

F 掺杂的 BN 纳米管及电导特性*

黄 阳 岳双林 顾长志†

(北京凝聚态物理国家实验室 中国科学院物理研究所 北京 100080)

C. C. Tang Y. Bando F. F. Xu D. Golberg

(Advanced Materials Laboratory, National Institute for Materials Science, Namiki 1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan)

摘 要 利用一种新颖的催化生长方法,在生长 BN 纳米管的过程中直接引入 F 原子,获得了均匀 F 掺杂的 BN 纳米管.高分辨透射电子显微镜研究表明,构成 BN 纳米管的六元环由于 F 掺杂而被严重扭曲,纳米管壁由一些高度卷曲的连续片层构成.电学性质测量表明,相对于无掺杂的 BN 纳米管而言,F 掺杂 BN 纳米管的电导显著增加.

关键词 BN 纳米管, F 掺杂, 化学气相沉积, 电导

Fluorination and electrical conductivity of BN nanotubes

HUANG Yang YUE Shuang-Lin GU Chang-Zhi†

(Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

C. C. Tang Y. Bando F. F. Xu D. Golberg

(Advanced Materials Laboratory, National Institute for Materials Science, Namiki 1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan)

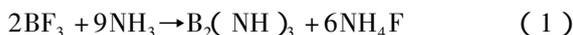
Abstract Barium nitride nanotubes uniformly doped with fluorine have been grown by a novel catalytic method during which the growth of the nanotubes and doping occur at the same time. Examination by high-resolution transmission electron microscopy indicates that the six-numbered BN atomic rings within the BN sheets are strongly destroyed due to the fluoridation and the walls of the nanotubes are composed of highly curled continuous BN sheets. Compared to pure BN nanotubes, the conductivity of fluoridated nanotubes is significantly enhanced, resulting in a typical heavily-doped semiconductor.

Keywords BN nanotubes, F doping, chemical vapor deposition, electrical conductivity

一维纳米材料由于其特殊的结构和尺寸,通常会表现出许多奇异的物理性质,引起人们的广泛兴趣,这方面的工作尤以碳纳米管的研究最为普遍.氮化硼(BN)纳米管的研究是继碳纳米管的发现之后开始的,由于六角 BN 与石墨在晶体结构上的相似性,在功能纳米材料及器件的发展过程中,对这两种材料体系的比较研究具有重要的意义. BN 纳米管中的 B-N 间的强离子键^[1]使其在电子结构上与碳纳米管存在显著差别.理论计算表明, BN 纳米管的禁带宽度(~5.5 eV)非常稳定,几乎不随管径变化,也不因纳米管的手性以及管壁层数的改变而改变^[2].除了 BN 纳米管稳定的电学性质外,其良好的化学惰性也是它在纳米电子应用领域应用的重要优势^[3].事实上,在 BN 纳米管应用到纳电子器件的过程中并不需要对其直径和手性进行控制,而这正是

碳纳米管所难以实现的^[4].而作为高可靠性的宽带纳电子材料,通过掺杂诱导 BN 纳米管的半导体特性,是实现该材料在纳电子器件领域应用的关键.

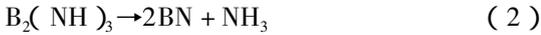
本研究工作中,我们选择在 BN 纳米管的生长过程中实现氟掺杂.氟是一种具有强电负性的元素,相对于 B 和 N,它拥有更多的价电子,比较容易实现 BN 纳米管中的掺杂,获得 n 型半导体.实验中 F 掺杂的 BN 纳米管的合成是通过传统的化学气相沉积(CVD)方法,经由 BF₃ 和 NH₃ 混合反应而得到的:



* 国家重点基础研究发展计划(2002CB613500)、中国科学院“百人计划”和国家纳米科学中心资助项目

2005-05-24 收到初稿 2005-07-18 修回

† 通讯联系人. Email: czgu@aphy.iphf.ac.cn



反应是在一个 BN 材质的管中进行的, BN 管被置于一个由电加热的石英管中. 首先在氮气保护下系统被加热到 925°C, 然后 BF_3 和 NH_3 被分开引入到恒温区进行混合, 一块 MgCl_2 (~30mg) 被放置于高温反应区作为化学气相沉积的基底. MgCl_2 的引入可以起到催化纳米管生长的作用, 氟化作用很可能发生在 NH_4F 与刚刚生长的 BN 纳米管的反应过程中:



反应持续一小时后, 可以收集到大约 10mg 无色的棉花状物质.

X 射线衍射显示反应结束后, 先前放置的 MgCl_2 已经完全转化为了 MgF_2 . 棉花状产物是由六角 BN 构成的. 源于 F 掺杂 BN(002) 晶面的强衍射峰对应的 d 值为 0.330nm, 稍小于纯氮化硼纳米管的 0.333nm. 由于具有相近的电负性, 掺入的氟原子更倾向于占据氮的位置. 这里观察到的约 1% 的晶格收缩正是由于相对于氮而言, 氟具有更小的共价半径.

扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 研究表明: 氟掺杂的 BN 晶体是一些侧壁已经严重扭曲的纳米管状物, 它们具有很高的长径比, 一般长度可达几个微米, 直径却只有几十纳米 (图 1). 高分辨 TEM 图像显示这些严重扭曲的 BN 层是由高度卷曲的连续 BN 片构成, 这说明 BN 层状结构中的六元环被严重破坏了. 样品的电子能量损失谱 (EELS) 显示硼氮含量接近 1:1 的化学计量比, 氟的原子含量约为 4%. 这里的掺杂浓度不因样品暴露于大气, 或者因受到 TEM 中的电子辐照而改变, 这暗示氟原子是稳定键合于 BN 纳米管中的. 对氟掺杂的 BN 纳米管做傅立叶变换红外光谱 (FT-IR) 分析进一步验证了 B-F 共价键的存在. 氟化的 BN 纳米管的 EELS 元素分布像说明氟原子是均匀分布于 BN 纳米管中的.

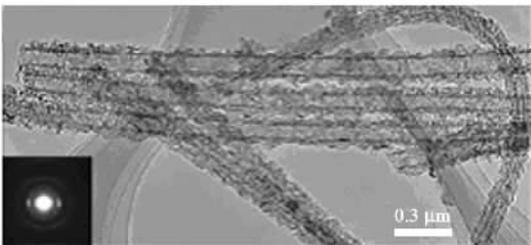


图 1 氟掺杂氮化硼纳米管的低分辨透射电子显微镜照片

为了进行电学性质的测量, 我们采用电子束光

刻技术在分散的 BN 纳米管上制备了四电极 [图 2 (a)], 对单根氟掺杂的 BN 纳米管的电导特性进行测量, 同时与未掺杂的单根 BN 纳米管的电导特性作了比较. 从图 2(b) 中可以看到, 掺氟的氮化硼纳米管的 $I-V$ 曲线是非线性的, 这是由于纳米管与金属电极之间存在的肖特基势垒. 掺氟氮化硼纳米管的电阻大约为 $(2 \times 10^6 - 4 \times 10^6 \Omega)$. 根据所测纳米管的直径约 100nm, 长度约为 $5 \mu\text{m}$, 估算其电阻率在 $0.2 \Omega \cdot \text{cm}$ 到 $0.6 \Omega \cdot \text{cm}$ 之间, 这表明我们得到了典型的重掺杂的半导体. 为了对比, 我们利用相同的方法测量了单根纯氮化硼纳米管的 $I-V$ 特性, 由于纳米管与电极之间形成了欧姆接触, 其 $I-V$ 曲线是线性对称的. 流过单根纯氮化硼纳米管电流非常小, 根据估算其电阻和电阻率分别为 $\sim 2 \times 10^9 \Omega$ 和 $\sim 300 \Omega \cdot \text{cm}$, 比氟掺杂氮化硼纳米管高 3 个数量级.

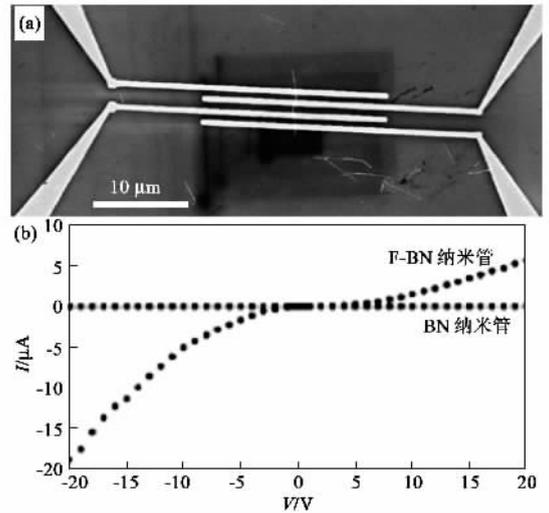


图 2 (a) 电子束光刻制作的测量单根氮化硼纳米管电学性质的四电极 (b) 掺杂与非掺杂 BN 纳米管的 $I-V$ 曲线

综上所述, 氟掺杂的氮化硼纳米管导致 BN 管壁的高度扭曲, 使绝缘 BN 纳米管具有半导体性能. 相信这一结果对于将来 BN 纳米管在纳电子器件的应用上具有特别重要的意义.

参 考 文 献

- [1] Rubio A, Corkill J L, Cohen M L. Phys. Rev. B., 1994, 49: 5081
- [2] Blase X, Rubio A, Louie S G, Cohen M L. Europhys. Lett., 1994, 28: 335
- [3] Chen Y, Zou J, Campbell S J, Caer G L. Appl. Phys. Lett., 2004, 84: 2430
- [4] Crespi V H, Cohen M L, Rubio A. Phys. Rev. Lett., 1997, 79: 2093