

钡金属吸附对半导体性碳纳米管电运输的影响*

赵华波 王亮 张朝晖†

(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)

(2010年10月19日收到; 2011年1月20日收到修改稿)

利用物理蒸发技术, 在半导体性的碳纳米管上沉积钡金属, 利用导电原子力显微镜检测钡吸附对碳纳米管电运输的影响. 结果表明: 沉积的钡在碳纳米管上形成纳米颗粒, 随着钡颗粒密度的增加, 半导体性碳纳米管逐渐向金属性转变. 利用第一性原理计算了吸附有钡原子的半导体性单壁碳纳米管的能带结构. 研究发现, 钡的覆盖率越高, 其禁带宽度越窄, 直至为零, 定性说明了实验结果的合理性.

关键词: 单壁碳纳米管, 钡纳米颗粒, 导电原子力显微镜, 第一性原理计算

PACS: 73.63.Fg, 07.79.Lh, 68.37.Ps, 81.07.De

1. 引言

利用物理蒸发、电化学等技术可以将金属原子或纳米颗粒修饰于碳纳米管(简称碳管)表面, 修饰后的碳管通常具有各种新的物理和化学性质^[1-9]. Au, Ag 等金属修饰的碳管具有显著增强的 Raman 散射效应^[6,7]. Co, Cr, Fe 或 Ni 等过渡金属修饰的碳管可成为 100% 的自旋极化导体, 用于构建自旋偏振器^[8]. Mg, Al, Ti 或 Pd 等修饰的碳管具有高的载流子浓度和良好的气敏特性^[10-12]. 碳管的半导体性是诸多纳电子器件的应用基础, 金属的吸附对其电性能的影响是一个重要的物理问题. 钡是制备碳管纳电子器件电极最常用的金属材料之一. 值得注意的是, 有研究发现吸附在碳管表面的钡纳米颗粒可以显著改变碳管的场效应特征^[11,12], 然而这种现象是由于钡金属对外场的屏蔽作用还是钡金属改变了碳管的电学性能仍然是一个需要进一步探讨的问题. 本文利用挡板辅助的物理蒸发技术在半导体性碳管上制备钡电极. 在钡电极的制备过程中发现, 扩散到碳管上的钡原子形成纳米颗粒, 距离钡电极越远, 钡纳米颗粒在碳管上的分布密度就越小. 利用导电原子力显微镜^[13-15]测量离开电极不同距离碳管的电导, 发现钡纳米颗粒密度越大, 碳管的场效应越弱. 通过第一性原理计算发现, 钡原子

的吸附减小了半导体性碳管的禁带宽度.

2. 实验

实验所用的碳管由化学气相沉积法(CVD)在带有 400 nm 厚的热氧化硅的硅片上定向生长而成^[16]. 钡电极的制备过程如图 1(a)所示, 挡板刀口与样品表面之间留有一个微小的缝隙, 在挡板的左侧沉积钡金属形成电极, 部分钡原子通过刀口下的缝隙向挡板的右侧扩散. 碳管电运输测量所用的装置如图 1(b)所示, 这是配置有本实验室自制的前置放大器及相关电路的一台 Veeco 公司生产的 Nanoscope IIIa 型多功能扫描探针显微镜. 实验检测的是处于钡电极和导电探针之间通过碳管的电信号. 当探针作为一个微电极与某一根碳管接触时, 在偏置电压 U_b 的作用下就有电流在电极间流过, 经过前置放大器输出电压 U_0 . 样品硅基底作为栅极, 其上所加栅压 U_g 通过外接电源控制, 对碳管产生场效应的影响. 使用的探针是 NT-MDT 公司生产的 CSG11 型镀铂导电探针(弹性模量约为 0.1 nN/m), 扫描成像和电信号检测在恒力接触模式下进行. 在图 1(b)所示的电路中 $R = R_1$, $U_0 = -U_1$, 则两电极之间碳管的电阻可以表示为

$$R = \left(\left| \frac{U_0}{U_b} \right| - 1 \right) R_1.$$

* 国家自然科学基金(批准号:90406007, 10434010)和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

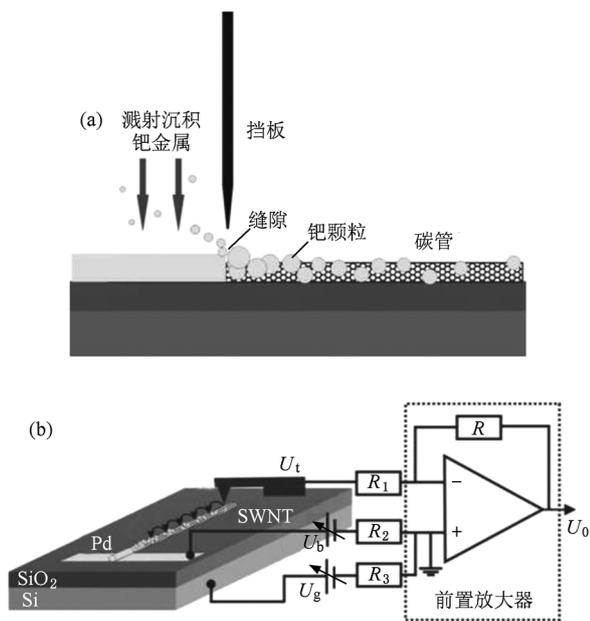


图1 钯电极沉积过程及碳管电输运测量原理示意图 (a) 钯电极沉积过程示意图, (b) 碳管电输运测量原理示意图

3. 结果及讨论

利用扫描电子显微镜 (SEM) 对样品形貌的观察结果如图 2 所示. 在图 2(a) 中, 左边是钯电极, 处于

钯膜下面碳管的衬度较弱, 从左到右的亮线是碳管. 图 2(b) 是靠近电极区域的高分辨像, 图中显示碳管已被大量的钯颗粒所覆盖. 图 2(c) 是离开电极稍远处的高分辨像, 可以看到钯颗粒分布较为稀疏. 测量这些钯颗粒的尺度分布, 得到其直径为 10—30 nm. 显然, 碳管上吸附钯颗粒的密度随着离开电极的距离增加而降低, 这与样品的制备方法相对应.

由 CVD 方法定向生长的碳管基本上都是直径为 2—3 nm 的单壁碳管^[17], 呈现半导体性, 而较粗的碳管一般都是由若干根单壁碳管缠绕而成的碳管束, 呈现金属性^[18]. 在本实验中, 单根碳管的直径约为 2.25 nm, 其电输运测量结果如图 3 所示, 图中横坐标 L 表示沿着碳管从钯电极附近一点延伸到任意探针检测点的距离, 纵坐标 R 表示测得处于两电极之间碳管的电阻, 数据点分别为栅压为 0, 30, -30 V 的测量值. 显然, 钯金属吸附的单根碳管的电阻 R 受栅压 V_g 的影响随碳管长度 L 的增加而加大. 当 $V_g = 0$ V 时, 碳管的电阻随距离 L 基本上呈线性变化, 电阻率约为 30 kΩ/μm, 接近于文献[19]用固定电极测量的单根单壁碳管的电阻率. 当 V_g 为 30 或 -30 V 时, 随长度 L 的增大电阻 R 的变化也越来越大, 这意味着离开电极越远碳管的半导体性越强. 根据负栅压时碳管的电阻变小而正栅压时碳管的电阻变大的场效应特征, 可以

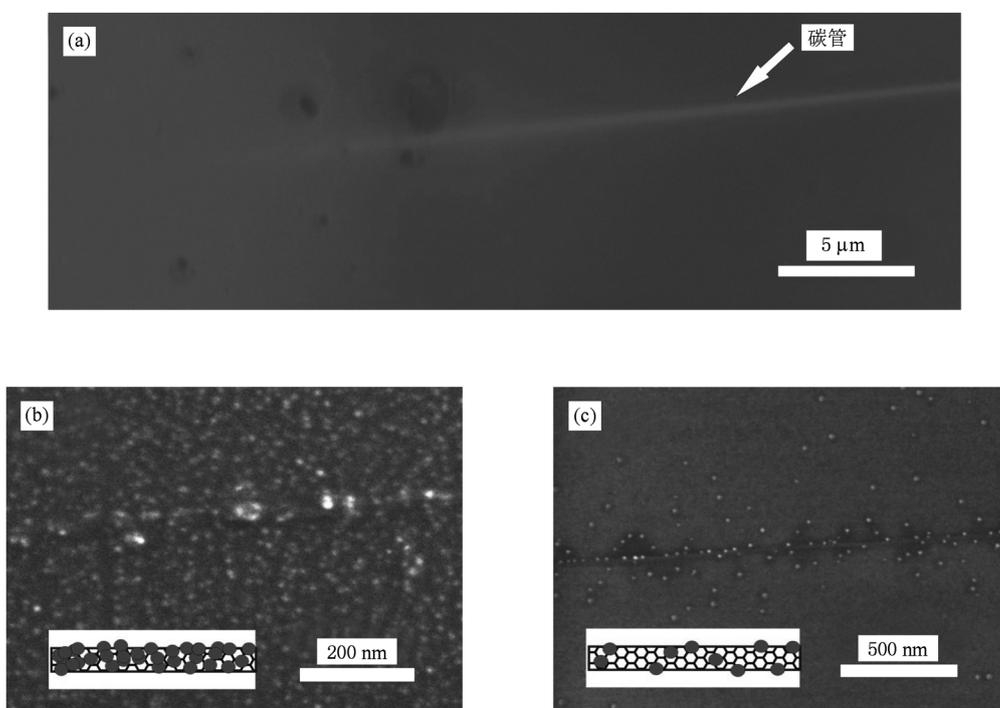


图2 样品形貌的 SEM 像 (a) 钯电极及碳管的低倍 SEM 像, (b) 靠近电极处的高分辨 SEM 像, (c) 离电极较远部分的高分辨 SEM 像

判断碳管为 p 型半导体. 由于离电极越远, 碳管上吸附的钡就越多, 碳管更多地显示其本征的性质, 那么在靠近电极处场效应减弱就应该理解为吸附金属钡后产生的效应.

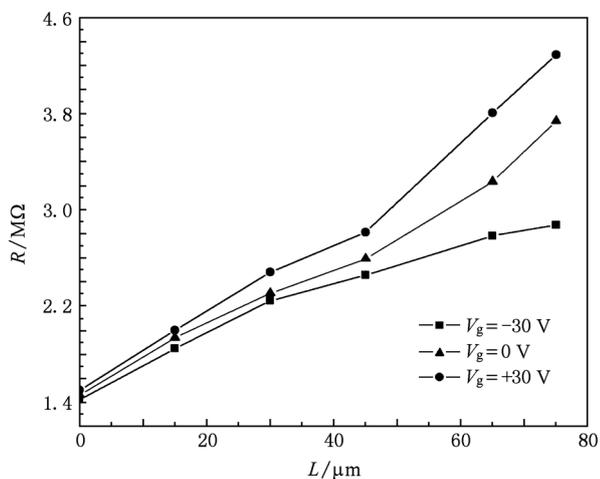


图3 钡吸附对碳管场效应的影响

文献[11,12]指出, 由于包裹在碳管表面的金属对栅极电场产生了屏蔽作用而使得碳管的场效应减弱或消失. 这种解释意味着碳管本身的结构和性质并没有改变. 其实, 金属层对电场的屏蔽是宏观尺度上的物理图像, 其中并没有考虑吸附物与碳管之间的相互作用. 为了深入地理解这一问题, 我们把吸附的钡和碳管看成一个体系进行第一性原理的计算^[20,21]. 由于钡颗粒中包含的原子数巨大, 考虑到实际的计算能力, 我们使用不同数量钡原子修饰碳管的模型来定性研究钡覆盖率的不同对碳管性质的影响. 首先用基于密度泛函理论的平面波赝势方法对修饰有不同数量钡原子的半导体性碳管的结构进行优化, 确定钡原子在碳管上吸附最稳定的结构, 然后计算相应体系的能带结构. 以手性为(11,0)的碳管为例, 在碳管长度方向的一个结构周期(0.426 nm)上放置不同数量的钡原子构造超原胞, 并对其进行了结构优化. 优化计算采用的是基

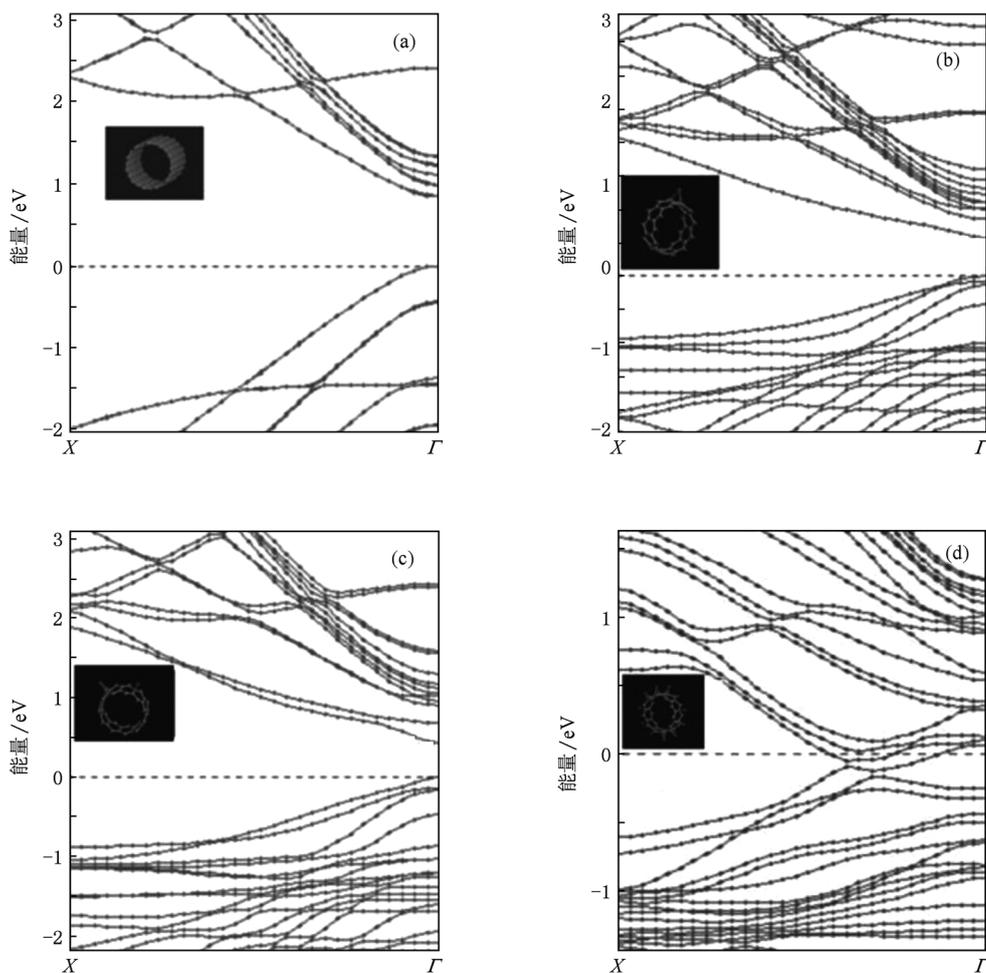


图4 (11,0)碳管的一个超原胞上吸附不同数量钡原子后的能带图 (a)无吸附, $E_g = 845.7$ meV; (b)吸附1个钡原子, $E_g = 570.3$ meV; (c)吸附2个钡原子, $E_g = 420.6$ meV; (d)吸附11个钡原子, $E_g = 0$ meV

于密度泛函理论的局域密度近似方法,平面波截断能选取为 300 eV,总能量收敛的标准为小于 10^{-6} eV. 布里渊区积分通过 Monkhost-Pack 方法自动产生,用 $1 \times 1 \times 6$ 的 k 点抽样对应简约布里渊区,能带结构的计算采用 $59 \times 1 \times 1$ 的 k 点抽样. 计算结果如图 4 所示,其中图 4(a)给出的是(11,0)碳管本身的能带图,图 4(b),(c)和(d)分别给出的是一个超元胞上修饰了 1 个、2 个和 11 个钡原子后的能带图,图中的能隙 E_g 是由能带图直接测量所得的结果. 显然,吸附的钡原子越多,体系的禁带宽度就越小,如果一个超原胞周期内吸满了钡原子,体系的禁带宽度就变为零,则碳管被完全金属化. 这说明吸附的钡与碳管之间存在着较强的相互作用,以至于两者结合成新的材料体系. 所以,钡吸附导致碳管场效应减弱不能简单地解释为金属的屏蔽作用.

碳管本身的能带结构由其手性决定,而上述讨论说明,对于半导体性碳管,由于金属与碳管之间电子的相互作用,可以控制碳管上金属吸附程度来对碳管能隙进行调制,使得这种金属-碳管结构体系具有更加多样的能带结构. 而目前的一些技术不但可以将金属原子(簇)或纳米颗粒修饰于碳管表面,

而且甚至实现了纳米颗粒的位置、形状和尺寸的可控修饰^[5-7],这就为基于金属-碳管体系的纳电子器件的结构设计及其优化提供了重要的途径. 另一方面,由上述研究结果可以看出,在碳管纳电子器件中,尤其是沟道宽度只有几十纳米的碳管晶体管,在电极制备时如果少许的金属原子由电极扩散到碳管上,就将会对碳管器件电输运性产生不同程度的影响. 因此在制备电极时,如何避免金属原子对碳管的污染是一个重要的工艺问题.

4. 结 论

利用导电原子力显微镜的观测和第一性原理的计算,研究了不同密度吸附的钡颗粒对半导体性碳管导电性的影响. 研究表明,碳管场效应随钡覆盖度的增加而减弱的本质原因在于钡与碳管因接触而发生较强的相互作用,导致体系形成随钡覆盖度的增加而减小的禁带宽度.

感谢北京大学李彦教授及张岩博士和刘宇博士生为本文工作提供碳纳米管样品.

- [1] Quinn B M, Dekker C, Lemay S G 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 6146
- [2] Kim Y T, Ohshima K, Higashimine K, Uruga T, Takata M, Suematsu H, Mitani T 2006 *Angew Chem. Int. Ed.* **45** 407
- [3] Wildgoose G G, Banks C E, Compton R G 2006 *Small* **2** 182
- [4] Ciraci S, Dag S, Yildirim T, Gülseren O, Senger R T 2004 *J. Phys. : Condens. Matter* **16** R901
- [5] Qu L T, Dai L M, Osawa E 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 5523
- [6] Lin Y, Watson K A, Ghose S, Smith J G, Williams T V, Crooks R E, Cao W, Connell J W 2009 *ACS Nano* **3** 871
- [7] Tong L M, Li Z P, Zhu T, Xu H X, Liu Z F 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 7119
- [8] Yang C K, Zhao J J, Lu J P 2004 *Nano Lett.* **4** 561
- [9] Ganguly U, Kan E C, Zhang Y 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 043108
- [10] Kong J, Chapline M G, Dai H J 2001 *Adv. Mater.* **13** 1384
- [11] Star A, Joshi V, Skarupo S, Thomas D, Gabriel J C P 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 21014
- [12] Kim B K, Park N, Na P S, So H M, Kim J J, Kim H, Kong K J, Chang H, Ryu B H, Choi Y M, Lee J O 2006 *Nanotechnology* **17** 496
- [13] 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
- [14] Sundqvist P, Garcia-Vidal F J, Flores F, Moreno-Moreno M, Gómez-Navarro C, Bunch J S, Gomez-Herrero J 2007 *Nano Lett.* **7** 2568
- [15] Kodama Y, Sato R, Inami N, Shikoh E, Yamamoto Y, Hori H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 133515
- [16] 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
- [17] Wang J, Jin Z, Cheng J, Li Y 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 8132
- [18] Zhao H B, Li Z, Li R, Zhang Z H, Zhang Y, Liu Y, Li Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 373 (in Chinese) [赵华波、李震、李睿、张朝晖、张岩、刘宇、李彦 2009 物理学报 **58** 373]
- [19] Purewal M S, Hong B H, Ravi A, Chandra B, Hone J, Kim P 2007 *Phys. Rev. Lett.* **9** 2568
- [20] Durgun E, Dag S, Bageci V M K, Gulseren O, Yildirim T, Ciraci S 2003 *Phys. Rev. B* **67** 201401R
- [21] Yagi Y, Briere T M, Sluiter M H F, Kumar V, Farajian A A, Kawazoe Y 2004 *Phys. Rev. B* **69** 075414

Effect of palladium adsorption on the electrical transport of semiconducting carbon nanotubes*

Zhao Hua-Bo Wang Liang Zhang Zhao-Hui[†]

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

(Received 19 October 2010; revised manuscript received 20 January 2011)

Abstract

The metal Pd is deposited on semiconducting single-walled carbon nanotubes (SWNTs) by physical vapor deposition. The image of scanning electron microscopy shows that the Pd nanoparticles (10—30 nm) are formed on the carbon nanotubes. It is found by the conductive atomic force microscopy that with the increase of Pd nanoparticles, the semiconducting carbon nanotube is changed gradually into a metallic one. Furthermore, our density functional theory calculation demonstrates that with the Pd adsorption increasing the band gap of the SWNT becomes smaller, and eventually disappears, which is in good agreement with the experimental result.

Keywords: single-walled carbon nanotubes, Pd nanoparticles, conductive atomic force microscope, first principles calculations

PACS: 73. 63. Fg, 07. 79. Lh, 68. 37. Ps, 81. 07. De

* 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