

文章编号: 1006-3471(2004)01-0020-07

电沉积法制备用于一维纳米材料 电子输运性质测量的基底

刘进轩, 向 娟*, 田中群, 毛秉伟

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 应用电沉积方法制备两种低粗糙度、具有导电/绝缘交接结构的测量基底—Au/CuO 和 HOPG/CuO, 并在导电针尖的原子力显微测量 (CT_AFM) 平台上建立了简便的一维纳米材料轴向电子输运性质测量方法。在大气室温条件下, 对组装在两种基底上的单束碳纳米管轴向电学性质进行了定性测量, 结果表明, 该碳纳米管呈现金属性。

关键词: 一维纳米材料; CT_AFM; $I-E$ 特性曲线; 碳纳米管

中图分类号: O 646

文献标识码: A

随着纳米科学的发展, 小尺寸纳米材料的电学性质研究日益受到人们关注。特别是一维纳米材料由于可用作纳电子器件的导线及构筑特殊的纳电子元件(如场效应管^[1]、电子开关^[2]等), 其轴向电子输运性质研究更备受重视。关于一维纳米材料电学性质的测量, 目前方法很多, 如 SPM 法 (CT_AFM^[3~5]、STM^[6~8]), Break junction 法^[9], Cross wire 法^[10] 等等。上述各种方法虽各具特色, 但也存在一些局限性。其中, Break junction 法适合在溶液环境中作单分子的电学性质检测, 但对被研究的分子有一定要求; 而 Cross wire 法, 则需要用一对十分靠近的金属电极作测量基底^[6], 例如, Tao 等^[11] 曾利用电子束刻蚀得到一对相互靠近约 2 μm 的 Au 电极, 再由电沉积—刻蚀法制备出间隔为 1 nm 的两个 Au 电极, 将待测的纳米材料组装在此两金电极间而后测量; SPM 法主要是利用 STM 针尖接触于垂直排列的分子、分子线或金属纳米粒子之上进行 $I-E$ 测量, 显然这一方法不适合具有一定长度的纳米材料。此外, 北京大学薛增泉等则将待测的一维纳米线铺撒在导电/绝缘相间的基底上, 然后利用导电原子力显微镜 (CT_AFM) 将导电 AFM 针尖定位在绝缘区的纳米线部分进行 $I-E$ 测量^[12]。但其导电/绝缘相间基底乃由物理法(如真空镀膜和溅射)制备而得, 因绝缘区大小不容易控制, 故对小尺寸纳米材料的测量存在一定困难。

本文采用电沉积方法制备两种低粗糙度、具有导电/绝缘交接结构的测量基底: Au/CuO 和 HOPG/CuO, 以单束碳纳米管在 CT_AFM 平台进行一维纳米材料轴向电学性质的测量。

收稿日期: 2003_08_01, 修订日期: 2003_09_10

* 通讯联系人, Tel: (86_592) 2181906_7, E_mail: xiangj@yanan.xmu.edu.cn

国家自然科学基金项目(20021002, 2001CB61050, 20023056), 国家教育部博士点基金资助

1 测量原理和实验

1.1 测量原理

图 1 是一维纳米材料 $I-E$ 测量的原理图。一维纳米材料(黑线 abc)横跨在测量基底的导电区(灰色区)和绝缘区(白色区),实验时,先由 AFM 得到一维纳米材料的 AFM 图,然后再将导电的 AFM 针尖定位在 a 点,在基底和测量点 a 之间施加线性扫描电压 E ,就可测量出该纳米材料在 a、b 两点间的电流 I 。

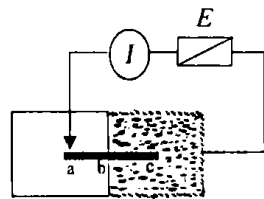


图 1 一维纳米材料 $I-E$ 曲线测量原理图

Fig. 1 Scheme of measuring one dimensional nano_

materials

I : measured current

E : applied voltage

abc: three points of nanowire

1.2 实验

1) 导电/绝缘交接结构测量基底—Au/CuO 和 HOPG/CuO 的制备

Au/CuO 基底 先将 Cu 电极(纯度为 99.99%)分别用 2#、4#、6# 金相砂纸粗抛光,再依次用 10 μm 、3 μm 、1 μm 、0.3 μm 和 0.05 μm 的 Al_2O_3 粉细抛光至表面光亮.之后在 50% (体积比) H_3PO_4 溶液中于 2V 下电化学抛光 30 s,以获得光亮平整的 Cu 表面.将抛光好的 Cu 基底浸在 10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAuCl_4 溶液中 30 s,通过化学置换使 Cu 表面部分覆盖纳米 Au,再将基底放置在含有水蒸气的 O_2 环境中 12 h,使未被 Au 覆盖的 Cu 区域充分氧化以形成 CuO,从而在同一个基底上构筑出均匀而且高密度的绝缘区(CuO)和导电区(Au)相间的测量基底。

HOPG/CuO 基底 在新鲜的 HOPG (highly oriented pyrolytic graphite) 表面电沉积 Cu, 电解液浓度为 1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{CuSO}_4 + 0.1 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ K_2SO_4 , 沉积电位 - 0.2 V (vs. SCE), 时间 10 s. 将沉积好 Cu 的 HOPG 基底放置在含有水蒸气的 O_2 环境中 12 h, 使沉积在 HOPG 上的 Cu 颗粒充分氧化成 CuO, 从而在同一个基底上构筑出含有绝缘区(CuO 颗粒)和导电区(HOPG)相间的测量基底。

2) 样品准备: 取碳纳米管 0.1 g 于 10 mL 丙酮中, 超声振荡 10 min 使其充分分散. 再将碳纳米管丙酮液滴到测量基底上, 自然风干后备用。

3) 纳米管电学性质测量

用于测量的 CT_AFM 平台为 NT_MDT P47 型扫描探针显微镜(SPM), 采用镀 W_2C 的导电 AFM 针尖, 针尖长度 15 μm , 曲率半径小于 35 nm, 导电 W_2C 膜的厚度为 25 nm, 分别应用半接触模式法表征碳纳米管的表面形貌和接触模式法进行电学性能测试. 实验环境为大气室温。

实验用的碳纳米管由气相法合成(厦门大学化学系张鸿斌小组提供), 试剂均为分析纯, 溶液用三次蒸馏水配制。

2 结果和讨论

2.1 Au/CuO 基底

图 2 为经过抛光后的 Cu 基底表面(a) 和用化学法沉积金并经过氧化处理后的 Cu 基底表

面(b)的AFM照片. 显然, 经过机械抛光、电化学抛光等预处理后的Cu表面具有较高的平整度, 表面起伏低于10 nm. 而沉积金后的Cu基底表面, 其形貌虽有明显的变化, 但仍很难直接在小范围的尺度上分辨出Au区和CuO区.

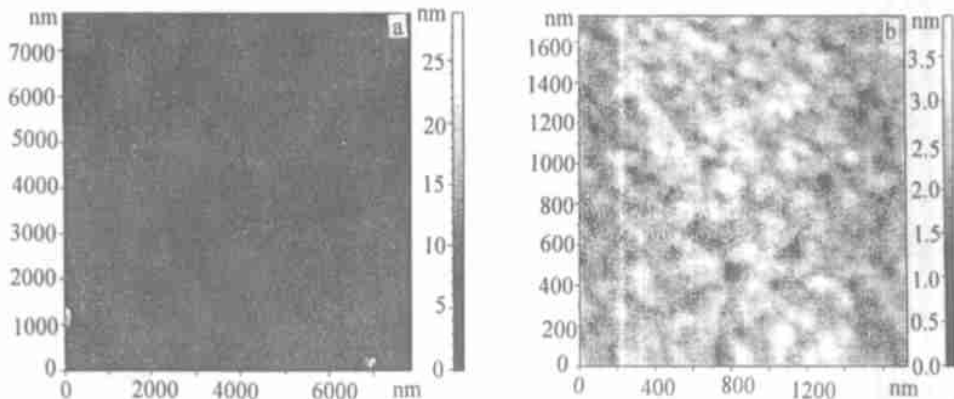


图 2 电化学抛光的 Cu 基底 (a. 扫描范围: $8 \mu\text{m} \times 8 \mu\text{m}$) 和化学法沉积金后的 Cu 基底 (b. 扫描范围: $1.7 \mu\text{m} \times 1.7 \mu\text{m}$) AFM 照片

Fig.2 The AFM photographs of Cu substrate polished by electrochemistry (a. scan range: $8 \mu\text{m} \times 8 \mu\text{m}$) and of Cu substrate electrodeposited Au by chemistry (b. scan range: $1.7 \mu\text{m} \times 1.7 \mu\text{m}$)

实验采用的 I_E 测量系统具有 ms 级的响应速度, 能够在瞬间之内对基底表面各部分的导电性进行快速测量. 据此即可分辨出 Au 区和 CuO 区. 图 3 为组装在 Au/CuO 基底表面的

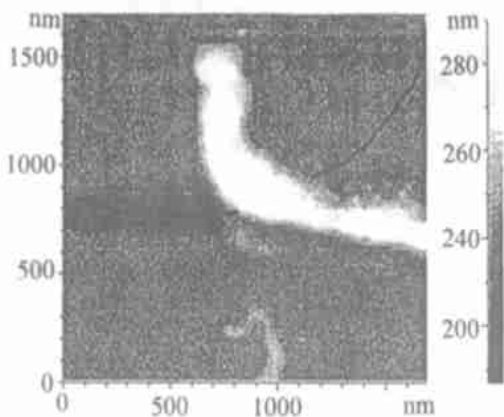


图 3 Au/CuO 基底上表面碳纳米管的形貌 (扫描范围: $1.7 \mu\text{m} \times 1.7 \mu\text{m}$)

Fig.3 Morphology of carbon nanotubes on Au/ CuO substrate (scan range: $1.7 \mu\text{m} \times 1.7 \mu\text{m}$)

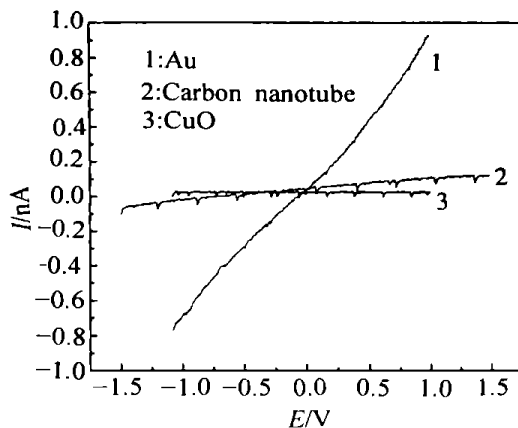


图 4 Au/CuO 基底碳纳米管的 I_E 曲线

Fig.4 I_E curves of carbon nanotubes on Au/CuO substrate

碳纳米管 AFM 照片, 图中黑线上方为通过快速 I_E 测量确定的导电区; 黑线下方为绝缘区, 进行 I_E 测量时, 即以碳纳米管所处绝缘区的部分作为针尖的定位点.

图 4 示出采用 CT-AFM 对 Au/CuO 基底碳纳米管测量得到的特征 I_E 响应曲线, 图中曲线 1 对应于 Au/CuO 基底表面的 Au 导电区; 曲线 3 对应于 CuO 绝缘区. 曲线 2 为碳纳米管的 I_E 曲线, 可以看出, 该碳纳米管具有类似金属的特性.

2.2 HOPG/CuO 基底

图 5 是在 HOPG 上电沉积 Cu 并经过氧化处理后的 AFM 照片. 如图可见, 基底上的 CuO 颗粒有着良好的分散性, 颗粒直径均一, 约 100 nm.

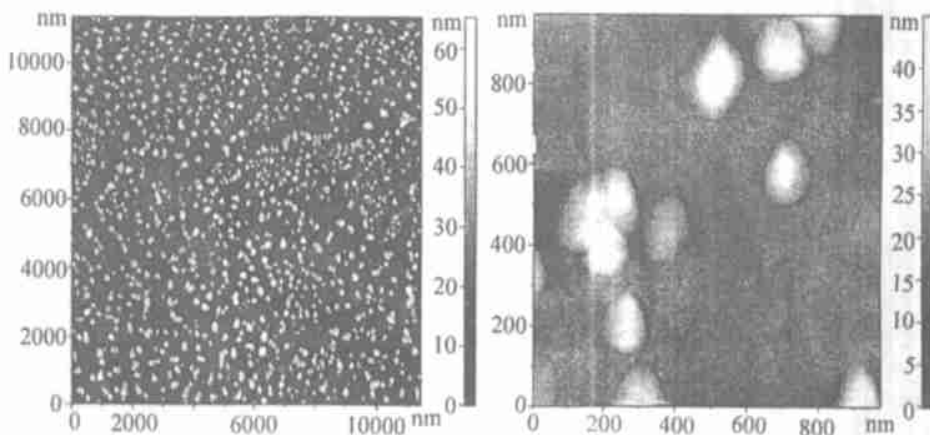


图 5 HOPG 上沉积的 CuO 颗粒

Fig. 5 CuO particles electrodeposited on HOPG

scan range: (a) $11 \mu\text{m} \times 11 \mu\text{m}$ (big range), (b) $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ (small range)

图 6a 是组装在 HOPG/CuO 基底上碳纳米管的 AFM 照片. 如图可见, 在基底不同区域, 碳纳米管高度分布明显不同. 与较暗部分相对应的碳纳米管高度约 90 nm, 较亮部分相对应的高度约 200 nm, 其高度差与 CuO 岛的高度吻合. 图 6b 和图 6c 分别对应于图 6a 中 BB' 线和 AA' 线所示的碳纳米管高度, 可以肯定, 图 6a 中的较亮部分正是碳纳米管挂在 CuO 岛上的部分, 即进行碳纳米管 I_E 测量针尖的定位点.

利用 CT-AFM 对 HOPG/CuO 基底进行 I_E 测量, 得到如图 7 所示的特征响应曲线. 图 7 中, 曲线 1 对应于 HOPG 基底, 表明其具有良好的导电性; 曲线 3 (近乎水平线) 对应于 CuO 颗粒, 表明其具有良好的电绝缘性. 曲线 2 为碳纳米管的 I_E 曲线, 可以看出, 它也具有类似金属的特性.

以上, Au/CuO 和 HOPG/CuO 两种测量基底, 都具有导电和绝缘的交接结构, 与离子束刻蚀法相比, 采用电沉积方法更为简单, 易制备. 由于两种测量基底都具有高密度的绝缘区

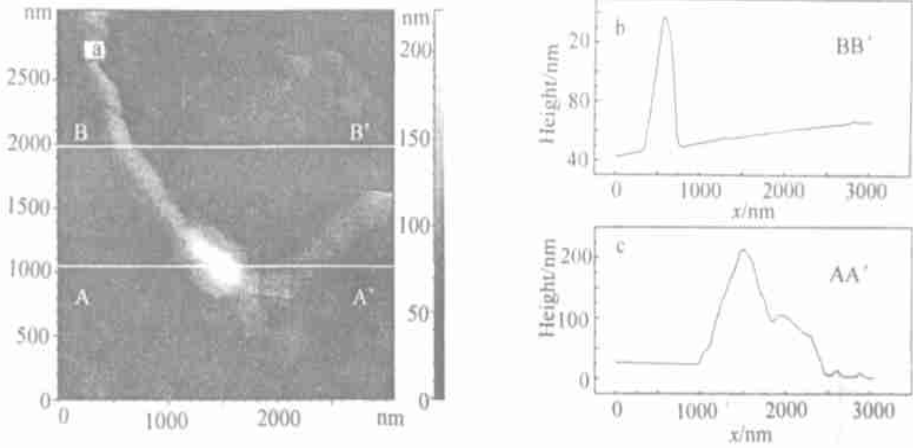


图 6 (a) HOPG/CuO 基底上碳纳米管形貌(a) 及高度(b, c) 分析

Fig. 6 Morphology of carbon nanotube on HOPG/ CuO substrate (a) and height analysis (b, c)

(CuO) 和导电区(HOPG 或 Au), 所以对长度较短的纳米材料容易进行 $I-E$ 测量, 而且可利用电沉积法控制绝缘区(CuO) 和导电区(HOPG 或 Au) 的密度大小, 以满足不同材料测量的需要. 例如, 对 HOPG/ CuO 体系虽可通过控制 CuO 颗粒大小及颗粒间距, 而对测量长短不一的纳米材料, 则因该纳米材料容易在基底上聚集, 实际上很难对单根纳米材料的电学性质进行测量, 有待今后将进一步优化测量基底, 研究分散纳米材料的方法.

3 结 论

应用电沉积法制备两种低粗糙度、具有导电/绝缘交接结构的测量基底—Au/ CuO 和 HOPG/ CuO. 采用导电的 AFM, 通过转换 AFM 工作模式, 分别应用半接触模式法表征碳纳米管的微观形貌和接触模式法定性测量组装在上述基底上的单束碳纳米管的轴向电学性质, 结果表明该碳米管呈现金属性.

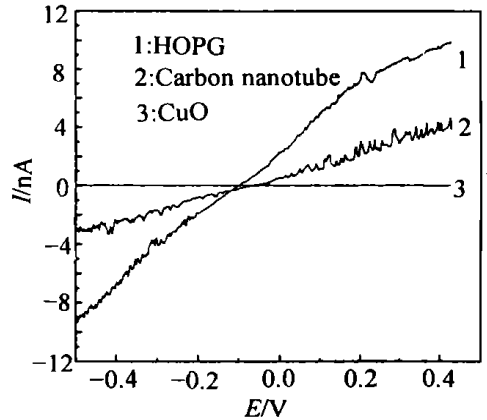


图 7 HOPG/ CuO 基底上碳纳米管的 $I-E$ 曲线

Fig. 7 $I-E$ curves of carbon nanotubes on the Au/ CuO substrate

Substrates Made by Electrodeposition for Measuring Electrical Properties of One Dimensional Nanomaterials

LIU Jin_xuan, XIANG Juan* , TIAN Zhong_qun, MAO Bing_wei
(*State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces,
Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

Abstract: A method to prepare alternating conducting/ insulating substrates by electrodeposition_oxidation was established to facilitate $I-E$ measurements of one_dimensional nanomaterial by CT_AFM. The prepared Au/CuO and HOPG/CuO substrates showed low roughness as well as high uniformity of the alternating conducting/insulating structure, Qualitative $I-E$ measurements were performed on a single carbon nanotube attached to the two above_mentioned substrates, both showing metallic characteristics at room temperature and in air.

Key words: One dimensional material, $I-E$ characteristics curve, Conducting tip AFM, Carbon nanotube

References:

- [1] Collins P G, Bando H, Zettl A. Nanoscale electronic devices on carbon nanotubes[J]. *Nanotechnology*, 1998, 9(3): 153.
- [2] He H X, Zhu J S, Tao N J, et al. A conducting polymer nanojunction switch[J]. *Am. Chem. Soc.*, 2001, 123: 7 730.
- [3] David J Wold, Rainer Haag, Maria Anita Rampi, et al. Distance dependence of electron tunneling through self_assembled monolayers measured by conducting probe atomic force microscopy: Unsaturated versus saturated molecular junctions[J]. *Phys. Chem. B.*, 2002, 106: 2 813.
- [4] Jeremy M Beebe, Vincent B Engelkes, Larry L Miller, et al. Contact resistance in metal_molecule_metal junctions based on aliphatic SAMs: Effects of surface linker and metal work function[J]. *Am. Chem. Soc.*, 2002, 124: 11 268.
- [5] David J Wold, Daniel Frisbie C. Fabrication and characterization of metal_molecule_metal junctions by conducting probe atomic force microscopy[J]. *Am. Chem. Soc.*, 2001, 123: 5 549.
- [6] Niquet Y M, Delerue C, Lannoo M, et al. Single_particle tunneling in semiconductor quantum dots[J]. *Phys. Rev. B.*, 2001, 64: 113 305.
- [7] Toshishige Yamada. Modeling of electronic transport in scanning tunneling microscope tip carbon nanotube

systems[J]. Appl. Phys. Lett., 2001, 78: 1 739.

- [8] Fan Fu_Ren, Yang Jiping, Cai Lintao, et al. Charge transport through self_assembled monolayers of compounds of interest in molecular electronics[J]. Am. Chem. Soc., 2002, 124: 5 550.
- [9] Reed M A, Zhou C, Miller C J, et al. Conductance of a molecular junction[J]. Science, 1997, 278: 252.
- [10] Kushmerick J G, Holt D B, Yang J C, et al. Metal_molecule contacts and charge transport across monomolecular layers: Measurement and theory[J]. Phys. Rev. Lett. , 2002, 89: 086 802.
- [11] Bingqian Xu, Huixin He, Nongjian Tao. Controlling the conductance of atomically thin metal wires with electrochemical potential[J]. Am. Chem. Soc., 2002, 124: 13 568.
- [12] Liu Hong_wen, Xue Zeng_quan, Liu Wei_min, et al. Carbon nanotubes on highly orientated pyrolytic graphite[J]. Chinese Journal of Semiconductors, 2000, 21(4): 354.