

碳纳米管网络导电特征的导电型原子力显微镜研究*

赵华波¹⁾ 李震¹⁾ 李睿¹⁾ 张朝晖^{1)†} 张岩²⁾ 刘宇²⁾ 李彦²⁾

1) 北京大学物理学院, 人工微结构与介观物理国家重点实验室, 北京 100871)

2) 北京大学化学与分子工程学院, 物理与化学重点实验室, 北京 100871)

(2009 年 2 月 24 日收到, 2009 年 4 月 13 日收到修改稿)

利用导电型原子力显微镜对大范围碳纳米管(CNT)网络的导电性能进行成像观察. 研究发现, 在几十微米的成像范围内, 每根 CNT 本身的电阻远小于 CNT 之间的接触电阻, 以致于在电压偏置的网络中不同的 CNT 呈现电位不同的等位体, CNT 的导电性能虽不因与其他 CNT 的交叠接触而改变, 但是如果缠绕成束, 则半导体性 CNT 趋于呈现金属性 CNT 的导电特征.

关键词: 导电型原子力显微镜, 碳纳米管网络, 碳管纳米电导

PACC: 6116P, 0779, 7335A, 7360

1. 引 言

自从 1991 年发现碳纳米管(CNT)^[1]以来, 用 CNT 制备纳电子器件一直是一个有广阔应用前景的研究课题. 作为一维尺度的纳米材料, 不同手性的 CNT 呈现出不同的导电特性^[2], 选择单根半导体性 CNT 构建场效应管是至今制备 CNT 纳电子器件的一个基本思路^[3-5]. 由于 CNT 本身的制备是通过复杂化学气氛和催化条件下大量 CNT 的自组织生长来完成, 制备具有相同物理和化学性质的单根 CNT 是一个巨大的挑战^[6]. 然而, 由于沉积在电介质表面或沿其表面生长的大量 CNT 集体表现出某种薄膜的导电特性, 用大量 CNT 形成的薄膜制备纳电子器件是当前受人关注的新思路^[7]. 实际上, 在所谓的 CNT 薄膜中, 大量的 CNT 彼此接触形成了一个十分复杂的导电网络, 处在两个电极之间薄膜的导电性能既取决于每根 CNT 的导电特性也依赖于 CNT 之间相互接触电阻. 近年来, 平行、超长 CNT 制备的化学气相沉积(CVD)技术已经显示出 CNT 薄膜的生长有可能进一步优化, 从而形成具有空间周期结构特征的 CNT 网络^[8]. 这样, CNT 薄膜器件的特定功能有可能通过 CNT 网络的优化来实现. 目前利用定向生长的 CVD 技术制备出来的 CNT 在手性和尺寸上还存在明显的差异, CNT 的分岔、交叠和缠绕显著

存在, 所以检测和理解这些特征结构的导电功能对优化 CNT 网络结构及器件应用具有重要的意义.

通过制备在 CNT 网络样品上的两个宏观金属薄膜电极可以测量电极间诸多 CNT 集体的电输运特征^[9], 而探测网络中单个 CNT 及 CNT 间相互关联的电学性质则需要一个直接与 CNT 接触的微观电极进行形貌和电导的扫描成像, 这就是近年来发展起来的导电型原子力显微镜(导电 AFM)技术^[10-12]. 本文利用导电 AFM 研究了 CVD 生长的 CNT 网络, 得到如下结果: (1) 与形貌像相比, 同时获取的导电像更清晰地反映 CNT 网络中导电通道的分布; (2) 网络中的 CNT 保持本身固有的导电特性, 不因与另外一根 CNT 的交叠而改变; (3) 几个半导体性 CNT 缠绕成的一个 CNT 束趋于显示金属 CNT 的导电特征.

2. 实 验

实验所用的样品是沿 Si 基上的热 SiO₂ 表面用 CVD 方法定向生长的单壁 CNT^[13]. 在优化生长的条件下, 大面积长成的 CNT 具有走向大致相同的分布特征, 但也存在由于 CNT 分岔、交叠和缠绕而形成的局部 CNT 网络的区域. 本文的工作特别选定在这些区域进行. 考虑到尽可能避免光刻胶对 CNT 的污染以及光刻后残留的污染物对针尖导电稳定性的影

* 国家自然科学基金(批准号: 90406007, 10434010), 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2007CB936804)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: zhangzh@pku.edu.cn

响,采用刀片直接遮挡样品的办法,通过依次蒸镀厚度分别为 20 和 100 nm 的 Pd, Au 薄膜,制备出覆盖大量 CNT 管端的 Au/Pd 电极.将导电 AFM 的导电探针用作另一电极.如图 1 所示,将这两个电极接在一个前置放大器上.当探针作为一个微电极与某一个 CNT 接触时,在偏置电压 U_b 的作用下就有电流在两个电极之间流过,经过前置放大器输出电压 U_o .样品 Si 基上的电位 U_g 通过外接电源控制,对 CNT 的电导产生场效应的影响.自制的前置放大器及相关电路配置在一台 Veeco 公司生产的 Nanoscope III a 型多功能扫描探针显微镜上.使用 NT-MDT 公司生产的镀 Pt 的 Si_3N_4 针尖(CSG11/Pt, k 约为 0.1 nN/M)对 CNT 样品进行扫描成像,接触模式的恒力反馈控制给出 CNT 样品表面的形貌像,流经导电针尖的电流经前置放大器的输出 U_o ,给出 CNT 的导电像.在图 1 所示的电路中 $R = R_1$,则 $U_o = -U_1$.如果针尖与 CNT 的接触电阻在恒力模式下基本保持不变,那么针尖的电位就与接触点处 CNT 的电位成比例,所以导电像中的特征实际上显示的是 CNT 在网络中的电位.

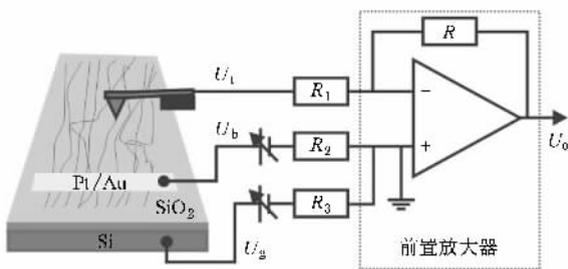


图 1 导电 AFM 测量的实验原理示意图

3. 结果及讨论

按照导电 AFM 的实验原理,通过导电探针的一次扫描成像可以同时获得样品表面的形貌和导电信息.图 2 就是如此获得 CNT 样品表面的形貌像和导电像.与导电像相比,在形貌像中几乎看不到 CNT 突起的信息.这是因为 CNT 的直径仅为若干个纳米,相比之下, SiO_2 的表面又不是绝对的平整和干净,在大面积扫描条件下 CNT 的突起容易被背景起伏所淹没.值得注意的是,即使在这种情况下 CNT 在导电像中仍清晰可辨,每一条亮线对应于一根或一束 CNT,其亮度对应于 CNT 上电位的高低.小范

围、高分辨的扫描成像表明,越粗的 CNT 在导电像中的亮度越高,即电位的数值越大.对比形貌像可以看出,导电针尖对导电的 CNT 有极强的选择成像作用,可以非常清楚地显示出每一根 CNT 的导电通道.另外,实验还发现,零偏置电压时导电像不显示明显的起伏,所以导电像所显示的线状特征仅由偏置电压引起,而与样品表面的形貌无关.

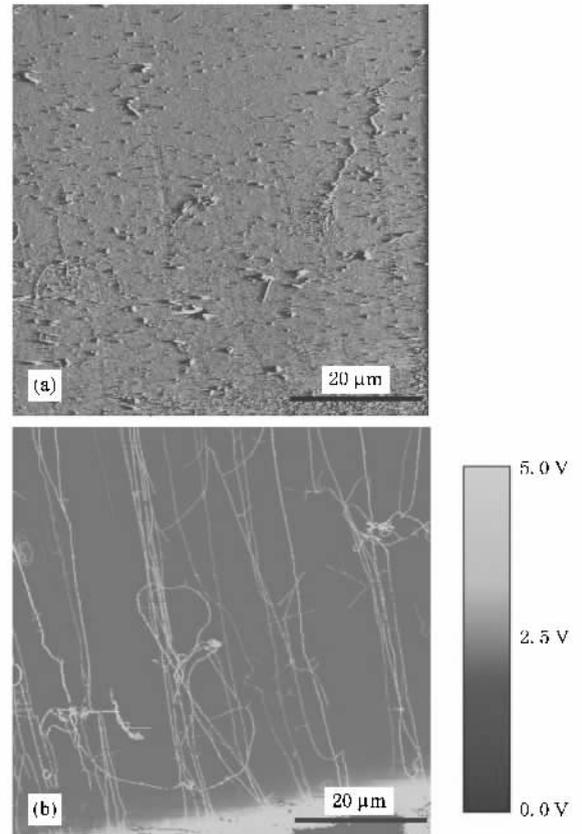


图 2 导电 AFM 测量得到 CNT 网络的形貌像和导电像.图中下方边缘处是 Au/Pd 电极,其上的偏置电压为 5 V.(a)形貌像 (b)导电像,导电像右侧的灰度标尺指示图中的亮度所对应的电位

在图 2 的导电像中,底部的亮区显示的是 Au/Pd 电极.从图 2 可以看出,随着离开金属电极的距离增大, CNT 网络并不显示其电位整体降低的趋势,并且沿着一根 CNT 看去, CNT 显示大致相同的亮度,只是较粗 CNT 的亮度整体更为显著.另外,一根 CNT 的亮度不会因为 CNT 之间的相互交叠而发生明显的改变,似乎每一根 CNT 本身基本上就是一个等位体.这说明 CNT 本身的电阻远小于 CNT 之间的接触电阻.为了进一步弄清楚 CNT 在网络中的导电特征,我们利用 AFM 的剪切功能^[14]将网络中的 CNT 切断后再获取导电像,得到的像如图 3(a)所示,其

中箭头 A 指的是 CNT 网络的一个节点,由此节点延伸出来的一根 CNT 被切断后露出两个端点 B 和 C 。从图 3(a)可以看出,由上端点 B 到节点 A 的 CNT 约有十几微米长,其亮度相对于节点 A 以上的部分没有明显的差别,而图中端点为 C 的 CNT 部分在亮度上明显减弱。如图 3(b)所示,追踪以 C 为端点的 CNT 200 μm 左右到 C^* ,找到它的节点 D ,发现它的亮度又显著增强,与图中其他 CNT 的亮度相当。由此可见,网络中两个 CNT 接触点之间的一段 CNT 之所以显示大致相同的电位是在于其长度不够大,累积的电阻不足以与针尖和 CNT 之间的接触电阻相比拟。测量落在从 C 到 C^* 这部分 CNT 上的电位发现,其值随 CNT 长度做线性变化,得到单位长度的 CNT 电阻为 25 Ω/nm 左右,与 Sundqvist 等^[12]的测量结果接近,说明电子在 CNT 中运动是准弹道输运。在这种情况下,我们推断 CNT 本身的电阻远小于 CNT 之间的接触电阻,所以每根 CNT 的电输运基本

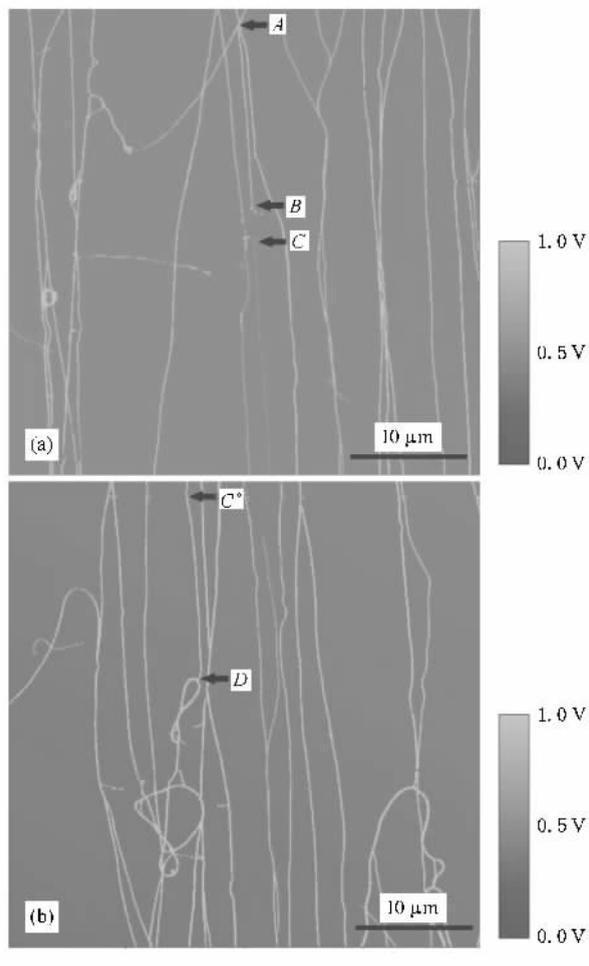


图3 一端悬空、另一端为网络节点的 CNT 导电特征是远离节点电位呈线性降低 Au/Pd 电极的偏置电压为 3 V,右侧灰度标尺显示所测区域电位的相对取值 (a)与(b)分别为不同区域

上不受其他 CNT 接触的影响,主要取决于自身的导电性能。

在导电 AFM 的扫描成像过程中,在样品的 Si 基底加上电压 U_g 后,获取的导电像因 CNT 受到外电场的作用变得有所不同。如图 4 所示的导电像,获取上下两部分时, U_g 分别为 8 和 -8 V,而 Au/Pd 电极的偏置电压保持在 1 V 不变。显然,在 U_g 的影响下,同样的 CNT 表现出明显的导电差异, U_g 为负时 CNT 的电导增强,反之减弱。在更大的范围内改变 U_g ,发现 CNT 的导电差异随 U_g 绝对值的增大更加明显。这表明这些单根 CNT 都具有 p 型半导体的导电性,利用导电 AFM 可以大面积检测 CNT 的导电类型。

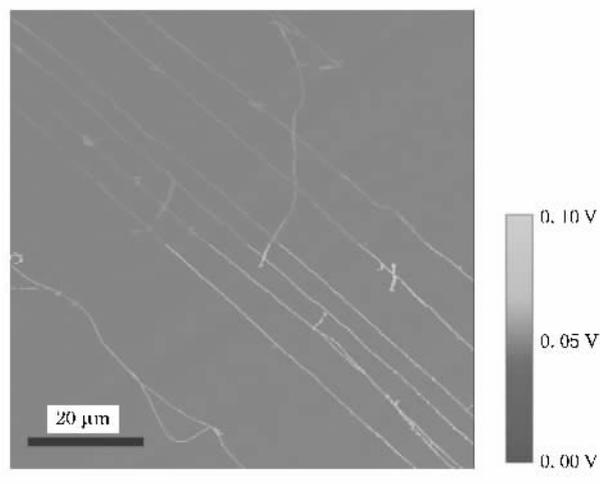


图4 外电场对 CNT 导电的影响 右侧灰度标尺显示所测区域电位的相对值

以往的研究表明,CVD 方法生长的 CNT 都是单壁 CNT,直径仅为若干纳米^[13]。通过大范围、高分辨

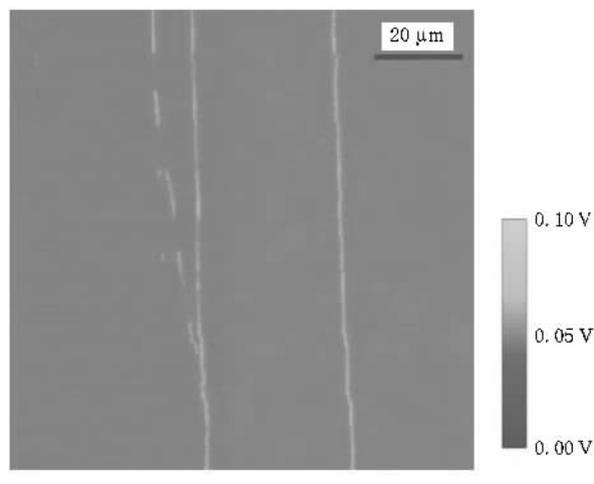


图5 由半导体 CNT 形成的 CNT 簇趋向呈现金属 CNT 的导电特征 右侧灰度标尺显示所测区域电位的相对值

的成像发现,较粗的 CNT 往往是由多个细 CNT 缠绕成束,只是局部看来就像一根粗 CNT 一样.然而,这些 p 型半导体的 CNT 缠绕在一起时,所呈现出的 p 型导电性就会减弱甚至消失.如图 5 所示,在导电 AFM 的扫描过程中, U_g 交替设置在 -30 和 $+30$ V 时,左边的 CNT 重复呈现明显导通和截止的状态,中间的 CNT 在 $U_g = 30$ V 时并不截止,导电性随 U_g 改变呈现强弱的变化,而在右边的 CNT 上看不到导电性随 U_g 的变化特征.从图 5 的下部可以看出:左边和中间的 CNT 原本缠绕在一起,经形貌检测,右边的 CNT 本身就是若干个 CNT 缠绕而成.由于在大量的导电 AFM

成像观察中都看到了上述 CNT 束的导电特征,因而可以认为,半导体性 CNT 缠绕成一个 CNT 束时,这束 CNT 趋于显示金属 CNT 的导电特征.

4. 结 论

导电 AFM 的扫描成像可以清楚地显示导电 CNT 网络中每一条 CNT 的导电通道.在弹道输运的长度范围内,网络中每条 CNT 的导电性能不因与其他 CNT 的接触而改变,但是如果半导体性 CNT 缠绕成束,则这束 CNT 趋于呈现金属性的导电特征.

-
- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Anantram M P, Leonard F 2006 *Rep. Prog. Phys.* **69** 507
- [3] Tans S J, Verschueren A R M, Dekker C 1998 *Nature* **393** 49
- [4] Bachtold A, Hadley P, Nakanishi T, Dekker C 2001 *Science* **294** 1317
- [5] Li P J, Zhang W J, Zhang Q F, Wu J L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1054 (in Chinese) [李萍剑、张文静、张琦锋、吴锦雷 2007 物理学报 **56** 1054]
- [6] Avouris P, Chen Z H, Perebeinos V 2007 *Nature Nano-Tech* **2** 605
- [7] Kocabas C, Pimparkar N, Yesilyurt O, Kang S J, Alam M A, Rogers J A 2007 *Nano Lett.* **7** 1195
- [8] Huang S M, Maynor B, Cai X Y, Liu J 2003 *Adv. Mater.* **19** 1651
- [9] Kauffman D R, Star A 2007 *Nano Lett.* **7** 1863
- [10] Stadermann M, Papadakis S J, Falvo M R, Fu Q, Liu J, Fridman Y, Boland J J, Superfine R, Washburn S 2005 *Phys. Rev. B* **72** 245406
- [11] Kodama Y, Sato R, Inami N, Shikoh E, Yamamoto Y, Hori H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 133515
- [12] Sundqvist P, Garcia-Vidal F, Flores F, Moreno-Moreno M, Gómez-Havarró C, Bunch J S, Gomez-Herrero J 2007 *Nano Lett.* **9** 2568
- [13] Zhou W W, Han Z Y, Wang J Y, Zhang Y, Jin Z, Sun X, Zhang Y W, Yan C H, Li Y 2006 *Nano Lett.* **6** 2987
- [14] Kim D H, Koo J Y, Kim J J 2003 *Phys. Rev. B* **68** 113406

Using conductive atomic force microscope on carbon nanotube networks^{*}

Zhao Hua-Bo¹⁾ Li Zhen¹⁾ Li Rui¹⁾ Zhang Zhao-Hui^{1)†} Zhang Yan²⁾ Liu Yu²⁾ Li Yan²⁾

¹⁾ *State Key Laboratory for Artificial Microstructures and Mesoscopic Physics, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China*

²⁾ *Key Laboratory for the Physics and Chemistry of Nanodevices, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China*

(Received 24 February 2009 ; revised manuscript received 13 April 2009)

Abstract

Conductive atom force microscopy observations have been performed on carbon nanotube networks. The results indicate that within an imaging range of several tens of micrometers the resistance of a carbon nanotube is much smaller than the contact resistance between two crossed carbon nanotubes and so the potential difference hardly appears along a carbon nanotube if the carbon nanotube network is electrically biased. Besides, if several semiconducting carbon nanotubes wind into a bundle, they tend to appear like metallic carbon nanotubes.

Keywords : conductive atomic force microscope, carbon nanotube networks, carbon nanotube conductivity

PACC : 6116P, 0779, 7335A, 7360

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 90406007, 10434010) and the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2007CB936804).

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