

多壁碳纳米管中的多通道弹道输运特性*

顾长志[†] 吕文刚 李海钧 李俊杰 白雪冬

(北京凝聚态物理国家重点实验室 中国科学院物理研究所 北京 100080)

摘要 借助于扫描电子显微镜中可移动金属探针的测量系统,实现了探针电极与 W 衬底上生长的单根多壁碳纳米管一端的完美接触.研究了单根多壁碳纳米管室温下的电输运特性,发现多壁碳纳米管具有非常高的电流承载能力.对于直径 100nm 的碳纳米管,其电阻为 34.4Ω,流经碳纳米管的最大电流可达 7.27 mA,对应的电导为 460—490 G_0 .这一实验结果表明,大直径的多壁碳纳米管在室温下可以实现多通道弹道输运,是未来纳电子器件与电路的理想互联导线.

关键词 多壁碳纳米管,欧姆接触,多通道,弹道输运

Multi-channel ballistic transport in multi-wall carbon nanotubes

GU Chang-Zhi[†] LU Wen-Gang LI Hai-Jun Li Jun-Jie BAI Xue-Dong

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

Abstract The electric transport properties of an individual vertical multi-wall carbon nanotube (MWCNT) were studied *in situ* at room temperature in a scanning electron microscope chamber. It was found that the single MWCNT has a large current-carrying capacity, and the maximum current can reach 7.27 mA. At the same time, a very low resistance of about 34.4Ω and a high conductance of about 460—490 G_0 were obtained. This indicates that large diameter MWCNTs exhibit multi-channel quasi-ballistic conduction, which can be attributed to the participation of multiple walls in electrical transport and the large diameter of the nanotubes.

Keywords multi-wall carbon nanotubes, ohm contact, multi-channel, ballistic transport

1 引言

碳纳米管丰富的物理内容和在未来纳电子器件与电路中应用的巨大潜力使其成为近年来热点课题之一,其中,电子在碳纳米管中的输运行为是人们研究的一个重点^[1,2].目前人们普遍认为,由于弹道输运特性,碳纳米管所承载的电流大小比目前使用的铝或铜金属导线高几个数量级,是纳电子器件与电路的理想导线^[3,4].众所周知,当一个导体的长度小于其电子平均自由程时,电子的输运行为为弹道输运,每一个导电通道对总电导的贡献为一个量子电导 G_0 ($G_0 = 2e^2/h$).一个金属性的单壁碳纳米管有两个能带穿过费米能级,理想情况下对总电导的贡

献为 $2G_0$.通常,流经金属性单壁碳纳米管的电流饱和值在 20—25μA 之间,对应着两个量子电导 ($2G_0$)^[5].对多壁碳纳米管的测量发现,饱和电流基本具有相同的数量级.目前,有关多壁碳纳米管的输运实验表明,它是一个具有长电子平均自由程的良导体.但由于电极接触与测量方法的问题,目前对多壁碳纳米管的电流测量实际只是来自多壁管外层管壁的贡献,并没有反映出大量内层管壁的导电作用^[6].人们目前采用的两电极或四电极方法,其电

* 中国科学院“百人计划”、国家重点基础研究发展计划(批准号:2002CB613500)资助项目,中国科学院物理研究所设备改造项目和纳米科学中心资助项目
2005-09-05 收到初稿

[†] 通讯联系人. Email: zczgu@aphy.iphy.ac.cn

极接触的多为多壁管的外壁,因此探测到的只是其贡献的表面电流^[7].而且,管壁间的相互作用会使电导降低.此外,目前制作接触电极的方法,如紫外光刻或电子束曝光,均会引入接触电阻、杂质及污染物等,使我们不能准确理解其本征物性.本文报道了一个新的测量电极接触技术,该技术实现了电极与多壁纳米管每一壳层的完美接触,通过对大直径单根多壁碳纳米管输运性质的测量,观察到多通道弹道运输的现象,表明它具有非常高的电流承载能力,其电导值远大于 $2G_0$.同时,我们在理论上对这一现象进行了分析和解释.

2 实验

分立的、高长径比的单根碳纳米管是采用等离子体增强的热灯丝化学气相沉积方法制备的,衬底为含有微量 Fe 的 W 丝,以 10 和 50 sccm 流量的 CH_4 和 H_2 为反应气体,碳纳米管生长时的气压为 25 Torr ($1\text{Torr} = 1.33 \times 10^2 \text{Pa}$),并在衬底与灯丝之间施加 -500V 的偏置电压.衬底的温度用热电偶测量,为 $750\text{--}800^\circ\text{C}$.我们获得的垂直的碳纳米管的长度为 $6\text{--}30\mu\text{m}$,密度为 $10^6/\text{cm}^2$.这样的低密度有利于我们测量单根纳米管的物性.此外,TEM 图像显示多壁纳米管的内外径分别为 50 和 100nm .选区电子衍射 (SAED) 图样表明,碳纳米管具有结晶石墨结构,能谱分析说明,在纳米管内除碳元素外没有其他的杂质成分.由于碳纳米管是直接生长在 W 衬底上的,保证了其一端与金属 W 衬底的良好欧姆接触.碳纳米管的另一端与一个曲率半径为 100nm 的电化学腐蚀的 W 探针接触.这根 W 探针固定在扫描电镜的样品室内,并可进行三维方向纳米尺度的移动,实现与单根纳米管的接触.在 $I-V$ 特性测量前,通过在探针与纳米管间施加一个低的偏置电压,产生辉光放电,将碳纳米管的一端与探针键合,形成欧姆接触.我们在此采用的方法实现了测量电极与碳纳米管每层管壁的完美接触,克服了传统的两电极和四电极法输运性质的测量技术中电极接触的只是多壁碳纳米管最外层管壁的局限,为探索多壁碳纳米管的电输运性质提供了可靠的保证.图 1 为 W 衬底上的单根多壁碳纳米管与 W 探针接触的扫描电镜照片,它形成了一个 $I-V$ 特性测量的电路.

3 结果与讨论

图 2 为室温下单根多壁碳纳米管的 $I-V$ 曲线,

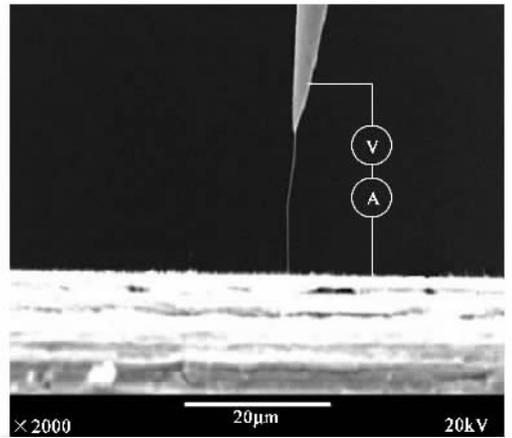


图 1 用来测量多壁纳米碳管 $I-V$ 特性的 SEM 图, SEM 中安装了可移动的测量电极

从中我们可以看到:当电压为 $\pm 0.2\text{V}$ 时, $I-V$ 曲线是线性的,多壁碳纳米管呈金属性,电阻为 $34.4\ \Omega$;当电压大于 $\pm 0.2\text{V}$ 时,由于光学声子被激发^[8],电流趋于饱和,导致碳纳米管中弹道运输过程遭到破坏.据文献报道,当碳纳米管内的耗散功率达到 $300\mu\text{W}$ 时,碳纳米管将被烧毁^[9].在我们的实验中,在 0.25V 的电压下测量到的电流为 7.27mA ,其对应的电流密度为 $10^8\text{A}/\text{cm}^2$,耗散功率为 1.82mW .如此高的功率承载能力是不能用热传输理论来解释的.如果考虑碳纳米管的热导率为 $25\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ^[10],借助简单的热传输分析,在如此高的电流密度下,碳纳米管中部的温度可达几万 K,而事实上碳纳米管的熔点为 4450K .所以,上述现象的唯一解释就是,在测量的单根碳纳米管中,电子发生了准弹道的量子输运行为.为进一步确认弹道运输的现象,我们将碳纳米管烧蚀成不同的长度,结果表明 $I-V$ 曲线和碳纳米管电导没有改变.这清楚地表明多壁碳纳米管是一个弹道导体,它的电子平均自由程可以达到它的长度,即 $25\mu\text{m}$.

对于一个金属性的单壁碳纳米管,它的电子平均自由程 l 可以表示为^[11]

$$l = \frac{2\sqrt{3}\pi V_0^2 r}{2\sigma_\epsilon^2 + 9\sigma_V^2}, \quad (1)$$

其中 σ_ϵ 和 σ_V 分别是在位能和最近邻紧束缚参数 V_0 的方差,实验给出 V_0 为 -2.7eV ^[12], r 是单壁管的半径.上式给出的 l 与 r 之间的线性关系同样适用于多壁管中的每一层金属单壁管.在前人的实验中,多壁管的直径只有几个纳米,所得到的平均自由程为几个微米^[13],而我们的多壁管管径达到了

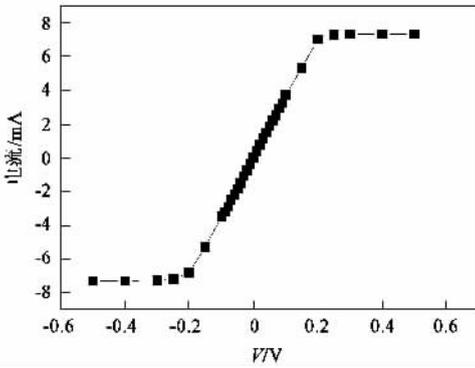


图2 多壁纳米碳管的 I-V 曲线

100nm 左右,比前人实验中所用的多壁管管径大了一个数量级.从上面的公式中可知,碳管中的电子平均自由程也应当比前人的大一个数量级,从而达到几十微米.

如图2所示,在零偏压下所测量到的电导为 $460G_0$.这一值远高于前人所得到的单根多壁碳纳米管电导通常小于 $2G_0$ 的结果.在我们的实验中,多壁碳管中每一层单壁管的两端都和电极有良好的接触,电流能够从每一层中流过,而在前人的实验中,只有最外层的管壁才和电极有良好的接触,使得电流主要从多壁管的外壁流过.我们实验中多壁管的内外半径分别是 50 和 100nm,如果取层间距为 0.34nm,则此多壁管中只能包含 74 层单壁管.假设每层单壁管均导电,且提供电导为 $2G_0$,则此多壁管只能提供 $148G_0$,远远小于所测得的电导 $460G_0$.

可能影响多壁碳管电导的因素主要有碳管的结构、管径、杂质和温度,等等.因为我们所生长的碳管具有很高的品质,这里我们认为杂质对电导的影响很小,可以忽略,但是实验中的 300K 室温环境和多壁碳管的大直径是我们所测得的大电导的主要来源.对于半导体性的单壁碳管,能隙 E_g 与碳管直径 d_t 成反比,即:

$$E_g = \frac{V_0 a_{c-c}}{d_t}, \quad (2)$$

其中 $a_{c-c} = 0.142\text{nm}$ 为碳-碳键长.由此公式得到当碳管直径大于 15nm 时, E_g 将小于室温,我们的多壁碳管的内径为 50nm,故所有各层管壁在室温下都将是传导性的.对于处在 E_F 下面的第 i 个子能带,其中电子出现在 E_F 上的几率满足

$$f_i = \frac{1}{e^{\frac{|E_{\text{top}} - E_F|}{k_B T}} + 1}, \quad (3)$$

其中 E_{top} 是第 i 个子能带的带顶能量.相应地,对于

处在 E_F 上面的第 j 个子能带,其空穴出现在 E_F 上的几率满足

$$f_j = \frac{1}{e^{\frac{|E_{\text{bot}} - E_F|}{k_B T}} + 1}, \quad (4)$$

其中 E_{bot} 是第 j 个子能带的带底能量.我们分别用 f_i 和 f_j 作为权重来计算上下各能带对于电导的贡献.取内外半径分别为 50 和 100nm,温度为 300K 且忽略层间作用,当所有管壁均为 (n, n) 型单壁碳管时,得到多壁碳管的电导为 $416G_0$,当所有管壁均为 $(n, 0)$ 型单壁碳管时,得到 $455G_0$,与实验值 $460G_0$ 符合得很好.

图3是测得的电导作为偏压的函数.随着偏压的增加,越来越多的子能带进入到由两个电极中的化学势所围成的能量窗口.但是测得的电导的增量并不随着进入能量窗口的子能带数目而成比例增加.这是由于电子受到了 Bragg 反射^[14]所导致的.而电子随偏压略微的增加是因为偏压降低了势垒的高度,从而增加了 Zenner 隧穿.

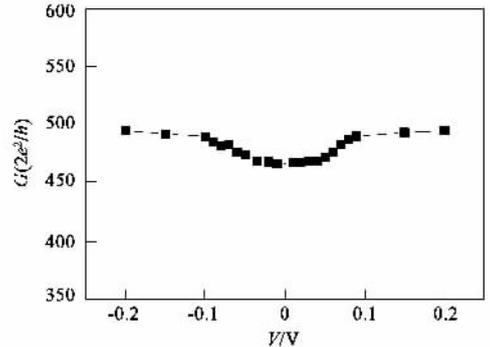


图3 多壁纳米碳管的电导与偏压的关系

4 结论

我们在实验中实现了多壁碳纳米管中的每一层均与电极有良好的接触,发现其具有非常大的电流承载能力.我们在实验中测得多壁管的电导达到了 $490G_0$,远远大于前人实验中的结果.这种大的电流承载能力主要来源于内外各层管壁的共同参与导电,并且电子的输运是弹道行为.同时,我们在理论上对实验结果进行了解释.多壁纳米碳管的这种大电流承载能力,使其有可能替代目前的铜、铝或金属硅化物等材料,成为纳电子器件与电路中的理想导线.

致谢 感谢与王恩哥教授、郭鸿教授、崔铮教授、陈

东敏教授和谢心澄教授进行的有益讨论

参 考 文 献

- [1] Bockrath M , Cobden D H , McEuen P L *et al.* *Science* , 1997 , 275 : 1922
- [2] Tans S J , Verschueren A R M , Dekker C. *Nature (London)* , 1998 , 393 : 49
- [3] Li J , Ye Q , Cassell A *et al.* *Appl. Phys. Lett.* , 2003 , 82 : 2491
- [4] Garrido A P , Urbina A. *Carbon* , 2002 , 40 : 1227
- [5] Yao Z , Kane C L , Dekker C. *Phys. Rev. Lett.* , 2000 , 84 : 2941
- [6] Collins P G , Arnold M S , Avouris P. *Science* , 2001 , 292 : 1744

- [7] Bachtold A , Strunk C , Salvetat J P *et al.* *Nature (London)* , 1999 , 397 : 673
- [8] Yao Z , Kane C L , Dekker C. *Phys. Rev. Lett.* , 2000 , 84 : 2941
- [9] Collins P G , Hersam M , Arnold M *et al.* *Phys. Rev. Lett.* , 2001 , 86 : 3128
- [10] Yi W , Lu L , Zhang D L *et al.* *Phys. Rev. B* , 1999 , 59 : R9015
- [11] Jiang J , Dong J , Yang H T *et al.* *Phys. Rev. B* , 2001 , 64 : 045409
- [12] Wildo J W G , Venema L C , Rinzler A G *et al.* *Nature (London)* , 1998 , 391 : 59
- [13] Ando T , Nakanishi T. *J. Phys. Soc. Japan* , 1998 , 67 : 1704
- [14] Anantram M P. *Phys. Rev. B* , 2002 , 62 : 4838

· 物理新闻和动态 ·

磁燃烧

由美国 CUNY-City 学院和 CUNY-Lahman 学院 Sarachik M 教授为首的研究组和 Weizmann 研究所、佛罗里达大学的科学家们共同在研究有关“磁燃烧”的问题。所谓的“磁燃烧”实际是考察固体中分子磁矩的取向在外磁场的作用下发生反转时的传播现象。因为这个现象与物质在燃烧过程中火焰前锋的传播极其相似。因此“磁燃烧”就可用来模拟没有火焰情况下可燃烧物质的燃烧过程。

通常的化学燃烧，例如烧一张纸，火焰锋将纸分为两部分，它的前面是尚未燃烧的物质，而它的后面是在燃烧后剩下的灰，一种在燃烧时产生的氧化了的物质。研究组采用醋酸锰 - 12 晶体作为样品，晶体内每个分子含有对磁场非常敏感的 10 个单位的净自旋。实验时将样品放置于强磁场中，开始时使晶体内的大部分自旋磁矩的取向是与外磁场的取向相反。在磁场的作用下，晶体内的分子磁矩将逐渐地发生取向反转，这种反转过程类似于通常燃烧时火焰锋的传播，唯一不同的是这种“磁燃烧”没有真正燃烧的破坏性。在“磁燃烧”时也会有热能产生，这些热能来源于自旋取向反转时两个能态的能量差。所以在“磁燃烧”时的“灰”是由处于新能级的自旋所组成。综合起来看，“磁燃烧”具有普通燃烧的各种特性，但却没有任何破坏性。所以对“磁燃烧”的研究可以为我们提供更多有关如何去控制和引导在燃烧时火焰的传播和扩散问题。

(云中客 摘自 Physics News Update 743 , 29 August 2005)

基于电子隧穿的固体致冷器

对于宇宙微波背景辐射各向异性的探测来说，为了达到分辨率优于 10^{-6} 的要求，必须将星载薄膜光子敏感器冷却到 0.1K 以下的低温。同时，由于是星载探测器，相应的致冷系统必须是体积小且重量轻。最近，来自美国国家标准技术研究院的 Clank A M 等，将基于量子力学隧穿效应的固体致冷器实用化，制成了可以满足上述要求的 NIS 致冷器。新致冷器具有多层膜结构，其中 N 是正常金属，I 是绝缘体，S 是超导体。只要对 NIS 结的两端施加直流偏压，便可以使它的 N 区以及与之相连的热负载冷却下来，其方便程度完全可以与半导体热电效应致冷技术相媲美。

在 NIS 结的 N 区(器件中是 Al - Mn 合金膜)电子由低到高填充能态，直至费米能级 E_F (即化学势 μ_N)。在 S 区(器件是超导 Al 膜)，存在一个能量间隔为 2Δ 的能隙区，该区不允许为任何形式的电子所占据，在能隙区以下其能态为超导 Cooper 对占据，在能隙区以上可以找到少量单电子，而化学势 μ_S 恰好位于能隙内的中间位置。对 NIS 结施加偏压 V ，将使两边的化学势产生相对漂移。在合适的偏压下，N 区的电化学势 $\mu_N + eV$ 将大致与 S 区中的 $\mu_S + \Delta$ 等高。此时，位于正常金属区能带顶的电子将可能隧穿通过绝缘层 I，进入到超导区能隙上方的单电子区。

隧穿需克服绝缘层势垒，在 N 区的能带顶 $k_B T$ 范围内，能量较高的电子具有更高的隧穿几率。结果，N 区剩余电子的平均动能减小，N 区的电子温度降低。此前的 NIS 器件曾达到过从 300nK 到 50mK 的降温，不过冷却功率太低(仅 10^{-12} W)，不能满足应用要求。在 Clark 的新器件中，包括 4 对大面积($25\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$)结，致冷功率增大了近两个量级。实验者使用铂电阻温度计测量了与 N 区热连接的大块 Si_3N_4 膜($450\mu\text{m} \times 450\mu\text{m}$)的温度，观察到了从预冷温度 $T \sim 300\text{mK}$ 到 200mK 降温。更低的温度可以通过多级 NIS 结构获得。

(戴闻 编译自 Nature 2005 435 889 和 Appl. Phys. Lett. , 2005 86 :173508)