

接触电极的功函数对基于碳纳米管构建的 场效应管的影响*

李萍剑 张文静 张琦锋[†] 吴锦雷

(北京大学电子学系, 北京 100871)

(2005 年 2 月 21 日收到, 2006 年 4 月 5 日收到修改稿)

基于碳纳米管构建的场效应管在纳电子器件中占有重要的位置, 如何获得 p 型和 n 型的电子输运性能是人们所关注的. 本文分别采用高功函数的 Pt 金属和低功函数的 Al 金属作为源漏电极, 获得了 p 型输运性质和 n 型输运性质的基于碳纳米管构建的场效应管. 能带结构的分析证明了接触电极的功函数在这种场效应管的输运机理中扮演了重要的角色, 可以仅仅通过改变接触电极的材料, 实现 p 型场效应管和 n 型场效应管之间的转换, 这是经典的金属与半导体接触的理论无法解释的.

关键词: 碳纳米管, 场效应管, 肖特基势垒, 功函数

PACC: 7125X

1. 引 言

自从 Iijima 在 1991 年发现碳纳米管后^[1], 碳纳米管作为准理想的一维材料、以其奇异的物理和化学性质吸引了众多科学家的目光^[2-8], 碳纳米管自身电子输运特性的研究更是当今研究的热点之一. 碳纳米管根据手性的不同, 分为金属型碳管和半导体型碳管. 构建基于半导体型碳纳米管的场效应管被作为突破硅基集成电路物理极限的一种尝试, 以其广阔的应用前景被给予厚望. 1998 年, Dekker 小组^[9]利用半导体型的单壁碳纳米管得到了第一个在室温下工作的场效应管. 随后, Dekker, Ph. Avouris 和 Dai Hj 等小组^[10-17]在理论和实验上进行了深入的研究, 取得了一系列的进展.

目前, 基于半导体型碳纳米管构建的场效应管的工作原理被解释为肖特基势垒的调制, 即通过门电压调制金属电极与半导体型碳纳米管接触产生的肖特基势垒的高度, 以此达到(控制源漏之间的电流大小^[13-15]). 同时由于碳纳米管的一维特性, 使得它与金属接触界面的能带状况和经典的块体半导体

与金属接触的能带模型截然不同. 碳纳米管与金属接触时自身费米能级的移动^[18]、接触界面费米能级的非完全钉扎^[11], 这些新的特性使得金属电极的功函数在构建基于碳纳米管的场效应管时扮演了至关重要的角色, 单纯的改变金属电极的功函数, 即可以实现场效应管在 p 型输运特性和 n 型输运特性之间的转换, 这是经典的半导体与金属的接触理论无法解释的.

在本文中, 分别采用功函数较大的金属 Pt (5.27 eV) 和功函数较小的金属 Al (4.2 eV) 作为连接单壁碳纳米管的源漏电极, 得到了较好性能的 p 型输运特性的场效应管和 n 型输运特性的场效应管. 在此基础上, 利用能带结构分析了这种场效应管的输运机理, 比较了它和经典的金属与半导体接触理论之间的差异.

2. 实 验

在实验中使用的单壁碳纳米管由化学气相沉积法制备获得: 硝酸铁作为催化剂, 氧化镁作为载体, 甲烷在 1123 K 的温度下催化裂解 30 min, 保护

* 国家重点基础研究发展规划 (批准号: 2001CB610503) 国家自然科学基金 (批准号: 90206048, 90406014, 90406024, 60471007) 和北京市自然科学基金 (批准号: 4042017) 资助的课题.

[†] E-mail: qfzhang@pku.edu.cn

气体为氩气. 合成的单壁碳纳米管首先经过盐酸处理去除催化剂, 然后通过硝酸回流剥离管束, 最后得到提纯后的单壁碳纳米管. 提纯后的样品可较好的溶解在 1, 2-二氯乙烷中, 以便进行下一步的分散, 为电学性质的测量做好准备.

2.1. 基于碳纳米管的 p 型场效应管的构建

图 1 是利用 Pt 作为源漏电极, 单壁碳纳米管作为电子运输沟道的场效应管的结构示意图 (a) 和扫描电镜图 (b). 重掺杂的硅片上热生长一层 200 nm 的二氧化硅作为基底, 其中 SiO_2 作为绝缘层, 硅作为门电极, 然后采用光刻技术在 SiO_2 上制备 Au 电极图案 (作为引出的源漏电极). 单壁碳纳米管经由 1, 2-二氯乙烷分散在 SiO_2 表面, 随后利用离子束刻蚀技术沉积一层 50 nm 的 Pt, 一端连接单壁碳纳米管, 另一端则连接作为引出用的 Au 电极. 测量了沟道在 500 nm—3 μm 的多个样品, 得到了相似的测量结果.

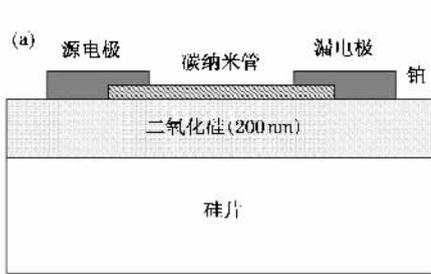
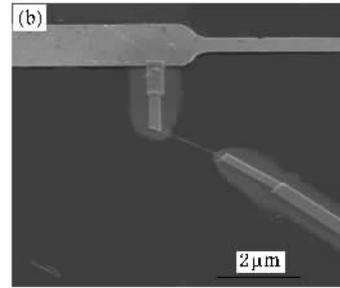


图 1 基于碳纳米管构建的 p 型场效应管的结构示意图 (a) 50 nm 厚的 Pt 沉积在碳纳米管上作为源漏电极, 重掺杂的硅片作为门电极的引出, 硅片上热生长的 200 nm 厚度的 SiO_2 层作为绝缘层; (b) 扫描电镜图, 沉积的铂电极间的距离约为 2 μm

描电镜图 (b). 重掺杂的硅片上热生长一层 200 nm 的二氧化硅作为基底, 其中 SiO_2 作为绝缘层, 硅作为门电极, 然后采用光刻技术在 SiO_2 上制备 Au 电极图案 (作为引出的源漏电极). 单壁碳纳米管经由 1, 2-二氯乙烷分散在 SiO_2 表面, 随后利用离子束刻蚀技术沉积一层 50 nm 的 Pt, 一端连接单壁碳纳米管, 另一端则连接作为引出用的 Au 电极. 测量了沟道在 500 nm—3 μm 的多个样品, 得到了相似的测量结果.



2.2. 基于碳纳米管的 n 型场效应管的构建

图 2 是利用 Al 作为源漏电极, 单壁碳纳米管作为电子运输沟道的场效应管的结构示意图 (a) 和扫描电镜图 (b). 重掺杂的硅片上热生长一层 300 nm 的 SiO_2 作为基底, 其中 SiO_2 作为绝缘层, 硅作为门电极, 然后采用光刻技术在 SiO_2 上制备铝电极图案, 铝电极高 100 nm, 最小间距是 400 nm. 单壁碳纳米管经由 1, 2-二氯乙烷分散在 SiO_2 表面,

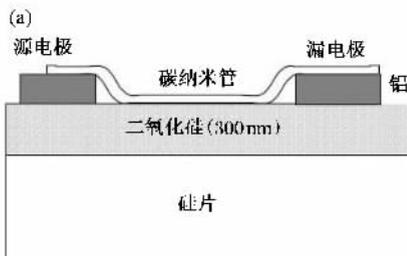
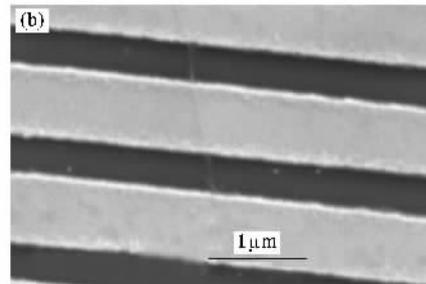


图 2 基于碳纳米管构建的 n 型场效应管的结构示意图 (a) 碳纳米管搭在 100 nm 厚的 Al 电极上, 重掺杂的硅片作为门电极的引出, 硅片上热生长的 300 nm 厚度的 SiO_2 层作为绝缘层; (b) 扫描电镜图, 电极间的距离为 400 nm

选择搭在两个 Al 电极之上的单壁碳纳米管作为运输沟道, 然后整个样品在 373 K 的温度下退火半小时, 退火过程在氩气的保护下进行. 对于这种结构的场效应管, 由于电极的高度, 搭在电极上的碳纳米管有一定的弯曲, 接触电阻和电极与碳纳米管之间的肖特基势垒较大 (相对于图 1 (a) 中的结构), 对开启电压和电流大小有一定的影响, 但仍可定性的反应基于碳纳米管构建的场效应管的电学输运性能^[9].



由于在制备场效应管的过程中, 利用扫描电镜

来表征单壁碳纳米管在 SiO_2 上的分散情况, 以便选

择合适的单壁碳纳米管来构建场效应管。扫描电镜的分辨率限制了我们在选择构建场效应管的单壁碳纳米管时无法利用单根的碳纳米管,只能选取单壁碳纳米管的管束作为场效应管的运输沟道。在本文中,测量的单壁碳纳米管束的直径在 10 nm 左右。

3. 结果和讨论

图 3 是采用 Pt 作为源漏电极构建的碳管场效应管的电流输出特性曲线和转移特性曲线,场效应

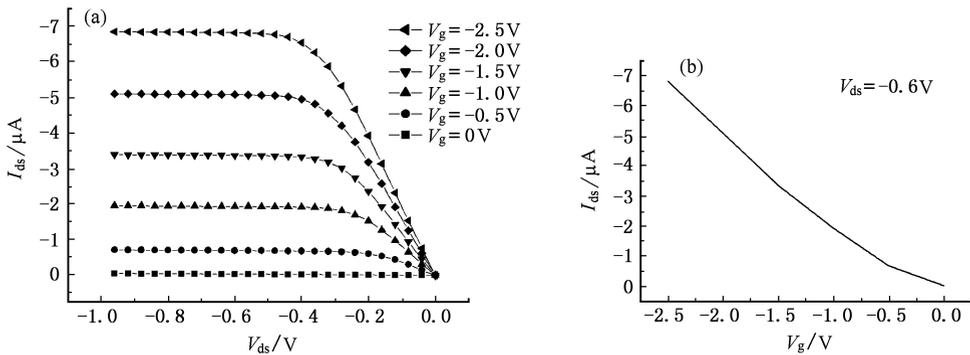


图 3 p 型基于碳纳米管构建的场效应管的电流输出特性曲线 (a), 源漏电极采用 Pt, SiO₂ 厚 200 nm. 门电压的扫描范围 \varnothing -2.5 V, 源漏电压的扫描范围 \varnothing -1 V, 开启阈值电压 $V_t = -0.5$ V, 跨导 $g_m = 4 \mu\text{A/V}$ (b) 转移特性曲线, 源漏电压 $V_{ds} = -0.6$ V, 门电压扫描范围 \varnothing -2.5 V

比较图 3 和图 4, 可以发现对于同样的单壁碳纳米管, 改变源漏电极的金属材料, 得到了截然相反的电流输出特性曲线. 仅仅通过改变源漏电极的功函数, 场效应管完成了从 p 型输运特性到 n 型输运特性的改变, 这是经典的金属与半导体接触理论

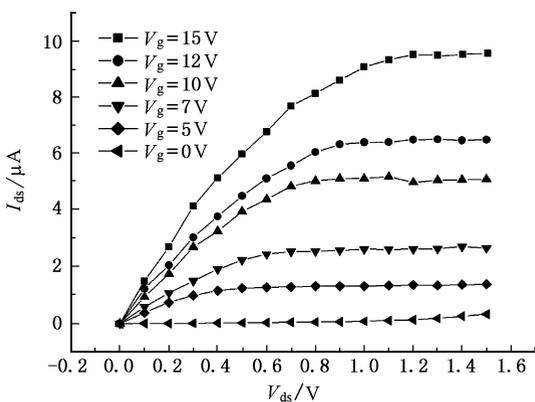


图 4 n 型基于碳纳米管构建的场效应管的电流输出特性曲线, 源漏电极采用 Al, SiO₂ 厚 300 nm. 门电压的扫描范围 \varnothing -15 V, 源漏电压的扫描范围 \varnothing -1.5 V, 开启阈值电压 $V_t = 5$ V, 跨导 $g_m = 1 \mu\text{A/V}$

管在负的门电压下开启, 随着门电压的减小, 源漏电流相应的增大, 呈现出典型的 p 型输运特性, 说明对于这种结构的场效应管, 是以空穴输运作为主要的运输机理. 图 4 则是采用 Al 作为源漏电极构建的碳管场效应管的电流输出特性曲线, 场效应管在正的门电压下开启, 随着门电压的增加, 源漏电流相应的增大, 呈现出典型的 n 型输运特性, 说明对于这种结构的场效应管, 是以电子输运作为主要的运输机理.

无法解释的. 因此金属与碳管接触的能带结构显然与传统的金属与块体半导体接触的能带结构有所不同. 为了更好的理解基于碳纳米管构建的场效应管的运输机理, 需要讨论金属与碳纳米管接触界面的能带结构与经典理论的差异.

首先分析金属与半导体各自的功函数在金属与半导体接触界面的能带结构中的影响. 假设金属的功函数 W_m 大于半导体的功函数 W_n , 即 $W_m > W_n$, 当金属与半导体接触时, 由于金属的功函数大于半导体的功函数, 即金属的费米能级 E_{Fm} 低于半导体的费米能级 E_{Fn} , 因此电子从半导体流向金属, 在半导体表面形成正的空间电荷区, 能带向上弯曲, 形成肖特基势垒, 平衡时金属与半导体的费米能级调整到同一水平上. 值得注意的是由于块体半导体的电子数很多, 因此平衡过程中金属与半导体间电子的流动对半导体体内费米能级 E_{Fn} (阻挡层外) 和导带 E_c 、价带 E_v 间的相对位置没有影响, 即平衡过程中电子或空穴的注入对半导体体内电子结构的影响可以忽略不计. 但在金属与碳纳米管接触时, 平

平衡过程中电子或空穴的注入对碳纳米管电子结构的影响必须加以考虑,因为碳纳米管的直径大小只有几纳米,结构尺寸远远小于块体半导体,这种尺寸下碳纳米管的电子数(相对块体半导体)较少,所以在金属与碳纳米管的接触平衡过程中,电子或空穴对于碳纳米管的注入将使得碳纳米管的费米能级向导带或价带移动(本征费米能级位置位于禁带中间)。1998年 Dekker^[18]从实验上证明了这一点,他利用扫描显微镜分析了在 Au(111)表面上的单壁碳纳米管,扫描隧道谱证明了碳纳米管由于空穴的注入(Au的功函数大于碳纳米管的功函数),费米能级向导带发生了移动(直径 1.4 nm 的碳管,禁带宽度是 0.6 eV,费米能级向导带移动了近 0.3 eV)。

除了金属与半导体的功函数之外,半导体表面态(包括半导体自身的表面态和与金属接触时产生的外诱表面态)在金属与半导体接触的能带结构中也起到了重要的作用,因此在分析能带结构时,必须引入半导体表面态的影响。金属与半导体接触界面的势垒高度可以表示为^[19]

$$\phi_m = \phi_0 - \Delta E_{F0} = (1 - r)\phi_0 + r(W_m - \chi), \quad (1)$$

$$r = 1 / (1 + q^2 \sigma' \delta / \epsilon_0 \epsilon_s), \quad (2)$$

ϕ_m 是金属一侧的电子所面临的肖特基势垒高度, ϕ_0 是接触前半导体表面态费米能级到导带底的能量, ΔE_{F0} 是电子流入半导体表面态后使表面态费米能级升高的能量, W_m 是金属的功函数, χ 是半导体的电子亲和能, σ' 是表面态单位面积的态密度, δ 是金属与半导体的间隙, ϵ_s 是间隙中的介电常数。 r 的大小反映了表面态影响的强弱,当半导体的表面态密度很小时,即 $\sigma' \rightarrow 0$, 则 $r \rightarrow 1$, $\phi_m = W_m - \chi$, 表面态对金属与半导体接触时的能带结构的影响可以忽略不计;当半导体的表面态密度很大时,即 σ' 很大或趋于无穷大时,则 $r = 0$, $\phi_m = \phi_0$, 肖特基势垒与金属和半导体的功函数无关,完全由半导体表面态的费米能级决定,金属与半导体的费米能级都被钉扎在表面态费米能级的水平上。

当块体半导体换成碳纳米管时,由于碳纳米管的六边形晶格结构很完整, C-C 键的作用力强,因此碳纳米管自身结构缺陷引起的表面态只由端口碳原子的悬挂键产生,而碳纳米管的直径只有几纳米,端口的碳原子数量有限,所以碳纳米管自身引起的表面态的态密度 σ' 很小,即 $r \rightarrow 1$, 则这种表面态在碳纳米管与金属接触时的影响可以忽略不计,

因此只需要讨论外诱表面态在界面处产生的电偶极子对碳纳米管和金属接触界面的能带结构的影响。显然金属与碳纳米管的接触状况是决定外诱表面态影响的关键因素^[16,17],由于碳纳米管的直径只有几纳米,金属与碳纳米管的接触在纳米尺度上,与块体半导体与金属的接触比起来接触间隙减小,电子在金属与碳纳米管之间的交换更加容易,因此由于接触而在界面产生的电偶极子密度减小,即对应的外诱表面态的态密度 σ' 减小,所以在碳纳米管与金属接触时,表面态的费米能级钉扎效应不明显,肖特基势垒的高度受金属功函数的影响很大。在实验中也证明了在金属与碳纳米管的接触时,界面处的表面态缺乏,金属的功函数在接触界面的能带结构中起着重要的作用^[11,16,17]。当然金属与碳纳米管之间作用力的强弱也直接影响着外诱表面态的态密度大小,作用力越强,电子在金属与半导体之间的交换越容易,则界面处由于接触而产生的电偶极子的密度越小,即外诱表面态的态密度 σ' 越小,因此选择合适的金属时,可以有效的减小表面态的态密度 σ' , 从而减小金属与碳纳米管之间的肖特基势垒,甚至可以使得 $\sigma' \rightarrow 0$, 在金属与半导体的接触界面形成零肖特基势垒^[16]。

综上所述,碳纳米管在与金属接触时具有与经典理论截然不同的能带结构,碳纳米管由于其独特的结构(直径在纳米量级的准一维结构、完整的六边形晶格),在其与金属接触时,具有自身费米能级移动(相对于导带或价带)和接触界面处表面态缺乏等特点,使得金属的功函数在碳纳米管和金属接触的能带结构中起着关键的作用。这些异于经典理论的特点给我们基于碳纳米管构建电子器件带来了新的思路。

图 5(a) 是 Pt 作为源电极与碳纳米管接触界面的能带结构示意图^[17]。Pt 的功函数是 5.3 eV, 大于

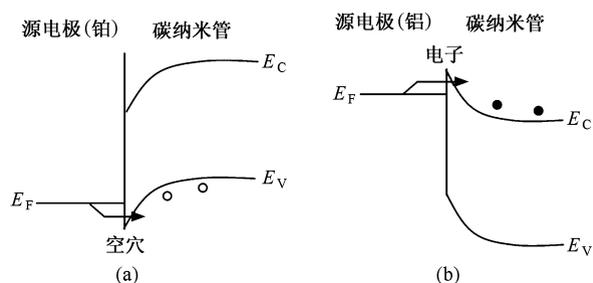


图 5 开启状态下碳纳米管与源电极接触界面的能带结构示意图^[17] (a)源电极为高功函数的 Pt, (b)源电极为低功函数的 Al

碳纳米管的功函数 4.8 eV, 这时源电极费米能级的位置将接近碳纳米管的价带能级. 这种能带结构对空穴的势垒很低, 有利于空穴从电极注入到碳纳米管中. 当门电压加负电压时, 碳纳米管的能带上移, 减小了源电极与碳纳米管之间势垒的厚度, 增大了空穴从电极到碳纳米管的隧穿概率. 因此这样结构的场效应管的输运机理是空穴导电, 呈现出典型的 p 型输运特性. 从图 3 中, 可以得到场效应管的开启电压 $V_t = -0.5$ V, 跨导 $g_m = 4$ μ A/V. 和以前利用 Pt 作为源漏电极构建的场效应管的测量结果^[2]相比, 使场效应管的性能有了明显的提高, 主要的原因是由于在制备 Pt 电极的工艺中用离子束刻蚀的技术取代了电子束蒸发渡膜. 因为离子枪溅射出来的 Pt 粒子的能量明显高于电子束蒸发出的 Pt 粒子能量, 所以离子束刻蚀制备的 Pt 电极与碳纳米管之间的作用更强, 而正如前面所说, 电极与碳纳米管之间的作用力越强, 界面处表面态的影响就越小, 即电极与碳纳米管之间的肖特基势垒的高度越小, 因此我们用 Pt 电极制备的基于碳纳米管构建的场效应管的性能有了明显的改善.

同样, 可以采用 Al 作为源漏电极构建基于碳纳米管的场效应管, 图 5(b) 是 Al 作为源电极与碳纳米管接触界面的能带结构示意图^[17]. Al 的功函数是 4.2 eV, 小于碳纳米管的功函数, 这时源电极费米能级的位置将接近碳纳米管的导带能级. 这种能带结构对电子的势垒很低, 有利于电子从电极注入到碳纳米管中. 当门电压加正电压时, 碳纳米管的能带下移, 减小了源电极与碳纳米管之间势垒的厚度, 增大了电子从电极到碳纳米管的隧穿概率. 因此这样结构的场效应管的输运机理是电子导电, 呈现出典型的 n 型输运特性. 从图 4 中, 可以得到场效应管的开启电压 $V_t = 5$ V, 跨导 $g_m = 1$ μ A/V. 对

比图 3, 可以发现 Al 电极构建的场效应管性能差于 Pt 电极构建的场效应管性能, 特别是开启电压增大了 10 倍, 这说明了 Al 电极与碳纳米管接触界面处形成的肖特基势垒高于 Pt 电极与碳纳米管接触界面处形成的肖特基势垒的高度, 我们认为主要的原因是 Al 电极与碳纳米管的接触情况不良. 由于工艺条件的限制, 在以 Al 作为源漏电极构建的场效应管中, 碳纳米管是搭在铝电极上面的(图 2), 以前的报导中证明了这种碳纳米管在电极上的结构, 在电学接触的性能上差于碳纳米管在电极下的结构^[2](图 1). 这种情况导致了接触界面处电偶极子的密度增大, 即表面态的态密度 σ' 增大, 提高了肖特基势垒的高度, 使得开启电压大大增加, 从而影响了场效应管的性能.

4. 结 论

我们分别采用高功函数的 Pt 和低功函数的 Al 作为源漏电极, 获得了 p 型输运性质和 n 型输运性质的基于碳纳米管构建的场效应管. 能带结构的分析证明了在这种结构的场效应管的输运机理中, 接触电极的功函数扮演了重要的角色, 高功函数的金属可以使得费米能级的位置接近碳纳米管的价带边缘, 获得适合空穴输运的肖特基势垒; 另一方面, 低功函数的金属可以使得电极费米能级的位置接近碳纳米管的导带边缘, 获得适合电子输运的肖特基势垒. 因此可以仅仅通过改变接触电极的材料, 实现 p 型场效应管和 n 型场效应管之间的转换, 这与经典的金属与半导体的接触理论有很大不同. 同时也指出除了功函数, 电极与碳纳米管的相互作用也是影响场效应管性能的因素之一.

[1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 7

[2] Avouris P 2002 *Acc. Chem. Res.* **35** 1026

[3] Dekker C 1999 *Phys. Today* **52** 22

[4] Dai H, Kong J, Zhou C, Franklin N, Tomblor T, Cassell A, Fan S, Chapline M 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 11246

[5] Dai H 2000 *Phys. World* **13** 43

[6] Cheng J W, Yang L F 2005 *Acta. Phys. Sci.* **54** 2183 (in Chinese) [陈将伟、杨林峰 2005 物理学报 **54** 2183]

[7] Zhang P, Li P J, Hou S M, Zhang Q F, Wu J L 2005 *Acta. Phys.*

Sci. **54** 3734 (in Chinese) [张萍、李萍剑、侯士敏、张琦锋、吴锦雷 2005 物理学报 **54** 3734]

[8] Liu H, Dong J M, Wang X G 2003 *Chin. Phys.* **12** 542

[9] Tans S, Verschuereen A, Dekker C 1998 *Nature* **393** 49

[10] Martel R, Schmidt T, Shea H R, Hertel T, Avouris P 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 2447

[11] Leonard F, Tersoff J 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 4693

[12] Bockrath M, Hone J, Zettl A, McEuen P L, Rinzler A G, Smalley R E 2000 *Phys. Rev. B* **61** 10606

- [13] Martel R , Derycke V , Lavoie C , Appenzeller J , Chan K K , Tersoff J , Avouris P 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 256805
- [14] Bachtold A , Hadley P , Nakanishi T , Dekker C 2001 *Science* **294** 1317
- [15] Heinze S , Tersoff J , Martel R , Derycke V , Appenzeller J , Avouris P 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 106801
- [16] Javey A , Guo J , Wang Q , Lundstrom M , Dai H 2003 *Nature* **424** 654
- [17] Noshu Y , Kishimoto Y O S , Mizutani T 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 073105
- [18] Wildoer J W G , Venema L C , Rinzler A G , Smalley R E , Dekker C 1998 *Nature* **391** 59
- [19] Huang K , Han R Q 1979 *Semiconductor physics foundation* (Beijing : Science Press) p209 (in Chinese) [黄 昆、韩汝琦 1979 半导体物理基础 (北京 : 科学出版社) 第 209 页]
- [20] Javey A , Guo J , Wang Q , Lundstrom M , Dai H 2003 *Nature* **424** 654

The influence of contact metal in carbon nanotube transistor^{*}

Li Ping-Jian Zhang Wen-Jing Zhang Qi-Feng[†] Wu Jin-Lei

(Department of Electronics , Peking University , Beijing 100871 , China)

(Received 21 February 2005 ; revised manuscript received 5 April 2006)

Abstract

We have fabricated p-type and n-type carbon nanotube transistors (CNTFETs) by using high and low work-function metals Pt and Al as contact electrodes , respectively . The band structures indicate that the work functions of contact metals play an important role in operation mechanism of CNTFETs . We can obtain fine-tuning of Schottky barrier heights for p- and n-channel conductions by changing the contact metals . These results can be explained by taking into account the work functions of the contact metals .

Keywords : carbon nanotube , transistor , schottky barrier , work function

PACC : 7125X

^{*}Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2001CB610503) , the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 90206048 , 90406014 , 90406024 , 60471007) , and the Natural Science Foundation of Beijing , China (Grant No. 4042017) .

[†] Corresponding author. E-mail : qfzhang@pku.edu.cn