧形的单点接触。在收缩过程中，散焦沿着纳米线的长度逐渐消退，对应于 S 形剥离。在纳米线重新聚焦的瞬间观察到卡出，此时利用传感器的卡出距离和预校准刚度获得了 165 nN 的黏附力（表 1）。Manoharan 和 Haque 使用光学显微镜来精确定位纳米线卡出的实例是新颖的 [111]；然而，观察结果是定性的，因此并不能充分证明光学显微镜的定量潜力。

正如 Mead 等 [76] (MS #4) 所指出的那样，光学显微镜有限的空间分辨率限制了其检测较小直径纳米线的能力。为了直接观察较小直径的纳米管和纳米线在界面形成和分离过程中的变形，需要更高分辨率的扫描电子显微镜。最初，扫描电子显微镜仅用于定性方法：帮助在成像平面内对准一维材料，并验证理论化的变形模式。在 2008 年和 2009 年，Ishikawa 等 [112, 142] (MS #13 和 MS #14) 在扫描电子显微镜下从高度有序热解石墨、云母和氯化钠基底上剥离了多壁碳纳米管，并可以直接观察到碳纳米管的变形状态。将多壁碳纳米管附着在一个预校准的压阻自传感微悬臂梁上，碳纳米管平行于基底。获得扫描电子显微镜照片的同时，记录了力-距离的接近-收缩曲

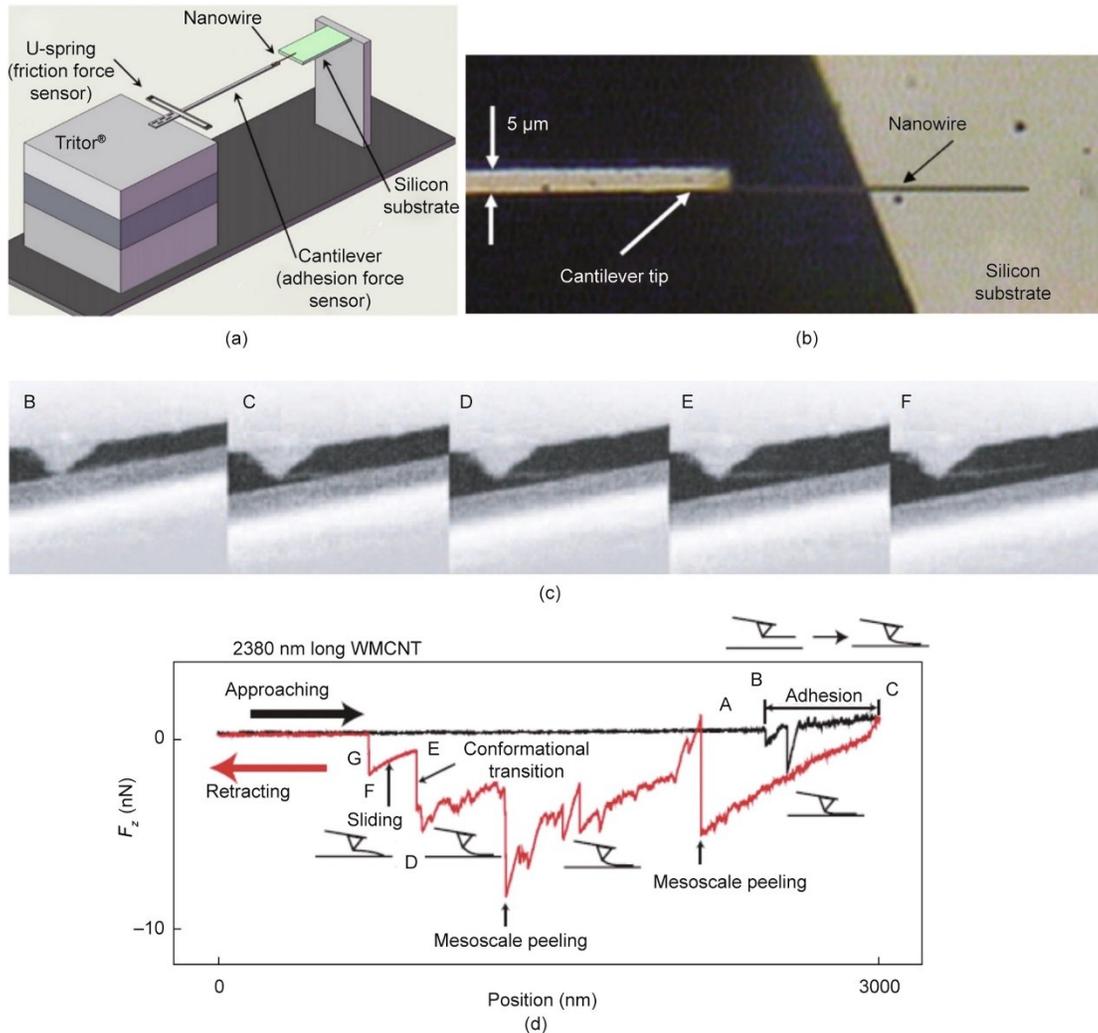


图9. (a)、(b) 由 Manoharan 和 Haque [111] (MS #12) 在光学显微镜下使用微机电系统力传感器进行的纳米线黏附研究。(a) 显示氧化锌纳米线在与硅基底接触时从微机电系统力传感器中悬挑出来。(b) 位于硅基底上方的悬臂梁式氧化锌纳米线的光学显微照片。晶片的边缘清晰可见, 提供了控制纳米线黏附长度的能力。(c)、(d) 由 Ishikawa 等[142] (MS #14) 研究的单壁碳纳米管和平面基底之间的原位扫描电子显微镜界面黏附特性表征。(c) 扫描电子显微镜照片显示了从基底上剥离碳纳米管的不同阶段。S形剥离发生在框架C和D之间, 点接触发生在框架E和F之间。(d) “长”多壁碳纳米管的力-压电-位移接近-收缩曲线。对扫描电子显微镜照片对应的实例进行了划分。对中尺度间歇性剥离相关的不连续性进行了划分。 F_z : 垂直力。(a)、(b) 经许可转载自参考文献[111], (c)、(d) 经许可转载自参考文献[142]。

线。这使得研究人员可以直接观察到碳纳米管的S形剥离和弧形偏转, 如图9(c) [142]所示。变形模式之间的过渡也与明显的力不连续性相关, 如图9(d) [142]所示。在参考文献[112]中, 通过考虑接近-收缩曲线所限制的整个区域, 得到一个多壁碳纳米管的总黏附能值为78 keV (表1)。扫描电子显微镜的观察结果见参考文献[142]。这些结果直接表明, 在弧形偏转过程中, 碳纳米管的末端接触倾向于沿基底滑动, 证实了 Bhushan 等[105] (MS #6) 的假设。剥离力曲线表现出较小的规则扰动, 并与原子尺度的随机滑动引起的纳米级间歇性黏附有关。此外, 较长的碳纳米管在剥离过程中倾向于表现出一些相对较大的不连续性[图9(d)], 并与碳纳米管在基质上构象较差而导致的中尺度间歇性黏附有关。最后, 当剥离速度增大, 在

向点接触过渡的过程中的剥离力会略微降低, 而完全脱离过程中获得的拉脱力则会增加。

Ishikawa 等[112,142]证明, 扫描电子显微镜的高分辨率成像能力不仅成功地验证了碳纳米管在变形模式之间的过渡, 而且还证实了滑动和摩擦在一维界面的分离中起到主要作用。因此, 如果不考虑由于滑动引起的能量耗散, 而假设黏附能与收缩微悬臂梁所做的总功相等, 来评估黏附能, 可能会导致估值过高。除了这些发现之外, 扫描电子显微镜照片还揭示了在扫描电子显微镜的焦平面内精确对准探针和基底的挑战。更具体地说, 非理想对准会导致形成的界面被错位的基底遮挡[图9(c)]。在这种情况下, 无法确定碳纳米管剥离过程中裂纹前端的位置, 从而无法确定碳纳米管的总黏附长度。然而, 为了计算单位接

触长度参数的黏附能, 需要精确地测量黏附长度。被遮挡的界面也使得所描述的由较长碳纳米管表现出的中尺度间歇性粘附无法被证实。

4.3. 定量变形可视化

2007年, Desai和Haque [113] (MS #15) 首次使用扫描电子显微镜获得一维材料的可视化, 其中可以直接量化材料在附着和分离过程中的变形形状。氧化锌纳米线从透射电子显微镜滤线栅[143]的边缘悬挑出来, 并安装在扫描电子显微镜室内。将无尖端微悬臂梁的平面与纳米线的自由端进行接触, 从而发生点接触, 如图10(a) [113]所示。从扫描电子显微镜照片中可以清楚地观察到纳米线在卡出前的偏转轮廓。采用Euler-Bernoulli梁理论模型来近似偏转(表2); 计算得到的黏附力见表1。这种基于分离的方法首次实现了仅使用观察到的一维材料的偏转轮廓即可量化黏附力, 而无需依赖于微悬臂梁力反馈或执行器位移。

Zheng等[114] (MS #16) 和Ke等[115] (MS #17) 在2010年进行的两个突破性实验, 首次在扫描电子显微镜内实现了剥离过程中一维材料的量化可视化。在这些工作中, 获得了整个剥离过程的扫描电子显微镜照片。然后, 研究人员通过评估观察到的变形行为来量化黏附能, 而不是依赖于专用的力传感器或来自执行器的位移反馈。在这两项研究中, 目标样本都由碳纳米管束组成。这种碳纳米管束与Ke等[75] (MS #2) 所研究的管束相似。方便的是, 当线束与钨探针接触时, 它们仍然紧密黏附; 因此, 不需要使用电子束诱导沉积或焦耳加热进行进一步固定。

在Zheng和Ke [114]的工作中, 通过钨探针的精确驱动, 将碳纳米管纤维折叠成环状结构, 使其对准扫描电子显微镜的焦平面。然后, 该环状结构反复地与金薄膜/硅基底接触并脱离。接近和收缩过程中的扫描电子显微镜观察显示, 环在基底上形成了有两个裂纹前端的线接触, 如图10(b) [114]所示, 类似于Li等[109]后来在2015年实现的结构 (MS #10)。采用弹性模型近似环的偏转形状, 其中探针施加的点载荷由接触环段的界面黏附力来平衡, 如图10(c) [114]所示(表2)。在整个附着和分离过程中, 变形模型与实验观察到的环轮廓能够较好地吻合。

Zheng和Ke [114]从他们的理论模型中推导得出, 两种同时发生的变形状态在收缩过程中是稳定的, 可以被认为类似于由Strus等[77] (MS #8) 建模、由Ishikawa等[142] (MS #14) 观察到的悬臂梁式碳纳米管所表现出的双稳态S形和弧形偏转轮廓。更具体地说, 在给定的拉力下, 环可以与基底形成线接触或点接触; 相关的环轮廓如

图10(d) [114]所示。尽管如此, 实验中并没有观察到点接触变形轮廓。当接触碳纳米管纤维时, 并不能观察到所形成的界面, 因为它被基底本身所遮挡。这是由部分垂直排列基底的散焦造成的, 因为其位于电子束的焦平面上方。这一观察结果表明, 显微镜中与聚焦深度相关的现象将会给可视化带来挑战, 特别是当实验配置需要面向不同空间平面的多个组件时。

Ke等[115] (MS #17) 诱导碳纳米管纤维从悬浮的碳纳米管束中剥离, 以表征束中的单壁碳纳米管之间的黏附相互作用。这项工作不同于迄今为止所讨论的大多数基于分离的研究, 这些工作研究了一维材料和平面基底之间形成的界面。使用Ke等[75] (MS #2) 描述的方法获得了带有部分分层纤维的悬浮碳纳米管束。图10(e) [115]中的扫描电子显微镜照片(插图)显示了一种末端悬垂的部分分层纤维。悬垂端被黏附在一个驱动的钨尖端上, 随后被拉出, 以进一步使其与主悬浮纤维分层。剥离段足够长时, 精心控制钨尖端的位置和驱动方向, 就能够以一个相对恒定的剥离角发生稳态剥离。在这种结构下, 碳纳米管束的弹性变形局限在剥离前端附近。从扫描电子显微镜照片中提取剥离过程中的偏转形状, 并用Mikata [124]的弹性模型进行拟合(表2)。提取的坐标和与弹性模型在不同剥离阶段(即不同的裂纹前端位置)的拟合如图10(f) [115]所示。由弹性拟合所定义的剥离力提供了分层力矩。然后根据Goussev等[119]的研究, 由弯矩得到黏附能。这一推导被认为同样适用于大尺度变形的发生[144]。这一推导也被发现与Kendall [83]提出的推导方法相匹配, 并且也被用于Ke等[75] (MS #2) 的静态方法中。在给定的剥离角的情况下, 剥离力和黏附能成线性比例。

在Zheng和Ke [114] (MS #16) 以及Ke等[115] (MS #17) 的工作中, 假设纤维具有规则的六角形排列的单壁碳纳米管, 其直径约为1.36 nm。图10(g) [115]展示了一个典型碳纳米管束的高分辨率透射电子显微镜照片。在这两项研究中, 纤维内碳纳米管之间的相互作用以及碳纳米管与金薄膜基底之间的相互作用都被认为仅通过范德华相互作用发生。因此, 可以通过LJ势近似相互作用, 根据已知的施加力来确定黏附能[85–86]。通过这种方法, Zheng和Ke [114]确定了单壁碳纳米管和金薄膜之间界面的单位接触长度的黏附能为 $0.288 \text{ nJ}\cdot\text{m}^{-1}$ (表1)。类似地, Ke等[115]确定了两个单壁碳纳米管之间的单位接触长度的黏附能为 $0.126\sim 0.162 \text{ nJ}\cdot\text{m}^{-1}$ (表1)。该值与理论推导的黏附能值 $0.151 \text{ nJ}\cdot\text{m}^{-1}$ 非常吻合。

2016年, Chen等[125] (MS #18) 使用定量可视化和力传感来评估剥离碳纳米管束的黏附力。通过同时实施这

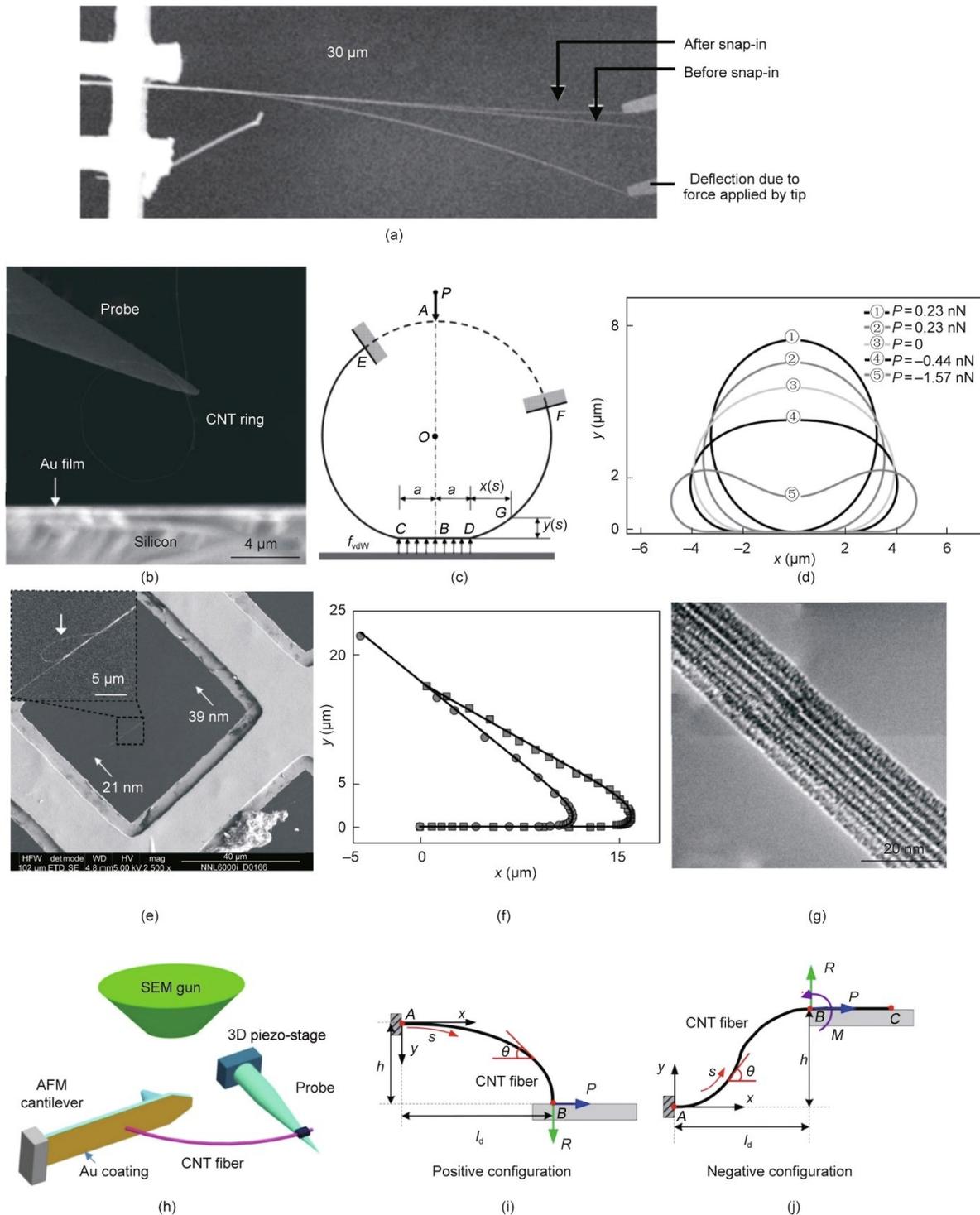


图 10. (a) 由 Desai 和 Haque [113] (MS #15) 进行的原位扫描电子显微镜观察。扫描电子显微镜照片显示了氧化锌纳米线在微悬臂梁表面的卡入。(b) ~ (d) Zheng 和 Ke [114] (MS #16) 对平面金薄膜基底上的碳纳米管纤维环的原位扫描电子显微镜界面黏附表征。(b) 碳纳米管环使用钨纳米操作尖端向基底移动时的扫描电子显微镜照片。(c) 非线性弹性模型, 其中纳米操作尖端施加的力由环的接触段的黏附力平衡。(d) 用弹性模型近似的理论环变形轮廓, 其中线接触和点接触在收缩过程中同时稳定。(e) ~ (g) Ke 等 [115] (MS #17) 对碳纳米管纤维内的单壁碳纳米管的扫描电子显微镜界面黏附表征。(e) 悬浮在透射电子显微镜滤线栅窗口上的碳纳米管纤维的扫描电子显微镜照片, 插图显示了一个部分分层的悬垂端束。(f) 剥离裂纹前端附近的束形变形。从扫描电子显微镜照片中提取坐标, 并通过非线性弹性模型近似计算曲线。(g) 典型的束状碳纳米管纤维的高分辨率透射电子显微镜照片。(h) ~ (j) Chen 等 [125] (MS #18) 对分布在微悬臂梁平面金薄膜表面上的碳纳米管纤维的原位扫描电子显微镜黏附性研究。(h) 扫描电子显微镜内的实验装置示意图。(i) 纤维的端点与金表面接触的弧形偏转, 称为“正”分离结构。(j) 一维界面滑动的 S 形偏转, 称为“负”分离。 P : 施加力; $2a$: 碳纳米管环与基底的接触长度; f_{vdw} : 单位长度的范德华力; $x(s)$ 、 $y(s)$: 分别沿 x 轴和 y 轴距离黏附剂接触位置的距离; s : 沿碳纳米管束纵轴的弧长; θ : 碳纳米管纵轴与 x 轴之间的夹角; A ~ F : 碳纳米管束上被划分出来的点; h : 碳纳米管束的总偏转; l_d : 碳纳米管束的水平跨度; R 、 P 和 M : 作用于 B 点 (碳纳米管束与基底的黏附接触点) 的垂直反作用力、水平反作用力和弯矩。(a) 经许可转载自参考文献 [113]; (b) ~ (d) 经许可转载自参考文献 [114]; (e) ~ (g) 经许可转载自参考文献 [115]; (h) ~ (j) 经许可转载自参考文献 [125]。

两种量化方法并比较它们的差异，研究人员能够研究结构缺陷如何在碳纳米管束的黏附行为中发挥决定性作用。微悬臂梁既用作与碳纳米管束界面接触的平面表面，又用作力传感器，类似于 Desai 和 Haque [113] (MS #15) 的工作。将碳纳米管束从钨尖端悬挑出来，使用电子束诱导沉积进行加固，并驱动其与微悬臂梁的背面接触，如图 10 (h) [125] 所示。对“负”和“正”的分离结构进行了研究，如图 10 (i)、(j) 所示。在每种结构下，使用弹性理论来近似实验观察到的偏转轮廓和垂直剥离力（表 2）。然后将模型中的剥离力与微悬臂梁检测到的力进行了比较。当在碳纳米管束的悬浮段内发现缺陷时，观察到实验和模型的偏转轮廓和剥离力之间存在显著差异。因此，碳纳米管束上存在的缺陷显著地改变了碳纳米管束的偏转形状和相关的剥离力。

2014 年，Roenbeck 等 [116] (MS #19) 能够可视化大直径多壁碳纳米管在从铜箔上的石墨烯以及石墨基底剥离时的变形形状，如图 11 (a) 和 (b) 所示。将多壁碳纳米管黏附在微悬臂梁上，在与 Ke 等 [115] (MS #17) 类似的结构下，以恒定的剥离角度从目标基底上剥离。剥离力由微悬臂梁偏转的扫描电子显微镜观察来确定，并通过

Kendall 剥离分析来推导黏附能 [79]。采用有限元分析 (FEA) 模型拟合实验观察到的碳纳米管偏转形状，以验证 Kendall 分析。研究人员认识到，保形多壁碳纳米管和平面基底之间形成的一维界面的宽度取决于被测试的碳纳米管的保形段在黏附相互作用下是否会被完全压平或坍塌。因此，分子动力学模拟被用来确定与给定的碳纳米管直径和壳层序数相关的界面接触宽度。表 1 给出了压平或坍塌状态所对应的多壁碳纳米管的表面能。

2016 年，Sui 等 [145] (MS #20) 对一个侧壁到侧壁的碳纳米管结进行了原位扫描电子显微镜分离。这种侧壁-侧壁结是可以在连续/宏观碳纳米管结构合成过程中形成的多种碳纳米管结之一，包括束状碳纳米管纤维和碳纳米管网络/网 [146]。这些结构的完整性取决于连接处的界面强度，而不是单个碳纳米管的内聚强度 [147]。在 Sui 等 [145] 的研究中，碳纳米管结倾向于在碳纤维上化学气相沉积生长碳纳米管的过程中形成。对碳纳米管结进行定位后，用电子束固化胶将其中一个碳纳米管的悬垂端固定在一个自感应微悬臂梁上，如图 11 (c) 和 (d) [145] 所示。在结的分离过程中，同时获得了结变形的剥离力和扫描电子显微镜照片。所得到的力-位移曲线如图 11 (e) [145]

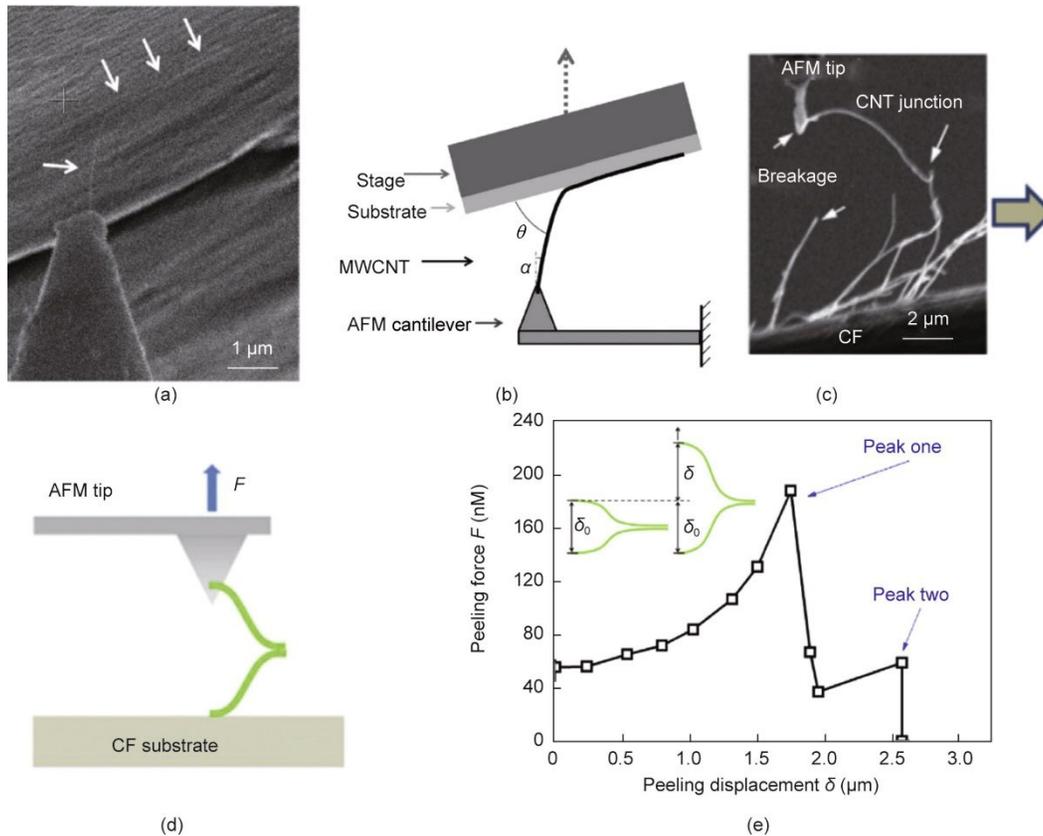


图 11. (a)、(b) Roenbeck 等 [116] (MS #19) 从石墨烯上原位扫描电子显微镜剥离碳纳米管。(a) 扫描电子显微镜照片；(b) 以 θ 角和偏移量 α 黏附在石墨烯表面的多壁碳纳米管的剥离结构图。(c) ~ (e) Sui 等 [145] (MS #20) 对碳纳米管结的原位扫描电子显微镜剥离。(c) 扫描电子显微镜照片；(d) 剥离结构图；(e) 剥离力-距离曲线。(a)、(b) 经许可转载自参考文献 [116]，(c) ~ (e) 经许可转载自参考文献 [145]。

所示，与之前获得的碳纳米管-基底剥离结构的曲线不同。在剥离过程中，结的碳纳米管倾向于形成对称的S形曲线，然后自发地转变成弧形——类似于悬臂梁式碳纳米管从基底上剥离时所表现出的转变。每种变形模式都与载荷-位移曲线中的单独峰值有关。

在之前讨论的最后5项研究中，所研究的碳纳米管束和大直径多壁碳纳米管都具有足够大的横截面尺寸，适用于使用扫描电子显微镜进行清晰可视化。例如，Chen等[125] (MS#18)研究的碳纳米管束横向宽度为45 nm，Roenbeck等[116] (MS#19)和Sui等[145] (MS#20)研究的多壁碳纳米管的最小外径分别为19 nm和80 nm。另一方面，单壁碳纳米管的直径小至0.34 nm [如Li等[109] (MS#10)的表征]。由于其小低于扫描电子显微镜的分辨率限制，因而无法获得一个可量化的变形轮廓。所以，对于如Buchoux等[108] (MS #9)和Li等[109] (MS #10)提出的基于原子力显微镜的力传感方法，本文提出的基于扫描电子显微镜的定量可视化方法并不是可行的替代方案。

2018年，Mead等[15] (MS #21)首次使用扫描电子显微镜观察纳米线剥离来评估黏附能。在周围环境中使用光学显微镜辅助的纳米操作将氧化锌纳米管从硅基底中悬挑出来，这与Mead等[76] (MS #4)使用的操作策略相同。硅基底在扫描电子显微镜内垂直排列，使用电子束诱导沉积铂将目标纳米线固定在钨探针上，如图12 (a) [15]所示。然后驱动钨纳米操作探针将纳米线从基底剥离，形成S形偏转轮廓，如图12 (b) [15]所示。Euler-Bernoulli梁模型通过假设纯弯曲载荷条件 (表2) 近似扫描电子显微镜观察到的S形偏转轮廓。利用高分辨率扫描电子显微镜测量了纳米线的六角形横截面，并将其用于确定一维界面区域的宽度，其中假设一个六角形刻面贴合基底。计算了纳米线偏转段中存储的应变能。通过对剥离过程中存在应变-黏附能平衡的认识，研究人员能够根据应变能释放速率来确定界面黏附能。对于氧化锌纳米线在硅基底上形成的界面，其单位接触面积的标称黏附能为 $(1.37 \pm 0.28) \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ (表1)。

与Zheng和Ke [114] (MS #16)、Ke等[115] (MS #17)以及Chen等[125] (MS #18)近似碳纳米管纤维高度变形轮廓所利用的非线性弹性模型[124]不同，Mead等[15]利用一个更简单的线性Euler-Bernoulli梁模型来评估相对不太顺应的纳米线的变形。Mead等[15]认识到，线性模型使用的小角度近似[120]限制了该模型只能评估偏转相对较小的轮廓。在剥离的初始阶段 (区域I)，当纳米线的分离长度较小时，纳米线的偏转轮廓受到剪切力的控制，因此呈Z形[图12 (b) 中的 (i)]。在剥离的后期

(区域III)，当纳米线的分离长度较大时，纳米线的偏转轮廓对应的斜率也较大[图12 (b) 中的 (iii)]。因此，线性模型仅适用于评估纳米线的部分剥离状态 (区域II)。

2022年，Cui等[122] (MS #22)证明了光学显微镜能够定量观察剥离过程中纳米线的偏转形状。实验装置如图12 (c) [122]所示。通过使纳米线实现和脱离共形接触，量化了两个悬臂梁式碳化硅纳米线之间的引力，如图12 (d) [122]所示。此处，通过Euler-Bernoulli梁模型将纳米线近似为点载悬臂梁，使用一个悬臂梁式纳米线的偏转距离来量化卡入前的引力 (表2)。通过在卡入前评估纳米线的总偏转，研究人员能够提供一种归因于静电相互作用的远程吸引力的测量方法。

5. 一维材料的构象,多粗糙体接触和黏滑行为

一维界面的条件不一定是沿其长度均匀分布的。正如第3节中简要提到的，Mead等[76] (MS #4)在试图解释为什么氧化锌纳米线-硅基底界面的标称黏附能值存在如此大的标准偏差时，承认了这一事实。第4节中讨论的一些基于分离的技术，包括Manoharan和Haque [111] (MS #12)以及Ishikawa等[142] (MS #14)的研究，这也导致研究人员推断，他们的目标界面条件并不均匀，而所检测到的伪迹是由这种非均匀性直接导致的。本节探讨了一维界面的复杂和非均匀条件及其对其黏附行为的影响。

Mead等[15,76]开发的静态和剥离技术 (分别为MS #4和MS #22)所研究的氧化锌纳米线的刻面表面光滑程度被认为接近原子表面。这些纳米线与硅基底形成的界面也被认为是原子光滑的。然而，Mead等[15] (MS #22)对暴露的界面表面进行的原子力显微镜检测表明，纳米线-基底界面实际上存在亚纳米表面特征。推导出这些表面特征源于沿一维界面分布的缺陷和 (或) 污染物，并将在第8节中进行更详细的探讨。为了获得一个连续条件下的一维界面，纳米线需要完全符合这些特征。然而，正如Xie等[148]所探索的那样，纳米线符合亚纳米表面特征的能力取决于其弯曲刚度。Mead等[15,76]研究的氧化锌纳米线 (MS #4和MS #22)具有相对较高的弯曲刚度，因此不能完全符合亚纳米表面特征。相反，纳米线与基底的接触被认为是以离散的方式发生的，接触只发生在最高粗糙度的顶端。这种情况可以被称为“多粗糙度接触”。这些离散的接触点使纳米线和基底之间产生了原子尺度的分离，导致沿纳米线长度的界面条件发生变化。在纳米尺度上存在的真实接触面积是纳米科学中反复出现的问题，Jacobs和Martini [149]对此进行了更为广泛的讨论。

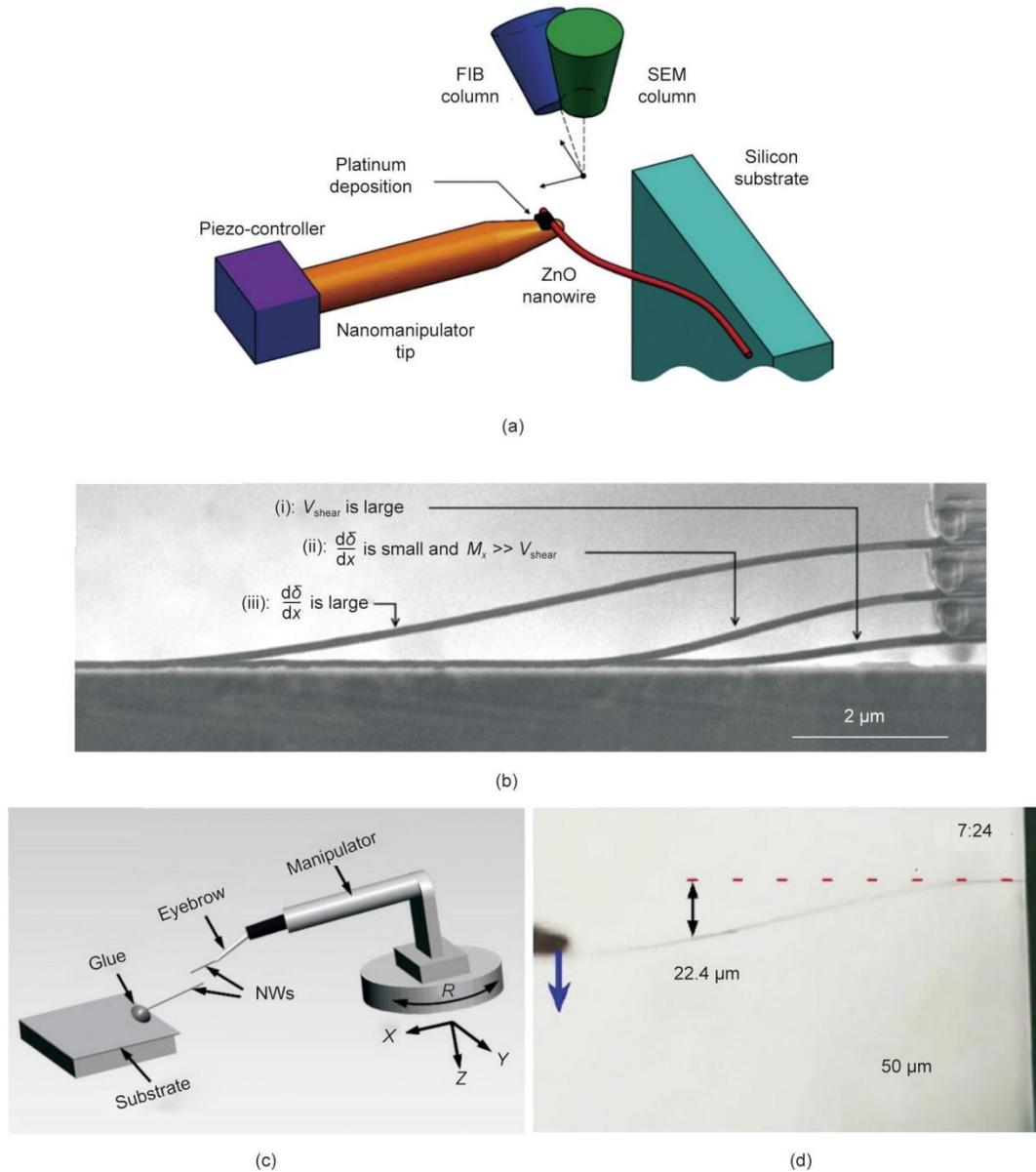


图 12. (a)、(b) Mead 等[15] (MS #21) 从平面基底上原位扫描电子显微镜剥离纳米线。(a) 扫描电子显微镜内纳米线剥离装置示意图。(b) 扫描电子显微镜照片显示了剥离过程中纳米线的偏转形状；分离长度较短（区域 I）时，剪切力占主导地位，而在分离长度较长（区域 III）时，偏转斜率变大。 V_{shear} , M_x ：纳米线承受的剪切力和弯矩； δ ：纳米线的偏转； x ：沿 x 轴与黏附端之间的距离。(c)、(d) Cui 等[122] (MS #22) 基于光学显微镜的纳米线接触对黏附研究。(c) 光学显微镜下纳米线接触对结构图。(d) 建立共形接触后的纳米线对的光学显微镜照片。 R ：旋转轴。(a)、(b) 经许可转载自参考文献[15]，(c)、(d) 经许可转载自参考文献[122]。

一维材料通过多粗糙体接触实现贴合的趋势，对于静态黏附测试以低标准偏差量化黏附值的能力具有重要意义。具体来说，在静态黏附测试中，裂纹前端保持静止。裂纹前端的位置由应变-黏附能平衡决定，并且仅在其附近受界面条件的影响。因此，裂纹前端的位置应该对沿界面的任何条件变化都高度敏感。因此，沿一维界面的粗糙度分布可能决定了裂纹前端的位置，从而导致计算的界面黏附能的显著变化。此外，与具有圆形横截面的纳米线相比，氧化锌纳米线的刻面表面有利于形成较大的界面接触面积。可以推断，氧化锌纳米线更大的界面面积有利于界面形成

更粗糙的表面。因此，对于具有更高弯曲刚度、更多刻面和更大直径的纳米线而言，预计离散界面接触更为普遍。不同的是，纳米管是高度保形的，因为与纳米线相比，它们的弯曲刚度明显较低，具有圆形横截面，并且通常表现出最小的缺陷。因此，纳米管将表现出更连续的界面条件。

在 Mead 等[15] (MS #21) 分离氧化锌纳米线的过程中，扫描电子显微镜快照拍摄了整个纳米线剥离过程，揭示了裂纹前端并没有沿其一维界面以恒定的速率进行。通过 4 张复合显微照片比较了纳米线在不同剥离阶段所表现出的偏转轮廓[图 13 (a) [15]]。研究发现，即使通过

进一步的偏转，为纳米线引入更多的应变能，但裂纹前端仍然“粘贴”在界面上的某些位置[图 13 (a)，介于快照①和②（第 i 部分）以及快照③和④（第 iii 部分）之间]。然后，裂纹前端会突然“滑动”到另一个黏着点位置，且无需添加进一步的应变能[图 13 (a)，介于快照②和③（第 ii 部分）以及快照④和⑤（第 iv 部分）之间]。当计算

纳米线在剥离期间存储的应变能时，也观察到了这种黏滑现象。根据归一化分离长度参数，绘制了剥离过程中纳米线的应变能的储存级数[图 13 (b) [15]]。这种锯齿状图案显示了应变能的重复积累和释放，可以认为该图案类似于 Ishikawa 等[142] (MS #14) 在碳纳米管剥离过程中获得的力-距离曲线。Ishikawa 等[142]和 Mead 等[15]都认

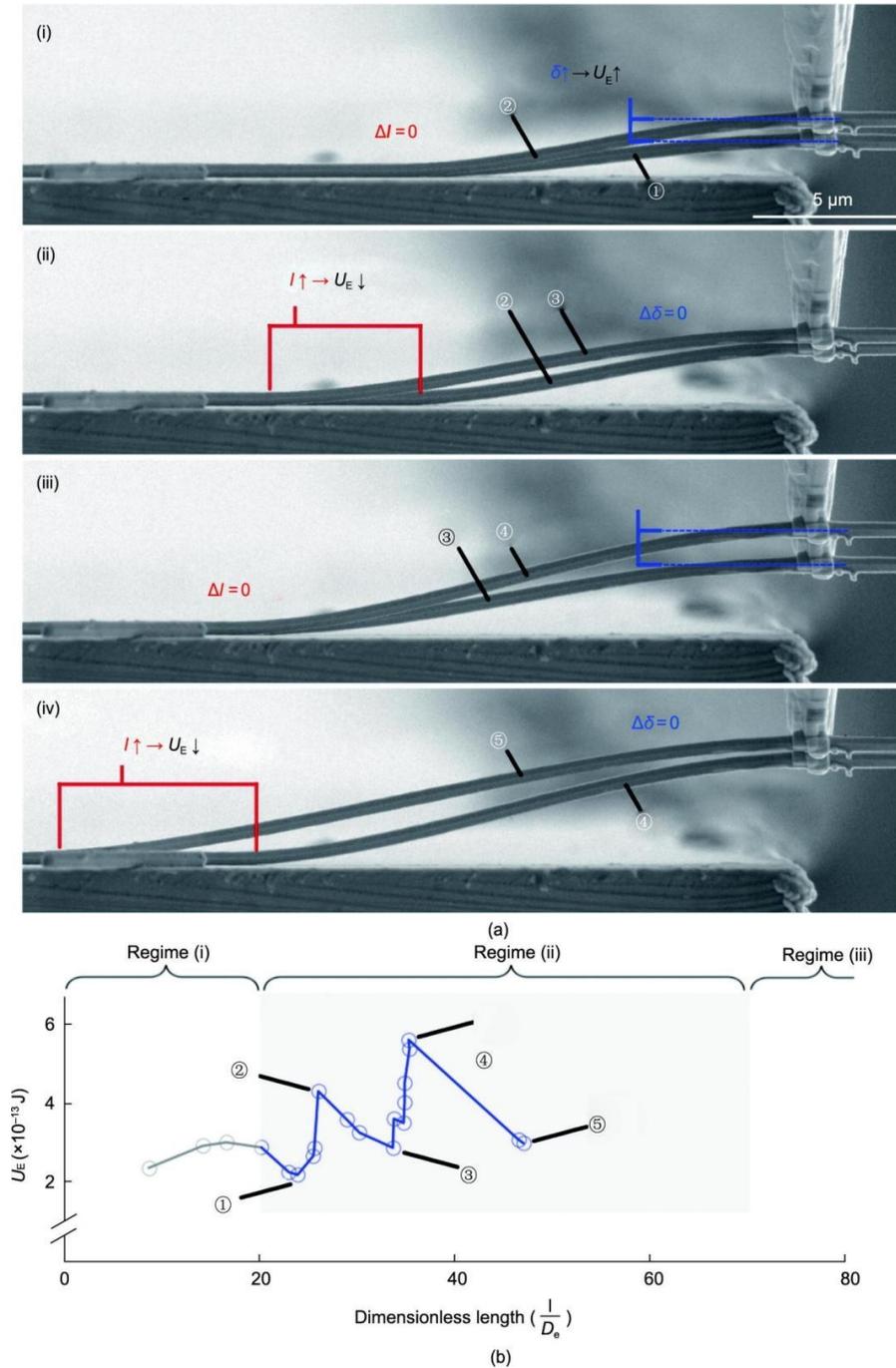


图 13. (a) 复合扫描电子显微镜图像，显示了纳米线从基底上剥离时的 S 形偏转轮廓。(i) “粘贴”发生在快照①和②之间，此时裂纹前端没有进展；(ii) 当裂纹前端迅速移动到快照②和③之间的下一个黏着点位置时，发生“滑动”；(iii) 快照③和④之间发生了第二个黏贴现象。(iv) 快照④和⑤之间发生第二个滑动现象。(b) 根据无量纲分离长度参数绘制的应变能量级数；可以观察到一个清晰的锯齿状图案，对应于应变能的重复积累和释放。标签①到⑤为数据点对应的快照。 δ ：纳米线偏转； l ：纳米线分离长度； U_E ：纳米线存储的总弹性能； D_0 ：纳米线的当量直径。经许可转载自参考文献[15]。

识到，黏滑行为与由于纳米线不完全贴合平面基底表面而导致的非均匀界面条件有关。Ishikawa等[142]将这种现象称为“中尺度间歇性剥离”(mesoscale intermittent peeling)。如前所述，Mead等[15]观察到的黏滑行为可以被认为是纳米线通过多粗糙体接触而与基底贴合。因此，裂纹前端出现的黏着点位置与粗糙体的位置对应。Mead等[15]的结论也得到了Manoharan和Haque[111](MS #12)的支持，他们也认为其目标界面与多粗糙体接触有关。研究人员进一步阐明，纳米线的构象取决于纳米线的抗弯性和界面黏附力之间的平衡。

Ke等[115](MS #17)的剥离研究，以及所有先前讨论的静态技术[74-76,104](MS #1、MS #2、MS #3和MS #4)，都假设裂纹前端的位置是由应变-黏附能平衡决定的，因此应变能释放速率相当于界面的黏附能。Ke等[115]在剥离碳纳米管纤维过程中，使量化的应变能释放速率在剥离过程中保持不变。纤维内的单个碳纳米管之间存在的近乎完全均匀的界面条件促进了这种平衡的维持。相反，Mead等[15]认识到非均匀的多粗糙体接触的条件阻碍了平衡的维持。更具体地说，由于最初存储在纳米线中的应变能提供的驱动力不足以克服分层阻力(即界面黏附能)，所以裂纹前端会粘住。当应变能超过界面的黏附能时，裂纹前端克服黏着点并开始滑动，直到达到另一个黏着点。因此，在剥离过程中并没有保持应变-黏附能平衡；相反，平衡只存在于黏着点被克服的时候。因此，Mead等[15]只评估了应变能释放速率曲线中局部最大值处(黏着点的位置)的界面黏附能。非均匀界面条件将阻止应变-黏附能平衡，这一认识再次引起人们对当裂纹前端保持在单一位置时应用准静态假设来评估界面的技术所存在的局限性的关注。

保形纳米管与基底之间形成的真实接触面积也很复杂。例如，Roebenck等[116](MS #19)阐明了碳纳米管和基底之间的强界面黏附如何导致碳纳米管显著的径向变形。这种径向变形取决于碳纳米管的直径和壳层序数，并导致碳纳米管的界面接触面积急剧增加。图4(e)说明了由与石墨基底的理论范德华相互作用引起的不同直径碳纳米管的分子动力学模拟径向压缩[87]。由于这一现象的存在，因此在将碳纳米管的界面黏附力与其他研究中从碳纳米管获得的能量进行比较时，同时考虑碳纳米管的外径和壳层序数是很重要的。

6. 黏附和摩擦的耦合,以及一维阵列

6.1. 黏附和摩擦的耦合

为了便于直接评价界面黏附性，目前提出的基本表征

技术通常尝试在模式I载荷条件下诱导界面分层。更具体地说，这些技术中的一维材料以引起纯弯曲或屈曲变形的形式受到约束，同时避免显著的剪切变形。这样，分层就被认为是由于在界面上施加法向力而引起。然而，这些实验技术绝大多数是通过驱动探针或微悬臂梁(固定一维材料的)向单个方向或沿单个轴(通常垂直于基底表面)移动来实现。然而，在S形剥离结构的特定背景下，需要同时沿两个轴(垂直和平行于基底表面)进行驱动，以避免对一维材料施加轴向力。Mead等[15](MS #21)的扫描电子显微镜观察提供了一维材料剪切主导变形的例子——在这种情况下，在剥离的初始阶段[图12(b)中的(i)]。同时经历法向剥离力(模式I)和剪切力(模式II)(也被定义为“混合模式”剥离)的界面表现出与只经历法向剥离力的界面不同的分层行为[72]。特别是，在模式I和模式II分层下，分离界面所需的能量是不同的[150]。

完全依赖于来自微悬臂梁力反馈的技术[35,104,107,110](即MS #5、MS #6、MS #8和MS #11)只能检测法向力；因此，剪切力仍然无法被检测到。例如，为了实施剥离，由Strus等[107](MS #8)、Bhushan等[104](MS #6)、Xie和Régnier[110](MS #11)以及Manoharan和Haque[111](MS #12)进行的接近-收缩程序驱动垂直于基底表面的微悬臂梁。由此产生的一维材料的几何约束可能会引入剪切力。在一维材料被刚性固定在微悬臂梁上[77,105,111](MS #6、MS #8和MS #12)的实验设置中，这种约束尤其严重，因为一维材料的末端不能按照力的方向重新排列。此外，纯弯曲机械变形模型，如Mead等[15](MS #21)所使用的模型，在剪切力存在的情况下，对界面黏附力的评估并不准确。

如果施加在一维材料上的剪切力大到足以克服与基底接触界面相关的静摩擦力，则一维材料可能会发生滑动。在Chen等[125](MS #18)研究的“负”变形结构中观察到界面的滑动，并认为这是Bhushan等[105](MS #6)观察到的锯齿力-距离行为的原因。由诱导剪切力引起的界面滑动也可能提供另一种替代机制(非均匀界面条件除外)，因而解释了由Strus等[77](MS #8)、Xie和Régnier[110](MS #11)以及Ishikawa等[142](MS #14)在力-距离曲线中观察到的不连续性。

上述实验观察结果表明，保形一维材料的分离通常与一定程度的混合模态有关，即剥离力(模式I)和剪切力(模式II)共同作用以使界面分层。此外，分离过程的最后阶段通常与向弧形偏转曲线和单点接触的过渡有关，其中点接触倾向于沿着基底表面滑动。根据这些实验的观察结果，可以认为一维材料的摩擦和黏附行为是耦合的。事

实上,要在实验中完全孤立地观察这些摩擦学特性是不切实际的。分子动力学模拟进一步证实了一维材料的黏附和摩擦行为在分离过程中会不可避免地发生耦合[91]。

评估一维材料摩擦行为的实验研究对于理解其分离/剥离行为以及黏附和摩擦的耦合至关重要。一维材料的摩擦行为已经得到了广泛研究,因为诱导一维材料在基底上滑动比将其从基底上分离更容易在实验中实现。原子力显微镜的侧向力模式(LFM)已被广泛用于研究纳米线在各种基底上的摩擦和滚动行为[151–155]。基于原子力显微镜的侧向力显微镜也被用于研究氮化硼纳米管在硅基底上的黏附情况[156]。事实证明,在基于光学显微镜的观察下,通过纳米操作诱导纳米线滑动,已被证明是表征纳米线在不同成分、表面粗糙度和纹理的基底上的静态和动态摩擦的成功方法[130,148,157–163]。此外,还开发了基于扫描电子显微镜的摩擦测试[164–168]。Dorogin等[169–170]开发了静态和动态摩擦模型,并将其应用于扫描电子显微镜和原子力显微镜数据。Guo等[171]对一维材料的摩擦特性进行了综述。

6.2. 仿生黏附剂的一维阵列

一维材料的应用决定了文献中应该选择哪些几何结构和界面组分进行黏附评估。大多数早期的表征技术(包括迄今为止讨论过的大多数技术)都被尝试用于研究一维材料和基底之间的界面,因为该界面是在模型I载荷条件下分离。这些研究的目的是为了设计和演示大量集成一维组件的新型设备和探针而设定的,其中主要关注的问题是一维材料和相邻表面之间的相互作用。然而,近年来,人们的注意力已经转向了将一维材料集成到仿生黏附剂的阵列结构中,并将其作为新兴纳米复合材料的增强剂。在这些应用中,剪切力(或模式II载荷)发挥了更重要的作用。对于仿生黏附剂的应用,相邻一维材料之间形成的界面的行为是至关重要的,将在本节中进行讨论。对于纳米复合材料的应用,嵌入的一维材料与其周围基质之间形成的界面,以及一维材料本身的剪切强度至关重要,将在第7节中进行探讨[172]。

通过模拟自然界中黏附剂表面的复杂层次结构,基于一维阵列的合成结构提供了无与伦比的干可逆黏附性能。基于碳纳米管阵列的仿生黏附剂的黏附行为得到了广泛的研究[45–57]。本文中,一维阵列的黏附行为与这些材料的弯曲和贴合表面的能力有关,并且已经通过结合分子动力学和有限元分析模拟的多尺度模型进行了理论评估[173]。阵列内相邻平行排列的一维材料之间的黏附相互作用对整体黏附性能也起着至关重要的作用。Zhou等[30]

研究了垂直排列的一维材料结块的趋势。碳纳米管[174]之间以及纳米线[175–179]之间的结块现象也得到了观察和研究。一维材料的结块情况如图14(a)~(c)[30,177]所示。一维材料结块的趋势取决于其抗弯强度和分离距离以及它们之间的黏附相互作用。在结块过程中,一维材料倾向于在其自由端或附近相互接触,并可能形成交叉接触,如图14(a)所示。此时,从侧边-侧边接触到尖端-侧边接触再到尖端-尖端接触的过渡,类似于在一维材料-基底结构中观察到的从线接触到点接触的过渡。图14(b)和(c)显示了阵列内垂直排列的氧化锌团块的扫描电子显微镜照片。一系列碳纳米管结分离的实验[145,180–182]和理论[183–184]研究证明,诱导界面分离的力不一定一直垂直于界面。因此,变形结构之间的过渡和点接触处的最终脱离是由横向剪切力而非法向黏附力决定的。

无论是考虑压在基底上时一维阵列的构象[185],还是研究阵列内相邻一维材料之间的相互作用,黏附和摩擦行为都明显是相互交织在一起的[44]。因此,从根本上研究一维材料对之间的附着、分离和滑动的相互作用的实验技术与生物仿生黏附剂的应用高度相关。在此背景下,Bhushan等[105,186]探索了碳纳米管对之间的滑动相互作用,Xie等[187]和Yibibulla等[188]研究了纳米线对之间的黏附和摩擦耦合。Yibibulla等[188]在两个垂直排列的纳米线之间形成了一个悬浮的交叉结,如图14(d)所示。然后在光学显微镜观测下使用纳米操作诱导下部纳米线(称为“m-NW”)沿其纵轴移动。这种运动导致了黏附或“卡住”的上部纳米线(称为“t-NW”)向着m-NW的运动方向偏转。当t-NW达到一个临界偏转状态时,它开始滑动或“滑动”成为一个变形较小的状态。然后t-NW会再次“粘住”,从而重复这个过程。在得到的偏转-位移曲线中,这种黏滑行为呈现锯齿状,如图14(e)[188]所示。图14(f)[188]中还提供了一系列显示纳米线对相互作用的光学显微镜快照。

7. 嵌入式一维材料在纳米复合材料中的应用

填料-基底复合材料的力学性能取决于填料和基底之间的界面对传递载荷的能力。无论填料/增强剂是由传统的微尺度碳纤维还是碳纳米管等新兴的一维材料组成,界面载荷传递仍然是一个决定性的特征。Desai和Haque[67]2005年发表的一篇综述探讨了界面的力学性能如何影响碳纳米管-聚合物纳米复合材料的整体力学性能,Chen等[189]2018年的一项研究也是如此。为了开发具有增强和特定力学性能的新型复合材料,能够量化界面载荷

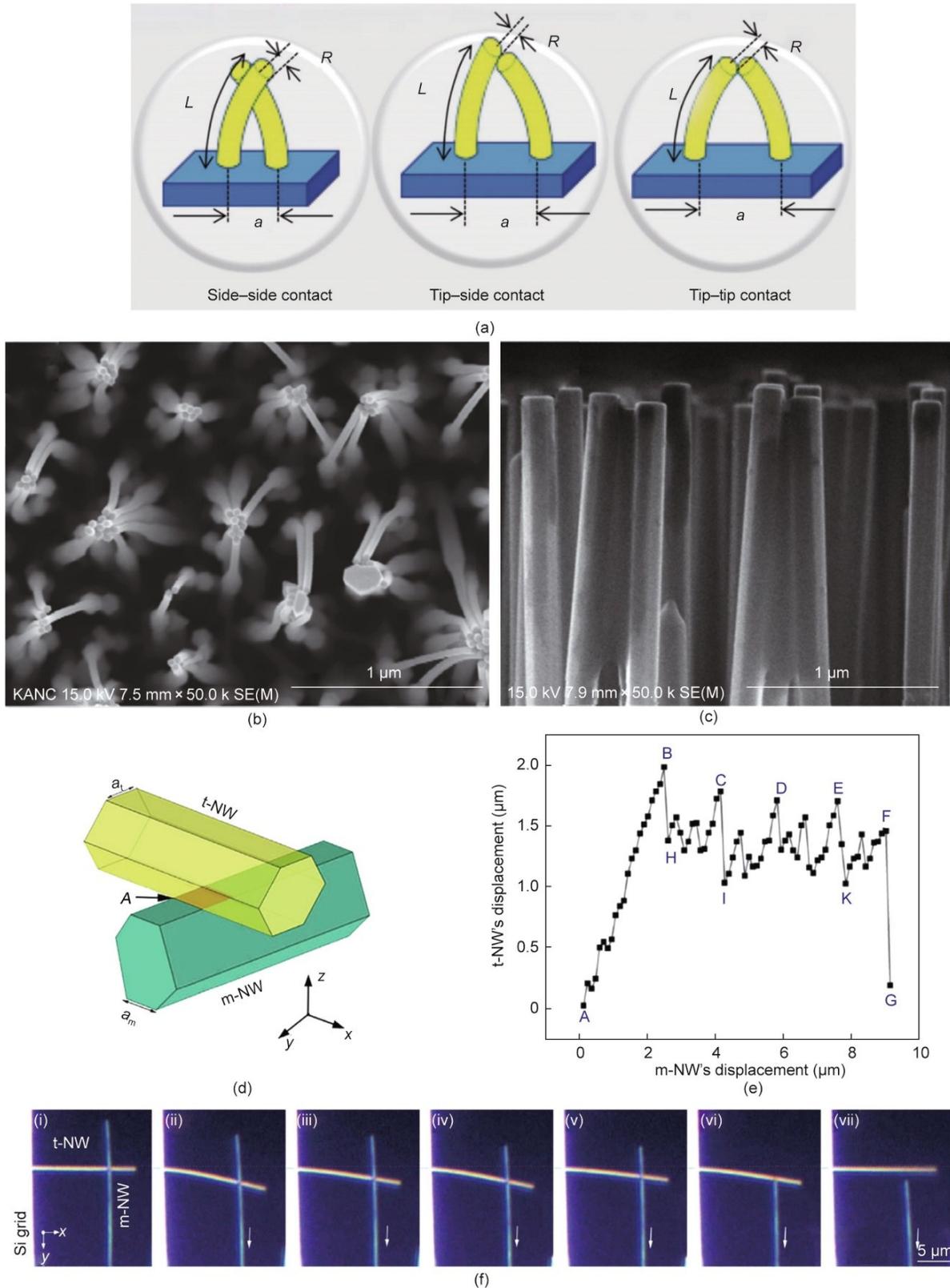


图 14. (a) 垂直排列的纤维结块，形成侧边-侧边接触、尖端-侧边接触、尖端-尖端接触。(b)、(c) 扫描电子显微镜照片显示氧化锌纳米线阵列的结块。(d) ~ (f) Yibibulla 等[188]进行的纳米线对剪切研究。(d) 纳米线接触对的结构示意图。上部和下部的纳米线分别用 t-NW 和 m-NW 区分。(e) 剪切过程中，t-NW 相对于 m-NW 位移的偏转。偏转-位移曲线呈现出与黏滑行为相对应的锯齿状图案。值得注意的数据点用 A~G 标记。(f) 一系列的光学显微镜快照显示了剪切过程中纳米线接触对的偏转和位移。标记为 (i) ~ (vii) 的每个快照都对应第 (e) 部分偏转-位移曲线上划分的数据点。 R : 纤维半径; L : 纤维长度; a : 纤维间距; a_t 、 a_m : t-NW 和 m-NW 的刻画长度; A : 两个纳米线之间的接触位置。(a) 经许可转载自参考文献[30]; (b)、(c) 经许可转载自参考文献[177]; (d) ~ (f) 经许可转载自参考文献[188]。

传递的实验技术是必要的。正是在这种情况下，微尺度纤维和一维材料之间的差异开始变得明显。具体来说，由于特征长度的减少，定量表征纳米复合材料中一维界面的力学行为是一个重大的实验挑战[190]。界面剪切强度（IFSS）和界面断裂能（IFE）是既定的定量性质，分别用于评估这些界面在发生韧性或脆性失效时的载荷传递能力[191–192]。目前已开发出多种纳米力学表征技术，用于量化纳米复合材料中一维界面的剪切应力和断裂能。有了这些定量方法，研究人员能够通过控制一维填料的尺寸、几何形状和分散度以及表面改性来提高纳米复合材料的力学性能[189]。

Barber等[193–195]对单个碳纳米管进行了非原位和原位扫描电子显微镜拉出测试，以研究碳纳米管增强的聚合物-基质纳米复合材料的一维界面。一般的方法是将碳纳米管连接到原子力显微镜微悬臂梁的末端，然后将自由端嵌入到一个已知嵌入长度的聚合物熔体中。一旦基底固化，驱动原子力显微镜微悬臂梁拉出部分嵌入的碳纳米管，其中微悬臂梁的偏转提供了一种测量拉力 P_c 的方法。Barber等[193,195]首次使用商业原子力显微镜系统进行了非原位拉出测试，测量了微悬臂梁的偏转。随后，他们在扫描电子显微镜内对具有不同嵌入长度的碳纳米管进行了拉出测试。扫描电子显微镜观察不仅被用于测量微悬臂梁的偏转，同时也用于确定破坏是由碳纳米管拉出还是断裂导致[194]。研究发现， P_c 随着碳纳米管嵌入长度成比例增加，而嵌入长度保持相对较短，同时采用剪切滞后模型计算了界面剪切强度[192]。Chen等[196–198]还进行了原位扫描电子显微镜拉出测试，研究使用的是氮化硼纳米管和碳纳米管增强剂、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）和环氧树脂基质的聚合物纳米复合材料。与Barber等[193–195]所使用的一般方法不同，Chen等[196–198]首先在硬化复合材料中产生断裂面，以暴露部分嵌入/暴露的纳米管进行测试。然后将纳米管固定在原子力显微镜微悬臂梁上准备拉出。在Chen等[197]2015年的研究中，通过使用扫描电子显微镜测量碳纳米管暴露段的长度，确定了拉出试验后碳纳米管的嵌入长度。Chen等[198]观察到氮化硼纳米管的 P_c 超过临界嵌入长度后趋于稳定，并推断脆性界面断裂优先于剪切断裂。该稳定区域内的 P_c 被用于确定界面断裂能[191]。随后，在2017年、2018年和2019年，Yi等[204–206]使用类似的制备方法成功制备了薄膜碳纳米管-铝、碳纳米管-钛和氮化硼纳米管-二氧化硅基质复合样品，暴露的断裂表面分别包含部分嵌入/暴露的碳纳米管和氮化硼纳米管。用于氮化硼纳米管-二氧化硅复合材料的原位扫描电子显微镜拉出结构如图15（a）[206]

所示。氮化硼纳米管在固定到原子力显微镜尖端前后以及拉出后的扫描电子显微镜照片如图15（b）[206]所示。Yamamoto等[199]和Zhou等[200]也对碳纳米管-铝基质复合材料进行了单独的碳纳米管拉出测试。Tsuda等[201]提出了一种原位扫描电子显微镜技术，用于拉出嵌入PEEK中的碳纳米管，其中碳纳米管的嵌入长度是通过在暴露的碳纳米管后面的聚合物基底中用焦离子束铣出通孔来控制的。这种新方法消除了拉出后直接测量嵌入式碳纳米管长度的要求。2011年和2014年，Ganesan等[202–203]使用纳米力学探针驱动的推拉微机电系统对嵌入在环氧树脂中的单个碳纳米管进行了原位扫描电子显微镜拉出测试。利用由纳米力学探针产生的力-距离曲线来量化不同表面处理下的碳纳米管的界面剪切应力和断裂能。

Cooper等[210]在透射电子显微镜下观察到碳纳米管在微切片薄膜环氧纳米复合样品的空腔中桥接。目标碳纳米管的每一端都被牢牢嵌入环氧树脂基底中。“桥接”碳纳米管提供了一个独特的机会，通过将扫描探针显微镜尖端拖动到样品表面来施加侧向力以诱导拉出。Nie等[207]也形成了类似的桥接碳纳米管样品，其末端嵌入在聚甲基丙烯酸甲酯薄膜中，如图15（c）中的扫描电子显微镜照片所示。然后通过原子力显微镜尖端施加侧向力来诱导碳纳米管拉出，而不需要将碳纳米管固定在尖端上，如图15（d）[207]所示。由于聚甲基丙烯酸甲酯薄膜的存在，Nie等[207]使用扫描电子显微镜直接观察碳纳米管的嵌入长度[图15（d）]。通过直接观察碳纳米管的嵌入段，研究人员可以确认在基底中没有发生扭结或缠绕。Chen等[211]在2019年以及Mani和Sharma [212]在2022年发表了有关碳纳米管-聚合物纳米复合材料界面表征的实验技术（包括量化界面剪切应力）的综述。

在许多碳纳米管的拉出实验中，碳纳米管断裂优先于拉出，观察到碳纳米管断裂可能是由“鞘中剑”失效模式引起[199]。这种现象也被称为“伸缩拉出”，涉及多壁碳纳米管内壳和外壳的分离[197]。这些观察结果表明，多壁碳纳米管内外壳之间的相互作用对碳纳米管增强纳米复合材料的力学性能发挥重要作用。如Zhang等[208–209]提出，通过使用纳米操纵器进行原位扫描电子显微镜拉出测试，诱导多壁碳纳米管内壳和外壳之间的可控滑动。所应用的实验拉出配置如图15（e）[208]所示。其中，可以用1 nN的管长独立摩擦力将厘米长的内壳段从外壳中不断拉出。当内管滑过外管时，多壁碳纳米管的横截面如图15（f）[209]所示。这种纳米级的现象被称为超润滑性，并得到广泛研究[213–214]。Guo等[171]在对低维摩擦的综述中也讨论了多壁碳纳米管中的超润滑性。

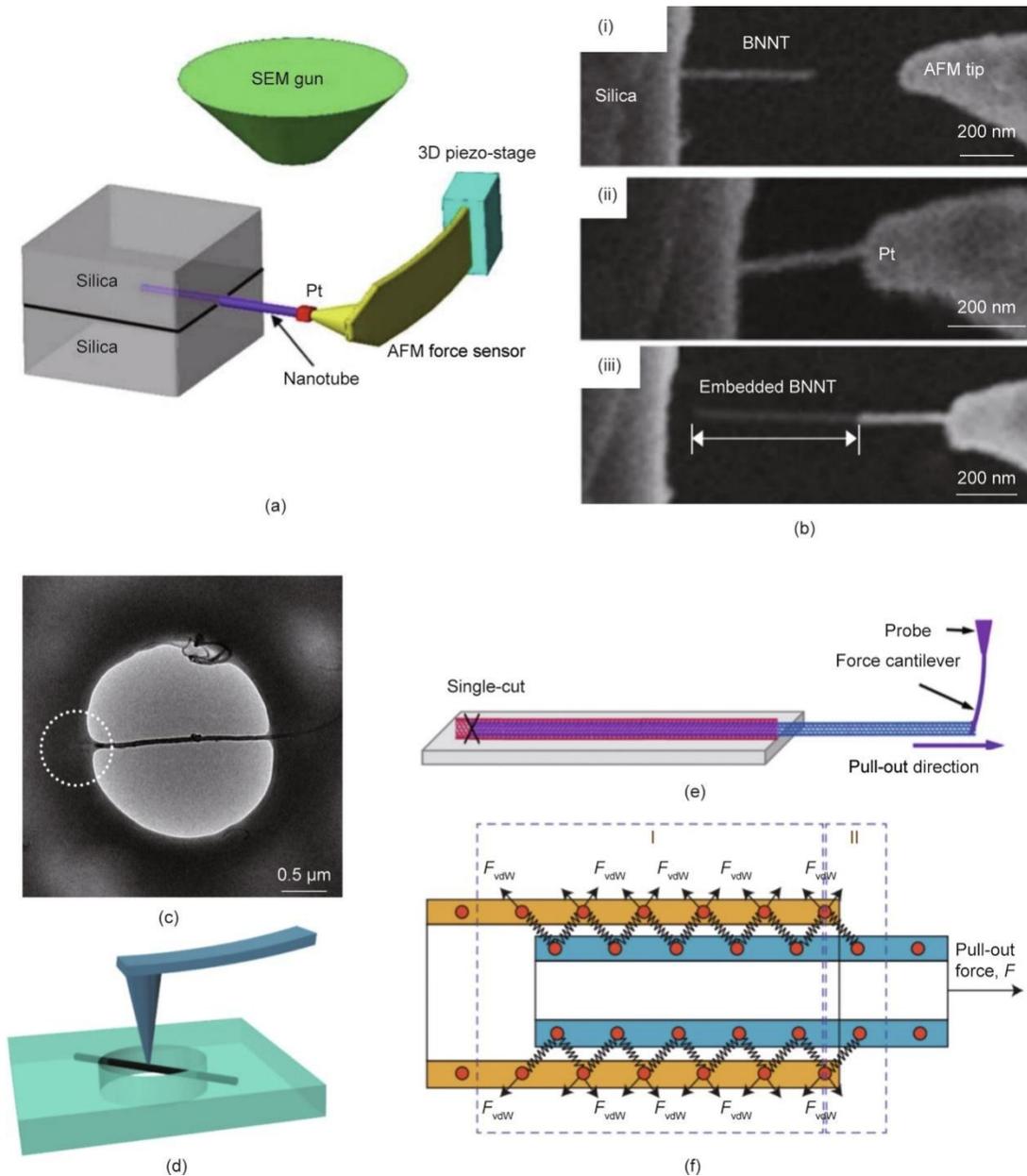


图 15. (a)、(b) 原位扫描电子显微镜拉出测试，用于拉出部分嵌入二氧化硅基底中的氮化硼纳米管，由 Yi 等[206]实现。(a) 实验配置。(b) 扫描电子显微镜照片显示了部分游离的氮化硼纳米管。(i) 固定到原子力显微镜尖端前；(ii) 固定到原子力显微镜尖端后；(iii) 从二氧化硅基质中拉出后。可以测量氮化硼纳米管的新暴露段。(c)、(d) 由 Nie 等[207]实现的“桥接”碳纳米管拉出测试。(c) 碳纳米管的扫描电子显微镜图片，两端都嵌入到一个聚甲基丙烯酸甲酯基底。可以观察到嵌入段。(d) 原子力显微镜尖端与碳纳米管的悬浮段接触，准备通过施加侧向力进行拉出。(e) 用于诱导多壁碳纳米管内壳从外壳滑动的拉出测试配置示意图。标明了切割位置，并用于指示拉出的长度。(f) 多壁碳纳米管的横截面示意图，其中内壳在外壳上滑动。弹簧表示范德华力黏合。(a)、(b) 经许可转载自参考文献[206]；(c)、(d) 经许可转载自参考文献[207]；(e) 经许可转载自参考文献[208]；(f) 经许可转载自参考文献[209]。

聚合物复合材料也可以通过碳纳米管网络[215]或碳纳米管束[216–217]进行加固，而碳纤维复合材料可以通过碳纳米管中间相进行加固[218]。在这种复合材料结构中，缠绕或部分黏附的碳纳米管之间的界面强度与束内碳纳米管之间的界面相互作用对复合材料的最终力学性能起到决定性的作用。对于碳纳米管束增强复合材料，Zheng 和 Ke [114] (MS #16)、Ke 等[115] (MS #17) 以及 Chen

等[123] (MS #18) 的研究是密切相关的，而 Sui 等[145] (MS #20) 的研究与碳纳米管网络和中间相相关。尽管到目前为止，大多数的拉出测试都研究了嵌入式碳纳米管，但 Zheng 等[219]开发了一种原位扫描电子显微镜测试，用于量化在碳纤维上生长的单个氧化锌纳米线之间的界面剪切应力。在所研究体系中，氧化锌纳米线作为中间相，改善了碳纤维混合复合材料的应力传递。

8. 环境条件及其对界面相互作用的影响

表征一维界面的主要目的是更好地为集成一维材料的设备设计提供信息。为了使各自的表征技术发挥作用，被测试的一维材料必须表现出类似于在最终设备中可能发生的黏附行为。同样，在试验期间获得的黏附能值必须能够代表其在最终设备中表现出来的值。基于这种背景，Mead等[15,76]在2018年（MS #21）和2020年（MS #4）使用来自同一样品批次且具有类似直径范围的纳米线来表征氧化锌纳米线-硅基底界面。实验方法是截然不同的；2018年研究的剥离试验是在扫描电子显微镜环境下进行的，而2020年研究的静态拱形试验是在周边环境下进行的。然而，所获得的界面黏附能显示出一个数量级的差异：在扫描电子显微镜内部为 $(1370 \pm 280) \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ，而在空气中为 $(51 \pm 32) \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。这样的差异引出了一个问题——哪种方法测量出的黏附能可以用来指导集成氧化锌纳米线设备的设计？这种差异的根源是什么？本节探讨了样品制备和表征环境对一维材料在试验期间所表现出的黏附行为的关键作用。

界面形成的环境决定了界面上物理存在的原子以及因此可能发生的界面相互作用。在一维界面形成后，由于其一维性质，该界面仍然容易受到周围环境的影响而发生改变。具体来说，整个一维界面区域都靠近界面边缘，因此仍然暴露在环境中。一维材料本身的体积及其较小的横截面尺寸也构成了保护界面免受环境影响的物理屏障。这与宏观界面形成对比，在宏观界面中，大部分界面区域远离界面边缘，且界面成分的大宏观体积使其与环境隔绝。因此，一维材料的黏附行为（一种本质上由界面相互作用控制的行为）特别容易受到周围环境的影响。在表征的过程中，样品制备环境（当界面形成时）和测试环境（分离之前和分离期间）严重影响所观察到的一维材料的黏附行为和测量的界面黏附能。在最终应用中，一维材料集成到设备中的环境、组件的封装方式以及设备的最终操作环境决定了一维材料的黏附行为。洁净室的周围环境被控制在30%~40%的相对湿度和低于21 °C的温度条件下[220]。在航空航天工业中使用的微电子技术预计将在-55~225 °C的温度范围内可靠运行[221]。

在类似于最终设备条件的环境下对一维材料进行表征的技术有望提供最具代表性的界面黏附能值，因此应该是首选。大多数集成一维材料的设备都是在洁净室环境中制造的，随后被密封或在环境条件下运行，因此在空气环境中进行的表征技术是尤其重要的。理想情况下，表征环境应该是精确可控的，同时也允许在不同的环境条件（包括

相对湿度和温度）下系统地研究黏附性。这种能力使研究人员能够单独考虑特定的界面相互作用如何影响黏附力，并确定设备可以有效运行的环境条件范围。

第4节探讨的许多准静态黏附表征技术完全依赖于从安装在原子力显微镜装置中的微悬臂梁探针中获得的力-距离测量。在这些实验设置中，使用了光束偏转、干涉测量或基于压阻的微悬臂梁读出策略，从而允许在一个周边环境中对目标一维材料进行测试。基于原子力显微镜的技术还可以通过将原子力显微镜放置在一个环境室中，在受控的环境条件下进行测试。例如，Strus等[107]（MS #7）在回填干燥氮、降低湿度的环境室内进行了碳纳米管力谱试验。通过降低湿度，Strus等[107]旨在确定范德华相互作用如何在毛细管力之外促进碳纳米管的黏附性。原子力显微镜能够在不同环境下操作的多功能性非常适用于黏附表征，但该工具并不便于直接观察测试中的一维材料。本文讨论的所有准静态技术都可以使用光学显微镜、扫描电子显微镜或透射电子显微镜实现直接可视化。与原子力显微镜一样，光学显微镜也通常在周边环境中进行，同时也可以与环境室结合使用。然而，使用光学显微镜来研究一维界面在某种程度上忽视了其有限的空间分辨率能力。研究人员更倾向于依赖扫描电子显微镜和透射电子显微镜的高空间分辨率。然而，这些设备要求将目标一维材料放置在真空环境中，以减少样品相互作用前电子束的散射。此外，电子显微镜（EM）需要对样品进行电子辐照——扫描电子显微镜和透射电子显微镜通常利用加速电压分别高达30 keV和80~200 keV的电子束。一旦一维材料被放置在电子显微镜的真空和电子辐照环境中，其界面就很容易被改性，其黏附行为也有被改变的风险。许多原位扫描电子显微镜技术在显微镜室内进行目标一维界面的形成和分离；例如，Roenbeck等[116]（MS #19）以及Zheng和Ke [114]（MS #16）。在其他技术中，样品被装入显微镜室之前，界面保持完整；例如，Sui等[145]（MS #20）、Ke等[115]（MS #17）和Mead等[15]（MS #21）。

为了研究在剥离试验中扫描电子显微镜环境如何改变纳米线-基底界面，Mead等[15]使用原子力显微镜检查了纳米线分离后暴露的部分硅晶片表面的形貌。图16（a）和（b）[15]中的原子力显微镜照片分别显示了具有代表性的暴露界面区域的高分辨率形貌。图16（a）和（b）[15]分别显示了没有进行和之前进行过高分辨率扫描电镜检查的界面区域。形貌的横截面则如图16（c）[15]所示。在图16（a）[15]中，在水平定向的界面上存在残留物，形成两个脊，这两个脊之间的距离与先前黏附的纳米线的刻面宽度相匹配。研究人员认为，这种残留物来自于在扫

描电子显微镜外进行的样品制备程序。具体来说，纳米线在周边环境被放置在基底上，因此每个组件表面的薄层水分子已经迁移，在一维界面的边缘形成了弯液面。预计在这个弯液面内有一些来自样品表面和（或）环境大气的污染物。一旦样品被放置在真空中，水分被蒸发，就会在界面上留下固体污染物层。He 等[222]和 Bhushan [223]讨论了空气中吸收的碳氢化合物和其他“第三体”在纳米界面上的持久性，以及这对黏附力和摩擦力的影响。在图 16 (b) 中，沿界面可以看到薄的矩形残留层，与高分辨率检查时扫描电子显微镜的视场相对应。研究人员认识到，在这些位置的显著电子辐射导致了碳氢化合物的局部沉积。这些碳氢化合物预计将不可避免地出现在扫描电子显微镜室内或样品表面上[224]。这种沉积物，正如 Roenbeck 等[116] (MS #19) 观察到的那样，被称为电子束诱导沉积碳层。

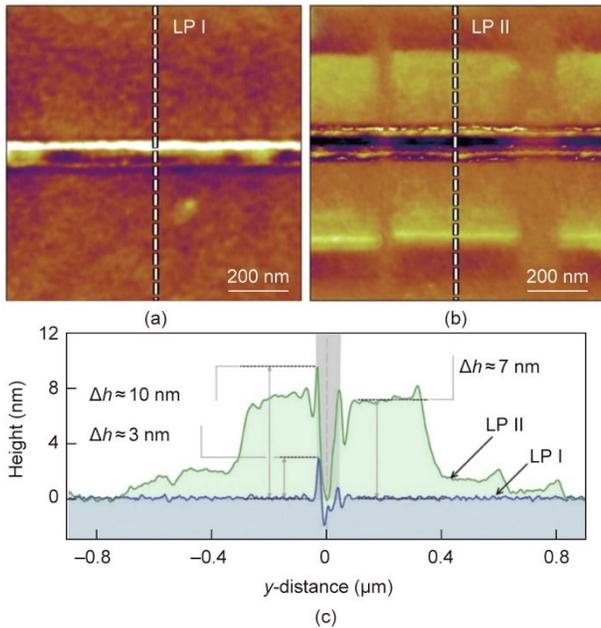


图 16. 原子力显微镜照片显示了纳米线分离后暴露的硅晶片表面的形貌。在与纳米线最初形成的界面的位置上，可以观察到残留物的存在。(a)、(b) 未进行 (a) 和已进行 (b) 高分辨率扫描电子显微镜成像的区域。(c) 在显微照片中标定的位置截取的横截面线形轮廓。LP: 线形轮廓； Δh : 最大残留高度。经许可转载自参考文献[15]。

Mead 等[15]进行的原子力显微镜测试强调了电子显微镜环境如何显著改变一维界面的条件。因此，在电子显微镜中检测的一维材料表现出与环境条件下不同的黏附行为。当在周边环境形成一维界面时，界面组件的相邻表面被水分子以毛细管桥的形式部分分离[225]。与每个表面的原子相关的范德华力作用于该介质[226]。在诱导界面分离时，必须进行机械做功来克服范德华力相互作用和毛细管力。在真空条件下，由于水分子的蒸发，不存在毛

细管力。界面之间不存在水介质也会改变范德华力相互作用[227]。一些一维材料，包括氧化锌纳米线，表现出极性表面[228]。氧化锌的极性性质也可能引起基底的极化。例如，一个硅表面是可极化的[229]。因此，在周边环境和电子显微镜环境中，静电相互作用可能穿过一维界面。在电子显微镜成像过程中，一维材料受到电子辐射。如果一维材料不接地（例如，当一维材料不与基底相接触时，或者当一维材料与基底相接触但界面或基底不导电时），则会发生电荷聚积。例如，Mead 等[15]研究的氧化锌纳米线-硅基底界面上预计存在 Schottky 势垒。因此，静电相互作用有可能被电子显微镜内的电子束进一步增强。在其他研究中也探讨了电子束诱导的静电相互作用改变纳米级黏附的可能性[230–231]。在扫描电子显微镜室中，低能量电子束也可能具有足够的能量来诱导一些界面系统中的氢键[232]。在使用较大加速电压的透射电子显微镜室内，电子束更有可能改变一维界面附近的化学键。例如，利用低至 80 keV 的电子束加速电压可以产生超过碳-碳键结合能的动量，从而允许碳原子发生位移和重组。这一过程被称为“敲击破坏”，可在包括碳纳米管在内的碳基纳米结构中引入晶格缺陷[132,233]。

很明显，电子显微镜环境的很多种机制都会改变一维界面，从而改变一维材料的界面黏附力。这些机制中的一部分最终可以被认为是导致前文提到的 Mead 等[15,76]在 2018 年 (MS #21) 和 2020 年 (MS #4) 实验获得的界面黏附能差异的原因。因此，可以认为 Mead 等[76]在周围环境中获得的氧化锌纳米线-硅基底界面黏附能能够更好地代表设备内的黏附行为。由于认识到测试环境的关键作用，未来的研究人员预计将专注于在精心控制的环境条件下研究一维黏附性的表征方法。

9. 前景

本文强调，在样品制备和试验过程中，一维界面所处的环境条件可以极大地改变一维材料的黏附行为。因此，在黏附测试中，至关重要的是确定目标界面存在哪些界面相互作用，以解释黏附行为。因此，未来对一维界面的研究预计将集中在隔离和控制特定界面相互作用的贡献上。为了实现这一研究目标，需要在可控的环境中进行具有多功能性的表征技术。在黏附测试中，将避免使用扫描电子显微镜和透射电子显微镜来提供可视化，以避免将目标一维材料暴露在高真空和电子显微镜辐射的环境中。基于原子力显微镜和光学显微镜的技术被认为更适合于黏附测试；然而，它们各自的低分辨率的可视化能力仍将是一个

挑战。为了从根本上研究界面相互作用，未来基于原子力显微镜和光学显微镜的技术预计将在可以精确控制环境条件的环境室中进行。Strus等[107] (MS #7) 已经初步研究了这一方向，即在干燥的氮气环境中进行了基于原子力显微镜的测试。在这样的低湿度环境中，范德华力相互作用对一维材料黏附行为的影响可以与毛细管力的影响隔离开来。这一策略有望被进一步探索，特别是Bruker/JPK等原子力显微镜公司目前已经开始提供冷冻切片组件[234]。可以想象，冷冻切片可以促进在可控环境条件下对一维材料进行微悬臂梁力谱测试。具体来说，冷冻切片包含一个加热器和液氮供应装置，并且可以用氮气吹扫，因此可以控制温度和相对湿度。Yu等[235–236]在2019年和2020年采用了与Strus等[107]类似的策略，系统地研究了云母纳米层的环境依赖性黏附。在这种情况下，测试是在一个手套箱中进行的，相对湿度和温度都被严格控制。观察到温度、相对湿度和黏附力之间存在复杂的关系。Yu等[235–236]采用的基于光学干涉的云母桥法与Mead等[76] (MS #4) 提出的纳米线拱形法相似；因此，同样的手套箱装置理论上也可以应用于纳米线的环境依赖黏附的研究。在这个方向上，Yibibulla等[188]在2022年利用光学显微镜结合定制的手套箱来研究相对湿度对纳米线剪切行为的影响。因此，预计未来的纳米线黏附研究将在环境室内使用光学显微镜进行。迄今为止，最常见的纳米线界面结构是纳米线和基底之间的界面结构。然而，随着对利用一维材料阵列的仿生黏合剂和传感器的研究的不断扩大，纳米线对之间或阵列中的纳米线之间的相互作用已经变得特别重要。因此，作者希望未来的研究将能更详细地研究纳米线-纳米线之间的相互作用，进一步扩展Yibibulla等[188]近期的工作。

此外，正如在其他地方简要讨论过的那样[27]，本文作者认为纳米线具有未开发的潜力，可以更普遍地用作黏附力传感探针。在力传感探针的背景下，纳米线可以通过与目标样品表面建立黏附接触来充当“探针尖端”（类似于微悬臂梁的金字塔形尖端）。纳米线同时也可以作为探针的“偏转组件”（类似于微悬臂梁的主悬臂梁），由黏附力引起的偏转可以从光学显微镜照片中或使用干涉方法读出[237–238]。通过这种方式，纳米线黏附探针可以用于扫描并映射复杂几何形状的样品表面，从而为当前自上而下制造的微悬臂梁技术具备的现有黏附映射功能提供一种独特的替代方案[239]。在此基础上，还可以利用机器视觉从一系列显微照片中自动提取纳米线的偏转轮廓，从而实现基于光学显微镜的高效读出方法[240–242]。这种工具的发展将依赖于研究人员对纳米线在接触基底时的变形

行为的充分了解。

为了提高最终复合材料的力学性能，复合材料中碳纳米管的表面改性得到了进一步研究[65]。这种方法，也被称为“分子工程”，涉及将“结合”分子化学键合到碳纳米管表面，以使其功能化，并促进与基底相聚合物材料的进一步结合。因此，未来的研究将致力于通过表面改性来可靠地“调整”一维材料的黏附行为。这可以通过化学方法来实现，正如复合材料科学中探索的那样；也可以通过物理方法来实现，即有控制地加入表面缺陷或表面粗糙度。

Acknowledgements

This project was financially supported by the German Research Foundation (509134333), the Australian Research Council (DP220103222), and the National Natural Science Foundation of China (11674399).

Compliance with ethics guidelines

James L. Mead, Shiliang Wang, Sören Zimmermann, Sergej Fatikow, and Han Huang declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

- [1] Wang S, Shan Z, Huang H. The mechanical properties of nanowires. *Adv Sci* 2017;4(4):1600332.
- [2] Nasr Esfahani M, Alaca BE. A review on size-dependent mechanical properties of nanowires. *Adv Eng Mater* 2019;21(8):1900192.
- [3] Weber WM, Heinzig A, Trommer J, Martin D, Grube M, Mikolajick T. Reconfigurable nanowire electronics—a review. *Solid State Electron* 2014;102:12–24.
- [4] Joyce HJ, Boland JL, Davies CL, Baig SA, Johnston MB. A review of the electrical properties of semiconductor nanowires: insights gained from terahertz conductivity spectroscopy. *Semicond Sci Technol* 2016;31(10):103003.
- [5] Zhou C, Kong J, Dai H. Intrinsic electrical properties of individual single-walled carbon nanotubes with small band gaps. *Phys Rev Lett* 2000;84(24):5604–7.
- [6] LaPierre RR, Robson M, Azizur-Rahman KM, Kuyanov P. A review of III–V nanowire infrared photodetectors and sensors. *J Phys D Appl Phys* 2017;50(12):123001.
- [7] Couteau C, Larrue A, Wilhelm C, Soci C. Nanowire lasers. *Nanophotonics* 2015;4(1):90–107.
- [8] Kang C, Maeng IH, Oh SJ, Lim SC, An KH, Lee YH, et al. Terahertz optical and electrical properties of hydrogen-functionalized carbon nanotubes. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 2007;75(8):085410.
- [9] Espinosa HD, Bernal RA, Minary-Jolandan M. A review of mechanical and electromechanical properties of piezoelectric nanowires. *Adv Mater* 2012;24(34):4656–75.
- [10] Staño M, Fruchart O. Chapter 3—magnetic nanowires and nanotubes. *Handbook Magnet Mater* 2018;27:155–267.
- [11] Kumar M, Ando Y. Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review

- on growth mechanism and mass production. *J Nanosci Nanotechnol* 2010;10(6):3739–58.
- [12] Arora N, Sharma NN. Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: comprehensive review. *Diamond Related Materials* 2014;50:135–50.
- [13] Prasek J, Drbohlavova J, Chomoucka J, Hubalek J, Jasek O, Adam V, et al. Methods for carbon nanotubes synthesis—review. *J Mater Chem* 2011;21(40):15872–84.
- [14] Kim JH, Pham TV, Hwang JH, Kim CS, Kim MJ. Boron nitride nanotubes: synthesis and applications. *Nano Converg* 2018;5(1):17.
- [15] Mead JL, Xie H, Wang S, Huang H. Enhanced adhesion of ZnO nanowires during *in situ* scanning electron microscope peeling. *Nanoscale* 2018;10(7):3410–20.
- [16] Wang X, Song J, Liu J, Wang ZL. Direct-current nanogenerator driven by ultrasonic waves. *Science* 2007;316(5821):102–5.
- [17] Wu W, Wen X, Wang ZL. Taxel-addressable matrix of vertical-nanowire piezotronic transistors for active and adaptive tactile imaging. *Science* 2013;340(6135):952–7.
- [18] Kim J, Oh SD, Kim JH, Shin DH, Kim S, Choi SH. Graphene/Si-nanowire heterostructure molecular sensors. *Sci Rep* 2014;4(1):5384.
- [19] Han H, Kim J, Shin HS, Song JY, Lee W. Air-bridged OHMIC contact on vertically aligned Si nanowire arrays: application to molecule sensors. *Adv Mater* 2012;24(17):2284–8.
- [20] Kang S, Kim T, Cho S, Lee Y, Choe A, Walker B, et al. Capillary printing of highly aligned silver nanowire transparent electrodes for high-performance optoelectronic devices. *Nano Lett* 2015;15(12):7933–42.
- [21] Gluschke JG, Seidl J, Lyttleton RW, Carrad DJ, Cochrane JW, Lehmann S, et al. Using ultrathin parylene films as an organic gate insulator in nanowire field-effect transistors. *Nano Lett* 2018;18(7):4431–9.
- [22] Gluschke JG, Seidl J, Burke AM, Lyttleton RW, Carrad DJ, Ullah AR, et al. Achieving short high-quality gate-all-around structures for horizontal nanowire field-effect transistors. *Nanotechnology* 2019;30(6):064001.
- [23] Li M, Bhiladvala RB, Morrow TJ, Sioos JA, Lew KK, Redwing JM, et al. Bottom-up assembly of large-area nanowire resonator arrays. *Nat Nanotechnol* 2008;3(2):88–92.
- [24] Lee Y, Oh JY, Kim TR, Gu X, Kim Y, Wang GN, et al. Deformable organic nanowire field-effect transistors. *Adv Mater* 2018;30(7):1704401.
- [25] Otnes G, Borgström MT. Towards high efficiency nanowire solar cells. *Nano Today* 2017;12:31–45.
- [26] Loh OY, Espinosa HD. Nanoelectromechanical contact switches. *Nat Nanotechnol* 2012;7(5):283–95.
- [27] Mead JL, Klausner W, von Kleist-Retzow F, Fatikow S. Advances in assembled micro- and nanoscale mechanical contact probes. *Front Mech Eng* 2022;9:87.
- [28] Kwiat M, Cohen S, Pevzner A, Patolsky F. Large-scale ordered 1D-nanomaterials arrays: assembly or not? *Nano Today* 2013;8(6):677–94.
- [29] Fan Z, Razavi H, Do JW, Moriwaki A, Ergen O, Chueh YL, et al. Three-dimensional nanopillar-array photovoltaics on low-cost and flexible substrates. *Nat Mater* 2009;8(8):648–53.
- [30] Zhou M, Tian Y, Zeng H, Pesika N, Israelachvili J. Clumping criteria of vertical nanofibers on surfaces. *Adv Mater Interfaces* 2015;2(5):1400466.
- [31] Pevzner A, Engel Y, Elnathan R, Ducobni T, Ben-Ishai M, Reddy K, et al. Knocking down highly-ordered large-scale nanowire arrays. *Nano Lett* 2010;10(4):1202–8.
- [32] Yao J, Yan H, Lieber CM. A nanoscale combing technique for the large-scale assembly of highly aligned nanowires. *Nat Nanotechnol* 2013;8(5):329–35.
- [33] Fan Z, Ho JC, Takahashi T, Yerushalmi R, Takei K, Ford AC, et al. Toward the development of printable nanowire electronics and sensors. *Adv Mater* 2009;21(37):3730–43.
- [34] Weiss NO, Duan X. Nanoscale devices: untangling nanowire assembly. *Nat Nanotechnol* 2013;8(5):312–3.
- [35] Akita S, Nishijima H, Kishida T, Nakayama Y. Influence of force acting on side face of carbon nanotube in atomic force microscopy. *Jpn J Appl Phys* 2000;39:3724.
- [36] Akita S, Nishijima H, Nakayama Y, Tokumasu F, Takeyasu K. Carbon nanotube tips for a scanning probe microscope: their fabrication and properties. *J Phys D Appl Phys* 1999;32(9):1044–8.
- [37] Feng XL, Matheny MH, Zorman CA, Mehregany M, Roukes ML. Low voltage nanoelectromechanical switches based on silicon carbide nanowires. *Nano Lett* 2010;10(8):2891–6.
- [38] Hussain MM, Song J. Contact materials for nanowire devices and nanoelectromechanical switches. *MRS Bull* 2011;36(2):106–11.
- [39] Jasulaneca L, Livshits AI, Meijra R, Kosmaka J, Sondors R, Ramma MM, et al. Fabrication and characterization of double- and single-clamped CuO nanowire based nanoelectromechanical switches. *Nanomaterials* 2021;11(1):117.
- [40] Hardin GR, Zhang Y, Fincher CD, Pharr M. Interfacial fracture of nanowire electrodes of lithium-ion batteries. *JOM* 2017;69(9):1519–23.
- [41] Hu J, Yang L, Shin MW. Mechanism and thermal effect of delamination in light-emitting diode packages. *Microelectronics J* 2007;38(2):157–63.
- [42] Tay AAO, Lin TY. Effects of moisture and delamination on cracking of plastic IC packages during solder reflow. In: *Proceedings of 46th Electronic Components and Technology Conference*; 1996 May 28–31; Orlando, FL, USA. IEEE; 1996. p. 777–82.
- [43] Liu Z, Xu J, Chen D, Shen G. Flexible electronics based on inorganic nanowires. *Chem Soc Rev* 2015;44(1):161–92.
- [44] Hu S, Xia Z, Dai L. Advanced gecko-foot-mimetic dry adhesives based on carbon nanotubes. *Nanoscale* 2013;5(2):475–86.
- [45] Gao H, Wang X, Yao H, Gorb S, Arzt E. Mechanics of hierarchical adhesion structures of geckos. *Mech Mater* 2005;37(2):275–85.
- [46] Yurdumakan B, Ravavikar NR, Ajayan PM, Dhinojwala A. Synthetic gecko foot-hairs from multiwalled carbon nanotubes. *Chem Commun* 2005;30:3799–801.
- [47] Chen B, Goldberg Oppenheimer P, Shean TAV, Wirth CT, Hofmann S, Robertson J. Adhesive properties of gecko-inspired mimetic via micropatterned carbon nanotube forests. *J Phys Chem C* 2012;116(37):20047–53.
- [48] Chen B, Zhong G, Oppenheimer PG, Zhang C, Tornatzky H, Esconjauregui S, et al. Influence of packing density and surface roughness of vertically-aligned carbon nanotubes on adhesive properties of gecko-inspired mimetics. *ACS Appl Mater Interfaces* 2015;7(6):3626–32.
- [49] Zhao Y, Tong T, Delzeit L, Kashani A, Meyyappan M, Majumdar A. Interfacial energy and strength of multiwalled-carbon-nanotube-based dry adhesive. *J Vac Sci Technol B* 2006;24(1):331–5.
- [50] Qu L, Dai L, Stone M, Xia Z, Wang ZL. Carbon nanotube arrays with strong shear binding-on and easy normal lifting-off. *Science* 2008;322(5899):238–42.
- [51] Zhou M, Liu K, Wan J, Li X, Jiang K, Zeng H, et al. Anisotropic interfacial friction of inclined multiwall carbon nanotube array surface. *Carbon* 2012;50(15):5372–9.
- [52] Wirth CT, Hofmann S, Robertson J. Surface properties of vertically aligned carbon nanotube arrays. *Diamond Related Materials* 2008;17(7):1518–24.
- [53] Ge L, Sethi S, Ci L, Ajayan PM, Dhinojwala A. Carbon nanotube-based synthetic gecko tapes. *Proc Natl Acad Sci USA* 2007;104(26):10792–5.
- [54] Qu L, Dai L. Gecko-foot-mimetic aligned single-walled carbon nanotube dry adhesives with unique electrical and thermal properties. *Adv Mater* 2007;19(22):3844–9.
- [55] Cui Y, Ju Y, Xu B, Wang P, Kojima N, Ichioka K, et al. Mimicking a gecko's foot with strong adhesive strength based on a spinnable vertically aligned carbon nanotube array. *RSC Adv* 2014;4(18):9056–60.
- [56] Tsai PC, Jeng YR, Mao CP, Wu KT, Hong FCN. Effects of surface morphology, size effect and wettability on interfacial adhesion of carbon nanotube arrays. *Thin Solid Films* 2013;545:401–7.
- [57] Schaber CF, Heinlein T, Keeley G, Schneider JJ, Gorb SN. Tribological properties of vertically aligned carbon nanotube arrays. *Carbon* 2015;94:396–404.
- [58] Xu M, Du F, Ganguli S, Roy A, Dai L. Carbon nanotube dry adhesives with temperature-enhanced adhesion over a large temperature range. *Nat Commun* 2016;7(1):13450.
- [59] Rong Z, Zhou Y, Chen B, Robertson J, Federle W, Hofmann S, et al. Bio-inspired hierarchical polymer fiber–carbon nanotube adhesives. *Adv Mater* 2014;26(9):1456–61.
- [60] Kustandi TS, Samper VD, Ng WS, Chong AS, Gao H. Fabrication of a gecko-like hierarchical fibril array using a bonded porous alumina template. *J Micromech Microeng* 2007;17(10):N75–81.
- [61] Kausar A, Rafique I, Muhammad B. Review of applications of polymer/carbon nanotubes and epoxy/CNT composites. *Polym Plast Technol Eng* 2016;55(11):1167–91.
- [62] Byrne MT, Gun'ko YK. Recent advances in research on carbon nanotube–polymer composites. *Adv Mater* 2010;22(15):1672–88.
- [63] Liu Y, Kumar S. Polymer/carbon nanotube nano composite fibers—a review. *ACS Appl Mater Interfaces* 2014;6(9):6069–87.
- [64] Mohd Nurazzi N, Asyraf MRM, Khalina A, Abdullah N, Sabaruddin FA, Kamarudin SH, et al. Fabrication, functionalization, and application of carbon nanotube-reinforced polymer composite: an overview. *Polymers* 2021;13(7):1047.
- [65] Bakshi SR, Lahiri D, Agarwal A. Carbon nanotube reinforced metal matrix composites—a review. *Int Mater Rev* 2010;55(1):41–64.
- [66] Srinivasan V, Kunjiappan S, Palanisamy P. A brief review of carbon nanotube

- reinforced metal matrix composites for aerospace and defense applications. *In: Nano Lett* 2021;11(4):321–45.
- [67] Desai AV, Haque MA. Mechanics of the interface for carbon nanotube–polymer composites. *Thin walled Struct* 2005;43(11):1787–803.
- [68] Pramanik C, Nepal D, Nathanson M, Gissinger JR, Garley A, Berry RJ, et al. Molecular engineering of interphases in polymer/carbon nanotube composites to reach the limits of mechanical performance. *Compos Sci Technol* 2018;166:86–94.
- [69] Brogly PM. Forces involved in adhesion. *Handbook of adhesion technology*. In: da Silva LFM, Öchsner A, Adams RD, editors. Heidelberg: Springer Cam 2011:39–63.
- [70] Ma ZS, Wang Y, Huang YL, Zhou ZF, Zhou YC, Zheng W, et al. XPS quantification of the hetero-junction interface energy. *Appl Surf Sci* 2013;265:71–7.
- [71] Liu X, Zhang X, Bo M, Li L, Tian H, Nie Y, et al. Coordination-resolved electron spectrometrics. *Chem Rev* 2015;115(14):6746–810.
- [72] Volinsky AA, Moody NR, Gerberich WW. Interfacial toughness measurements for thin films on substrates. *Acta Mater* 2002;50(3):441–66.
- [73] Packham DE. Theories of fundamental adhesion. *Handbook of adhesion technology*. In: da Silva LFM, Öchsner A, Adams RD, editors. Heidelberg: Springer Cam 2011:9–38.
- [74] Zhao Y, Chen X, Park C, Fay CC, Stupkiewicz S, Ke C. Mechanical deformations of boron nitride nanotubes in crossed junctions. *J Appl Phys* 2014;115(16):164305.
- [75] Ke C, Zheng M, Bae IT, Zhou G. Adhesion-driven buckling of single-walled carbon nanotube bundles. *J Appl Phys* 2010;107(10):104305.
- [76] Mead JL, Wang S, Zimmermann S, Huang H. Interfacial adhesion of ZnO nanowires on a Si substrate in air. *Nanoscale* 2020;12(15):8237–47.
- [77] Strus MC, Cano CI, Byron Pipes R, Nguyen CV, Raman A. Interfacial energy between carbon nanotubes and polymers measured from nanoscale peel tests in the atomic force microscope. *Compos Sci Technol* 2009;69(10):1580–6.
- [78] Fischer-Cripps AC. *Introduction to contact mechanics*. New York City: Springer; 2000.
- [79] Johnson KL, Kendall K, Roberts AD. Surface energy and the contact of elastic solids. *Proc R Soc Lond A Math Phys Sci* 1971;324(1558):301–13.
- [80] Derjaguin BV, Muller VM, Toporov YP. Effect of contact deformations on the adhesion of particles. *J Colloid Interface Sci* 1975;53(2):314–26.
- [81] Maugis D. Adhesion of spheres: the JKR-DMT transition using a dugdale model. *J Colloid Interface Sci* 1992;150(1):243–69.
- [82] Tabor D. Surface forces and surface interactions. *J Colloid Interface Sci* 1977;58(1):2–13.
- [83] Kendall K. Thin-film peeling—the elastic term. *J Phys D Appl Phys* 1975;8(13):1449–52.
- [84] Gu Z, Li S, Zhang F, Wang S. Understanding surface adhesion in nature: a peeling model. *Adv Sci* 2016;3(7):1500327.
- [85] Dequesnes M, Rotkin SV, Aluru NR. Calculation of pull-in voltages for carbon-nanotube-based nanoelectromechanical switches. *Nanotechnology* 2002;13(1):120–31.
- [86] Lennard-Jones JE. Perturbation problems in quantum mechanics. *Proc R Soc Lond A Contain Pap Math Phys Character* 1930;129(811):598–615.
- [87] Zhao J, Jiang JW, Jia Y, Guo W, Rabczuk T. A theoretical analysis of cohesive energy between carbon nanotubes, graphene and substrates. *Carbon* 2013;57:108–19.
- [88] Zhao J, Jia Y, Wei N, Rabczuk T. Binding energy and mechanical stability of two parallel and crossing carbon nanotubes. *Proc Royal Soc Math Phys Eng Sci* 2015;471(2180):20150229.
- [89] Chen Y, Ding D, Zhu C, Zhao J, Rabczuk T. Size- and edge-effect cohesive energy and shear strength between graphene, carbon nanotubes and nanofibers: continuum modeling and molecular dynamics simulations. *Compos Struct* 2019;208:150–67.
- [90] Zhao J, Lu L, Rabczuk T. Binding energy and mechanical stability of single- and multi-walled carbon nanotube serpentines. *J Chem Phys* 2014;140(20):204704.
- [91] Hertel T, Walkup RE, Avouris P. Deformation of carbon nanotubes by surface van der Waals forces. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 1998;58(20):13870–3.
- [92] Sasaki N, Toyoda A, Itamura N, Miura K. Simulation of nanoscale peeling and adhesion of single-walled carbon nanotube on graphite surface. *J Surface Sci Nanotech* 2008;6:72–8.
- [93] Sasaki N, Toyoda A, Saitoh H, Itamura N, Ohyama M, Miura K. Theoretical simulation of atomic-scale peeling of single-walled carbon nanotube from graphite surface. *J Surface Sci Nanotech* 2006;4:133–7.
- [94] Fu YM, Zhang P. Peeling off carbon nanotubes from rigid substrates: an exact model. *J Adhes Sci Technol* 2011;25(10):1061–72.
- [95] Hu S, Xia Z, Gao X. Strong adhesion and friction coupling in hierarchical carbon nanotube arrays for dry adhesive applications. *ACS Appl Mater Interfaces* 2012;4(4):1972–80.
- [96] Huang PH. Molecular dynamics for lateral surface adhesion and peeling behavior of single-walled carbon nanotubes on gold surfaces. *Mater Chem Phys* 2011;131(1):297–305.
- [97] Pan J, Ding D, Dong S, Liu Y, Wei N, Zhao J. A theoretical analysis of peeling behavior between nanowires and substrates in the ambient condition with high relative humidity. *Mech Mater* 2017;114:243–53.
- [98] Li Y, Xiong Y, Zhou Z, Tang B, Yang Z, Zhao J. The peeling behavior of nanowires and carbon nanotubes from a substrate using continuum modeling. *J Appl Phys* 2017;121(5):054303.
- [99] Woodrow J, Chilton H, Hawes RI. Forces between slurry particles due to surface tension. *J Nucl Energy B Reactor Technol* 1961;1(4):229.
- [100] Orr FM, Scriven LE, Rivas AP. Pendular rings between solids: meniscus properties and capillary force. *J Fluid Mech* 1975;67(4):723–42.
- [101] Stifter T, Marti O, Bhushan B. Theoretical investigation of the distance dependence of capillary and van der Waals forces in scanning force microscopy. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 2000;62(20):13667–73.
- [102] Oyharcebal X, Frisch T. Peeling off an elastica from a smooth attractive substrate. *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys* 2005;71(3):036611.
- [103] Dong S, Zhu C, Chen Y, Zhao J. Buckling behaviors of metal nanowires encapsulating carbon nanotubes by considering surface/interface effects from a refined beam model. *Carbon* 2019;141:348–62.
- [104] Chen B, Gao M, Zuo JM, Qu S, Liu B, Huang Y. Binding energy of parallel carbon nanotubes. *Appl Phys Lett* 2003;83(17):3570–1.
- [105] Bhushan B, Galasso B, Bignardi C, Nguyen CV, Dai L, Qu L. Adhesion, friction and wear on the nanoscale of MWNT tips and SWNT and MWNT arrays. *Nanotechnology* 2008;19(12):125702.
- [106] Bhushan B, Ling X, Jungen A, Hierold C. Adhesion and friction of a multiwalled carbon nanotube sliding against single-walled carbon nanotube. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 2008;77(16):165428.
- [107] Strus MC, Zalamea L, Raman A, Pipes RB, Nguyen CV, Stach EA. Peeling force spectroscopy: exposing the adhesive nanomechanics of one-dimensional nanostructures. *Nano Lett* 2008;8(2):544–50.
- [108] Buchoux J, Bellon L, Marsaudon S, Aimé JP. Carbon nanotubes adhesion and nanomechanical behavior from peeling force spectroscopy. *Eur Phys J B* 2011;84(1):69–77.
- [109] Li T, Ayari A, Bellon L. Adhesion energy of single wall carbon nanotube loops on various substrates. *J Appl Phys* 2015;117(16):164309.
- [110] Xie H, Régnier S. *In situ* peeling of one-dimensional nanostructures using a dual-probe nanotweezer. *Rev Sci Instrum* 2010;81(3):035112.
- [111] Manoharan MP, Haque MA. Role of adhesion in shear strength of nanowire–substrate interfaces. *J Phys D Appl Phys* 2009;42(9):095304.
- [112] Ishikawa M, Harada R, Sasaki N, Miura K. Visualization of nanoscale peeling of carbon nanotube on graphite. *Appl Phys Lett* 2008;93(8):083122.
- [113] Desai AV, Haque MA. Sliding of zinc oxide nanowires on silicon substrate. *Appl Phys Lett* 2007;90(3):033102.
- [114] Zheng M, Ke C. Elastic deformation of carbon-nanotube nanorings. *Small* 2010;6(15):1647–55.
- [115] Ke C, Zheng M, Zhou G, Cui W, Pugno N, Miles RN. Mechanical peeling of free-standing single-walled carbon-nanotube bundles. *Small* 2010;6(3):438–45.
- [116] Roenbeck MR, Wei X, Beese AM, Naraghi M, Furmanchuk A, Paci JT, et al. *In situ* scanning electron microscope peeling to quantify surface energy between multiwalled carbon nanotubes and graphene. *ACS Nano* 2014;8(1):124–38.
- [117] de Boer MP, Michalske TA. Accurate method for determining adhesion of cantilever beams. *J Appl Phys* 1999;86(2):817–27.
- [118] Mikhailchan A, Vilatela JJ. A perspective on high-performance CNT fibres for structural composites. *Carbon* 2019;150:191–215.
- [119] Goussev OA, Richner P, Suter UW. Local bending moment as a measure of adhesion: the cantilever beam test. *J Adhes* 1999;69(1–2):1–12.
- [120] Megson THG. *Structural and stress analysis*. 2nd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann; 2005.
- [121] Vable M. *Intermediate mechanics of materials*. New York City: Oxford University Press; 2008.
- [122] Cui J, Zhang Z, Lv L, Nishimura K, Chen G, Jiang N. Quantitatively investigating the self-attraction of nanowires. *Nano Res* 2022;15(4):3729–36.
- [123] Mastrangelo CH, Hsu CH. A simple experimental technique for the measurement of the work of adhesion of microstructures. In: *Proceedings of Technical Digest IEEE Solid-State Sensor and Actuator Workshop*; 1992 Jun

- 22–25; HeadHilton, SC, USA. New York City: IEEE; 1992. p. 208–12.
- [124] Mikata Y. Complete solution of elastica for a clamped-hinged beam, and its applications to a carbon nanotube. *Acta Mech* 2007;190(1):133–50.
- [125] Chen X, Zheng M, Wei Q, Signetti S, Pugno NM, Ke C. Deformation of nanotubes in peeling contact with flat substrate: an *in situ* electron microscopy nanomechanical study. *J Appl Phys* 2016;119(15):154305.
- [126] Janssen JW, Lemay SG, Kouwenhoven LP, Dekker C. Scanning tunneling spectroscopy on crossed carbon nanotubes. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 2002;65(11):115423.
- [127] Hertel T, Martel R, Avouris P. Manipulation of individual carbon nanotubes and their interaction with surfaces. *J Phys Chem B* 1998;102(6):910–5.
- [128] DeBorje T, Joiner JC, Leyden MR, Minot ED. Identifying individual single-walled and double-walled carbon nanotubes by atomic force microscopy. *Nano Lett* 2008;8(11):3568–71.
- [129] Wang S, Ma L, Mead JL, Ju SP, Li G, Huang H. Catalyst-free synthesis and mechanical characterization of TaC nanowires. *Sci China Phys Mech Astron* 2021;64(5):254612.
- [130] Hou L, Mead JL, Wang S, Huang H. The kinetic frictional shear stress of ZnO nanowires on graphite and mica substrates. *Appl Surf Sci* 2019;465:584–90.
- [131] Cassell AM, Raymakers JA, Kong J, Dai H. Large scale CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes. *J Phys Chem B* 1999;103(31):6484–92.
- [132] Ke X, Bittencourt C, Van Tendeloo G. Possibilities and limitations of advanced transmission electron microscopy for carbon-based nanomaterials. *Beilstein J Nanotechnol* 2015;6:1541–57.
- [133] Zheng M, Ke C, Bae IT, Park C, Smith MW, Jordan K. Radial elasticity of multi-walled boron nitride nanotubes. *Nanotechnology* 2012;23(9):095703.
- [134] Wilson NR, Macpherson JV. Carbon nanotube tips for atomic force microscopy. *Nat Nanotechnol* 2009;4(8):483–91.
- [135] Chen L, Cheung CL, Ashby PD, Lieber CM. Single-walled carbon nanotube AFM probes: optimal imaging resolution of nanoclusters and biomolecules in ambient and fluid environments. *Nano Lett* 2004;4(9):1725–31.
- [136] Dietzel D, Faucher M, Iaia A, Aimé JP, Marsaudon S, Bonnot AM, et al. Analysis of mechanical properties of single wall carbon nanotubes fixed at a tip apex by atomic force microscopy. *Nanotechnology* 2005;16(3):S73–8.
- [137] Strus MC, Raman A, Han CS, Nguyen CV. Imaging artefacts in atomic force microscopy with carbon nanotube tips. *Nanotechnology* 2005;16(11):2482–92.
- [138] Stevens R, Nguyen C, Cassell A, Delzeit L, Meyyappan M, Han J. Improved fabrication approach for carbon nanotube probe devices. *Appl Phys Lett* 2000;77(21):3453–5.
- [139] Marty L, Iaia A, Faucher M, Bouchiat V, Naud C, Chaumont M, et al. Self-assembled single wall carbon nanotube field effect transistors and AFM tips prepared by hot filament assisted CVD. *Thin Solid Films* 2006;501(1):299–302.
- [140] Paolino P, Bellon L. Frequency dependence of viscous and viscoelastic dissipation in coated micro-cantilevers from noise measurement. *Nanotechnology* 2009;20(40):405705.
- [141] Xie H, Haliyo DS, Régmier S. Parallel imaging/manipulation force microscopy. *Appl Phys Lett* 2009;94(15):153106.
- [142] Ishikawa M, Harada R, Sasaki N, Miura K. Adhesion and peeling forces of carbon nanotubes on a substrate. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 2009;80(19):193406.
- [143] Ding W, Calabri L, Chen X, Kohlhaas KM, Ruoff RS. Mechanics of crystalline boron nanowires. *Compos Sci Technol* 2006;66(9):1112–24.
- [144] Nicholson DW. Peel mechanics with large bending. *Int J Fract* 1977;13(3):279–87.
- [145] Sui C, Luo Q, He X, Tong L, Zhang K, Zhang Y, et al. A study of mechanical peeling behavior in a junction assembled by two individual carbon nanotubes. *Carbon* 2016;107:651–7.
- [146] Wei D, Liu Y. The intramolecular junctions of carbon nanotubes. *Adv Mater* 2008;20(15):2815–41.
- [147] Downes R, Wang S, Haldane D, Moench A, Liang R. Strain-induced alignment mechanisms of carbon nanotube networks. *Adv Eng Mater* 2015;17(3):349–58.
- [148] Xie H, Wang S, Huang H. Effects of surface roughness on the kinetic friction of SiC nanowires on SiN substrates. *Tribol Lett* 2018;66(1):15.
- [149] Jacobs TDB, Martini A. Measuring and understanding contact area at the nanoscale: a review. *Appl Mech Rev* 2017;69(6):060802.
- [150] Högberg JL. Mixed mode cohesive law. *Int J Fract* 2006;141(3):549–59.
- [151] Bordag M, Ribayrol A, Conache G, Fröberg LE, Gray S, Samuelson L, et al. Shear stress measurements on InAs nanowires by AFM manipulation. *Small* 2007;3(8):1398–401.
- [152] Conache G, Ribayrol A, Fröberg LE, Borgström MT, Samuelson L, Montelius L, et al. Bias-controlled friction of InAs nanowires on a silicon nitride layer studied by atomic force microscopy. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 2010;82(3):035403.
- [153] Conache G, Gray SM, Ribayrol A, Fröberg LE, Samuelson L, Pettersson H, et al. Friction measurements of InAs nanowires on silicon nitride by AFM manipulation. *Small* 2009;5(2):203–7.
- [154] Kim HJ, Kang KH, Kim DE. Sliding and rolling frictional behavior of a single ZnO nanowire during manipulation with an AFM. *Nanoscale* 2013;5(13):6081–7.
- [155] Zeng X, Peng Y, Lang H, Cao X. Tuning the nanotribological behaviors of single silver nanowire through various manipulations. *Appl Surf Sci* 2018;440:830–40.
- [156] Hsu JH, Chang SH. Surface adhesion between hexagonal boron nitride nanotubes and silicon based on lateral force microscopy. *Appl Surf Sci* 2010;256(6):1769–73.
- [157] Hou L, Wang S, Huang H. A simple criterion for determining the static friction force between nanowires and flat substrates using the most-bent-state method. *Nanotechnology* 2015;26(16):165702.
- [158] Wang S, Hou L, Xie H, Huang H. The kinetic friction between a nanowire and a flat substrate measured using nanomanipulation with optical microscopy. *Appl Phys Lett* 2015;107(10):103102.
- [159] Xie H, Mead J, Wang S, Huang H. The effect of surface texture on the kinetic friction of a nanowire on a substrate. *Sci Rep* 2017;7(1):44907.
- [160] Xie H, Wang S, Huang H. Characterising the nanoscale kinetic friction using force-equilibrium and energy-conservation models with optical manipulation. *Nanotechnology* 2016;27(6):065709.
- [161] Xie H, Wang S, Huang H. Kinetic and static friction between alumina nanowires and a Si substrate characterized using a bending manipulation method. *J Mater Res* 2015;30(11):1852–60.
- [162] Qin Q, Zhu Y. Static friction between silicon nanowires and elastomeric substrates. *ACS Nano* 2011;5(9):7404–10.
- [163] Hou L, Hou M, Yibibulla T, Mead JL, Fatikow S, Wang S, et al. Frictional shear stress of ZnO nanowires on natural and pyrolytic graphite substrates. *Friction* 2022;10(12):2059–68.
- [164] Polyakov B, Dorogin L, Vlassov S, Kink I, Löhmus R. Tribological aspects of *in situ* manipulation of nanostructures inside scanning electron microscope. In: *Fundamentals of friction and wear on the nanoscale*. Heidelberg: Springer Cam; 2015. p. 395–426.
- [165] Polyakov B, Dorogin LM, Vlassov S, Kink I, Lohmus A, Romanov AE, et al. Real-time measurements of sliding friction and elastic properties of ZnO nanowires inside a scanning electron microscope. *Solid State Commun* 2011;151(18):1244–7.
- [166] Polyakov B, Dorogin LM, Lohmus A, Romanov AE, Lohmus R. *In situ* measurement of the kinetic friction of ZnO nanowires inside a scanning electron microscope. *Appl Surf Sci* 2012;258(7):3227–31.
- [167] Zhu Y, Qin Q, Gu Y, Wang Z. Friction and shear strength at the nanowire–substrate interfaces. *Nanoscale Res Lett* 2009;5(2):291–5.
- [168] Polyakov B, Vlassov S, Dorogin LM, Kulis P, Kink I, Lohmus R. The effect of substrate roughness on the static friction of CuO nanowires. *Surf Sci* 2012;606(17):1393–9.
- [169] Dorogin LM, Polyakov B, Petruhins A, Vlassov S, Löhmus R, Kink I, et al. Modeling of kinetic and static friction between an elastically bent nanowire and a flat surface. *J Mater Res* 2012;27(3):580–5.
- [170] Dorogin LM, Vlassov S, Polyakov B, Antsov M, Löhmus R, Kink I, et al. Real-time manipulation of ZnO nanowires on a flat surface employed for tribological measurements: experimental methods and modeling. *Phys Status solid* 2013;250(2):305–17.
- [171] Guo W, Yin J, Qiu H, Guo Y, Wu H, Xue M. Friction of low-dimensional nanomaterial systems. *Friction* 2014;2(3):209–25.
- [172] Yang Y, Lou J. Chapter 10—probing interface strength in nanocomposites and hybrid nanomaterials. In: Roy AK, editor. *Hybrid atomic-scale interface design for materials functionality*. Amsterdam: Elsevier Inc.; 2021. p. 209–40.
- [173] Hu S, Jiang H, Xia Z, Gao X. Friction and adhesion of hierarchical carbon nanotube structures for biomimetic dry adhesives: multiscale modeling. *ACS Appl Mater Interfaces* 2010;2(9):2570–8.
- [174] Kaiser AL, Stein IY, Cui K, Wardle BL. Morphology control of aligned carbon nanotube pins formed via patterned capillary densification. *Nano Futures* 2019;3(1):011003.
- [175] Zhou M, Chen K, Li X, Liu L, Zeng Q, Mo Y, et al. Clumping stability of vertical nanofibers on surfaces. *Langmuir* 2018;34(38):11629–36.
- [176] Kaganer VM, Fernández-Garrido S, Dogan P, Sabelfeld KK, Brandt O. Nucleation, growth, and bundling of GaN nanowires in molecular beam epitaxy: disentangling the origin of nanowire coalescence. *Nano Lett* 2016;16(6):3717–25.

- [177] Liu J, Lee S, Lee K, Ahn YH, Park JY, Koh KH. Bending and bundling of metal-free vertically aligned ZnO nanowires due to electrostatic interaction. *Nanotechnology* 2008;19(18):185607.
- [178] Zhao YP, Fan JG. Clusters of bundled nanorods in nanocarpenter effect. *Appl Phys Lett* 2006;88(10):103123.
- [179] Carapezzi S, Priante G, Grillo V, Montès L, Rubini S, Cavallini A. Bundling of GaAs nanowires: a case of adhesion-induced self-assembly of nanowires. *ACS Nano* 2014;8(9):8932–41.
- [180] Wang C, He X, Tong L, Luo Q, Li Y, Song Q, et al. Tensile failure mechanisms of individual junctions assembled by two carbon nanotubes. *Compos Sci Technol* 2015;110:159–65.
- [181] Wei X, Naraghi M, Espinosa HD. Optimal length scales emerging from shear load transfer in natural materials: application to carbon-based nanocomposite design. *ACS Nano* 2012;6(3):2333–44.
- [182] Yang Y, Kim ND, Varshney V, Sihm S, Li Y, Roy AK, et al. *In situ* mechanical investigation of carbon nanotube – graphene junction in three-dimensional carbon nanostructures. *Nanoscale* 2017;9(8):2916–24.
- [183] Luo Q, Tong L. Solutions for clamped adhesively bonded single lap joint with movement of support end and its application to a carbon nanotube junction in tension. *J Adhes* 2016;92(5):349–79.
- [184] Bhusal S, Sihm S, Varshney V, Roy AK. A study on mechanical strength and stability of partially-fused carbon nanotube junctions. *Carbon Trends* 2021;3:100039.
- [185] Yang X, Chen L, Zhang P, Zhong H, Zhang Y, Zhang R, et al. Investigation of the relationship between adhesion force and mechanical behavior of vertically aligned carbon nanotube arrays. *Nanotechnology* 2020;31(29):295701.
- [186] Bhushan B, Ling X. Adhesion and friction between individual carbon nanotubes measured using force-versus-distance curves in atomic force microscopy. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 2008;78(4):045429.
- [187] Xie H, Mead JL, Wang S, Fatikow S, Huang H. Characterizing the surface forces between two individual nanowires using optical microscopy based nanomanipulation. *Nanotechnology* 2018;29(22):225705.
- [188] Yibibulla T, Mead JL, Ma L, Hou L, Huang H, Wang S. The shearing behavior of nanowire contact pairs in air and the role of humidity. *Phys Status Solid* 2022;16(8):2200130.
- [189] Chen J, Yan L, Song W, Xu D. Interfacial characteristics of carbon nanotube-polymer composites: a review. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2018;114:149–69.
- [190] Tiwari A, Panda SK. Fracture energy of CNT/epoxy nanocomposites with progressive interphase debonding, cavitation, and plastic deformation of nanovoids. *Fatigue Fract Eng Mater Struct* 2023;46(3):1170–89.
- [191] Jiang KR, Penn LS. Improved analysis and experimental evaluation of the single filament pull-out test. *Compos Sci Technol* 1992;45(2):89–103.
- [192] Chua PS, Piggott MR. The glass fibre – polymer interface: I—theoretical consideration for single fibre pull-out tests. *Compos Sci Technol* 1985;22(1):33–42.
- [193] Barber AH, Cohen SR, Wagner HD. Measurement of carbon nanotube–polymer interfacial strength. *Appl Phys Lett* 2003;82(23):4140–2.
- [194] Barber AH, Cohen SR, Eitan A, Schadler LS, Wagner HD. Fracture transitions at a carbon-nanotube/polymer interface. *Adv Mater* 2006;18(1):83–7.
- [195] Barber AH, Cohen SR, Kenig S, Wagner HD. Interfacial fracture energy measurements for multi-walled carbon nanotubes pulled from a polymer matrix. *Compos Sci Technol* 2004;64(15):2283–9.
- [196] Chen X, Zheng M, Park C, Ke C. Direct measurements of the mechanical strength of carbon nanotube-poly(methyl methacrylate) interfaces. *Small* 2013;9(19):3345–51.
- [197] Chen X, Zhang L, Zheng M, Park C, Wang X, Ke C. Quantitative nanomechanical characterization of the van der Waals interfaces between carbon nanotubes and epoxy. *Carbon* 2015;82:214–28.
- [198] Chen X, Zhang L, Park C, Fay CC, Wang X, Ke C. Mechanical strength of boron nitride nanotube-polymer interfaces. *Appl Phys Lett* 2015;107(25):253105.
- [199] Yamamoto G, Shirasu K, Hashida T, Takagi T, Suk JW, An J, et al. Nanotube fracture during the failure of carbon nanotube/alumina composites. *Carbon* 2011;49(12):3709–16.
- [200] Zhou W, Yamamoto G, Fan Y, Kwon H, Hashida T, Kawasaki A. *In-situ* characterization of interfacial shear strength in multi-walled carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites. *Carbon* 2016;106:37–47.
- [201] Tsuda T, Ogasawara T, Deng F, Takeda N. Direct measurements of interfacial shear strength of multi-walled carbon nanotube/PEEK composite using a nanopullout method. *Compos Sci Technol* 2011;71(10):1295–300.
- [202] Ganesan Y, Peng C, Lu Y, Loya PE, Moloney P, Barrera E, et al. Interface toughness of carbon nanotube reinforced epoxy composites. *ACS Appl Mater Interfaces* 2011;3(2):129–34.
- [203] Ganesan Y, Salahshoor H, Peng C, Khabashesku V, Zhang J, Cate A, et al. Fracture toughness of the sidewall fluorinated carbon nanotube-epoxy interface. *J Appl Phys* 2014;115(22):224305.
- [204] Yi C, Chen X, Gou F, Dmuchowski CM, Sharma A, Parl C, et al. Direct measurements of the mechanical strength of carbon nanotube – aluminum interfaces. *Carbon* 2017;125:93–102.
- [205] Yi C, Bagchi S, Dmuchowski CM, Gou F, Chen X, Park C, et al. Direct nanomechanical characterization of carbon nanotubes – titanium interfaces. *Carbon* 2018;132:548–55.
- [206] Yi C, Bagchi S, Gou F, Dmuchowski CM, Park C, Fay CC, et al. Direct nanomechanical measurements of boron nitride nanotube-ceramic interfaces. *Nanotechnology* 2019;30(2):025706.
- [207] Nie M, Kalyon DM, Pochiraju K, Fisher FT. A controllable way to measure the interfacial strength between carbon nanotube and polymer using a nanobridge structure. *Carbon* 2017;116:510–7.
- [208] Zhang R, Ning Z, Zhang Y, Zheng Q, Chen Q, Xie H, et al. Superlubricity in centimetres-long double-walled carbon nanotubes under ambient conditions. *Nat Nanotechnol* 2013;8(12):912–6.
- [209] Zhang R, Ning Z, Xu Z, Zhang Y, Xie H, Ding F, et al. Interwall friction and sliding behavior of centimeters long double-walled carbon nanotubes. *Nano Lett* 2016;16(2):1367–74.
- [210] Cooper CA, Cohen SR, Barber AH, Wagner HD. Detachment of nanotubes from a polymer matrix. *Appl Phys Lett* 2002;81(20):3873–5.
- [211] Chen J, Gao X, Xu D. Recent advances in characterization techniques for the interface in carbon nanotube-reinforced polymer nanocomposites. *Adv Mater Sci Eng* 2019;2019:5268267.
- [212] Mani A, Sharma S. Interfacial shear strength of carbon nanotube reinforced polymer composites: a review. *Mater Today Proc* 2022;50:1774–80.
- [213] Urbakh M. Friction: towards macroscale superlubricity. *Nat Nanotechnol* 2013;8(12):893–4.
- [214] Hod O, Meyer E, Zheng Q, Urbakh M. Structural superlubricity and ultralow friction across the length scales. *Nature* 2018;563(7732):485–92.
- [215] Dong L, Hou F, Li Y, Wang L, Gao H, Tang Y. Preparation of continuous carbon nanotube networks in carbon fiber/epoxy composite. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2014;56:248–55.
- [216] Chou TW, Gao L, Thostenson ET, Zhang Z, Byun JH. An assessment of the science and technology of carbon nanotube-based fibers and composites. *Compos Sci Technol* 2010;70(1):1–19.
- [217] Wu AS, Chou TW. Carbon nanotube fibers for advanced composites. *Mater Today* 2012;15(7):302–10.
- [218] Wu Q, Bai H, Gao A, Zhu J. High-density grafting of carbon nanotube/carbon nanofiber hybrid on carbon fiber surface by vacuum filtration for effective interfacial reinforcement of its epoxy composites. *Compos Sci Technol* 2022;225:109522.
- [219] Zheng N, Huang Y, Sun W, Du X, Liu HY, Moody S, et al. *In-situ* pull-off of ZnO nanowire from carbon fiber and improvement of interlaminar toughness of hierarchical ZnO nanowire/carbon fiber hybrid composite laminates. *Carbon* 2016;110:69–78.
- [220] Hu SC, Wu YY, Liu CJ. Measurements of air flow characteristics in a full-scale clean room. *Build Environ* 1996;31(2):119–28.
- [221] Dingman J. Honeywell high-temperature microelectronics can take the heat. Report. Morristown: Honeywell International Inc.; 2015.
- [222] He G, Mäuser MH, Robbins MO. Adsorbed layers and the origin of static friction. *Science* 1999;284(5420):1650–2.
- [223] Bhushan B. Adhesion and stiction: mechanisms, measurement techniques, and methods for reduction. *J Vac Sci Technol B* 2003;21(6):2262–96.
- [224] Zaitsev S, Shtempluck O, Buks E. Effects of electron beam induced carbon deposition on the mechanical properties of a micromechanical oscillator. *Sens Actuators A Phys* 2012;179:237–41.
- [225] Nosonovsky M, Bhushan B. Phase behavior of capillary bridges: towards nanoscale water phase diagram. *Phys Chem Chem Phys* 2008;10(16):2137–44.
- [226] Butt HJ, Kappel M. Normal capillary forces. *Adv Colloid Interface Sci* 2009;146(1–2):48–60.
- [227] Israelachvili JN. Intermolecular and surface forces. 3rd ed. London: Academic Press; 2011.
- [228] Yu YM, Liu BG. Contrasting morphologies of O-rich ZnO epitaxy on Zn- and O-polar thin film surfaces: phase-field model. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 2008;77(19):195327.
- [229] Galan U, Sodano HA. Intermolecular interactions dictating adhesion between ZnO and graphite. *Carbon* 2013;63:517–22.

- [230] Zimmermann S, Huang H. Investigating the effects of electron beam irradiation on nanoscale adhesion. In: Proceedings of 2019 IEEE 14th International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS); 2019 April 11–14; Bangkok, Thailand. New York City: IEEE; 2019. p.33–8.
- [231] Klauser W, Bartenwerfer M, Fatikow S. Measurement of sub-nanonewton forces inside a scanning electron microscope. *Rev Sci Instrum* 2020;91(4):043701.
- [232] Dallaporta H, Cros A. Influence of low-energy electron irradiation on the adhesion of gold films on a silicon substrate. *Appl Phys Lett* 1986;48(20):1357–9.
- [233] Filletier T, Espinosa HD. Multi-scale mechanical improvement produced in carbon nanotube fibers by irradiation cross-linking. *Carbon* 2013;56:1–11.
- [234] InstrumentsJPK. The novel JPK CryoStage for versatile temperature control for –120 °C to 220 °C. Report. Billerica: Bruker.
- [235] Yu B, Hou L, Wang S, Huang H. Environment-dependent adhesion energy of mica nanolayers determined by a nanomanipulation-based bridging method. *Adv Mater Interfaces* 2019;6(2):1801552.
- [236] Yu B, Wang F, Wang S, Hu Y, Huang H. The adhesion of mica nanolayers on a silicon substrate in air. *Adv Mater Interfaces* 2020;7(18):2000541.
- [237] Molina J, Ramos D, Gil-Santos E, Escobar JE, Ruz JJ, Tamayo J, et al. Optical transduction for vertical nanowire resonators. *Nano Lett* 2020;20(4):2359–69.
- [238] Ramos D, Gil-Santos E, Malvar O, Llorens JM, Pini V, San Paulo A, et al. Silicon nanowires: where mechanics and optics meet at the nanoscale. *Sci Rep* 2013;3(1):3445.
- [239] Dukic M, Adams JD, Fantner GE. Piezoresistive AFM cantilevers surpassing standard optical beam deflection in low noise topography imaging. *Sci Rep* 2015;5(1):16393.
- [240] Shi Q, Yang Z, Guo Y, Wang H, Sun L, Huang Q, et al. A vision-based automated manipulation system for the pick-up of carbon nanotubes. *IEEE/ASME Trans Mechatron* 2017;22(2):845–54.
- [241] Ru C, Zhang Y, Sun Y, Zhong Y, Sun X, Hoyle D, et al. Automated four-point probe measurement of nanowires inside a scanning electron microscope. *IEEE Trans NanoTechnol* 2011;10(4):674–81.
- [242] Ye X, Zhang Y, Ru C, Luo J, Xie S, Sun Y. Automated pick-place of silicon nanowires. *IEEE Trans Autom Sci Eng* 2013;10(3):554–61.