

基于碳纳米管-金属肖特基接触的气体低压传感技术

黄春田, 叶妮妮, 邵和助, 方朝龙, 董长昆*

(温州大学 温州市微纳光电器件重点实验室, 浙江 温州 325035)

摘要: 碳纳米管(CNT)具有独特的结构和优异的物理性能, 在气体吸附的条件下, CNT-金属接触结构的电学性能会发生变化, 这种变化可用于气体传感领域。采用 Lift-off 工艺和介电电泳沉积法(DEP)制备了基于 CNT-金属肖特基结的 CNT 场效应管(CNT-FET)和 CNT/Au 电阻传感器, 并在 10^{-7} ~ 10^{-5} Pa 的低压力环境下进行了氢气和氮气传感测试。CNT-FET 和 CNT/Au 电阻传感器对氢气具有相似的传感效应, 在测试压力区间内电流分别增长 0.05 μ A 和 0.14 μ A。研制成果探索了低压气体传感的新途径。

关键词: 碳纳米管; 肖特基势垒; 气体传感; 功函数

中图分类号: TB71

文献标志码: A

文章编号: 1006-7086(2024)06-0623-06

DOI: 10.12446/j.issn.1006-7086.2024.06.004

Low Pressure Gas Sensing Techniques Based on Carbon Nanotube-metal Schottky Contacts

HUANG Chuntian, YE Nini, SHAO Hezhu, FANG Chaolong, DONG Changkun*

(Wenzhou Key Lab of Micro-Nano Optoelectronic Devices,
Wenzhou University, Wenzhou 325035, Zhejiang, China)

Abstract: Carbon nanotube (CNT) has unique structure and excellent physical property. It can be used potentially in gas sensing due to gas adsorptions in CNT-metal contact. The CNT-FET and CNT/Au resistance sensors based on the CNT-metal Schottky junction were constructed by the lift-off and dielectrophoretic (DEP) processes. The sensing performances of two devices were tested for hydrogen and nitrogen gases in low pressure range of 10^{-7} ~ 10^{-5} Pa. The currents of CNT-FET and CNT/Au resistance sensors increased 0.05 μ A and 0.14 μ A, respectively, which exhibit similar hydrogen sensing performance. The research results have explored a new approach of low pressure sensing.

Key words: carbon nanotube; Schottky barrier; gas sensing; work function

0 引言

碳纳米管(CNT)具有独特的结构和优异的物理、化学性能, 基于碳纳米管的肖特基器件在气体传感领域有着广阔的应用潜力^[1-4]。例如对碳纳米管场效应晶体管(CNT-FET)和 CNT 电阻式气体传感器, CNT 在这两种器件中均作为导电沟道, 连接两个金属电极。其中 CNT-FET 的不同之处在于增

加了栅极, 栅极通过控制沟道中载流子的数量使 FET 具有调制特性。在气体传感领域, 对基于功函数变化的 CNT-金属肖特基气体传感器, 通常认为气体吸附仅改变金属功函数, 使得肖特基势垒发生变化, 从而影响载流子输运^[5-6]。Pd 在吸附氢气后形成复合物(Pd-H₂), 使得 Pd 功函数降低, 最终改变传感器的导电性能^[7-8]。碳纳米管在这类电子器

收稿日期: 2024-05-06

基金项目: 国家自然科学基金(62374118); 国家重点研发计划(2023YFF0723700)

作者简介: 黄春田, 硕士研究生, 主要从事微纳电子器件研究。E-mail: ChuntHuang@outlook.com

通信作者: 董长昆, 教授, 主要从事微纳光电器件研究。E-mail: dck@wzu.edu.cn

引文信息: 黄春田, 叶妮妮, 邵和助, 等. 基于碳纳米管-金属肖特基接触的气体低压传感技术[J]. 真空与低温, 2024, 30(6): 623-628.

HUANG C T, YE N N, SHAO H Z, et al. Low pressure gas sensing techniques based on carbon nanotube-metal Schottky contacts[J]. Vacuum and Cryogenics, 2024, 30(6): 623-628.

件中通常被认为具有稳定的结构和性能,而 CNT 作为一种具有吸附特性的材料,没有考虑气体吸附对 CNT 功函数的影响以及对该类电子器件性能的影响。本课题组之前的研究发现,原子氢吸附会降低 CNT 功函数,使 CNT 具有氢气传感效应^[9-10]。因此,研究气体吸附对纳米器件中 CNT 性能的影响具有重要意义。

采用 Lift-off 和介电电泳法 (DEP) 制备 CNT-FET 和 CNT/Au 电阻传感器,通过扫描电子显微镜和透射电子显微镜表征 CNT 与传感器结构,测试这两种器件在不同低压下的氢气和氮气传感性能,并结合能带理论对结果进行分析讨论。

1 实验方法

1.1 制备方法

采用 Lift-off 工艺^[11-12]和介电电泳法^[13-15](DEP)制备 CNT-FET 和 CNT/Au 电阻传感器,制备流程如图 1 所示。其中 CNT-FET 的源极和漏极均为铂,栅极为掺杂硅,而 CNT/Au 电阻传感器以金作为电极。Lift-off 工艺包括光刻工艺与磁控溅射工艺,衬底由 P/100 型掺杂硅片(电阻率约为 $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$)和栅介质层(200~300 nm 厚的 SiO_2 层)构成,衬底通过旋涂光刻胶、前烘、曝光和显影等光刻步骤获得宽度为 2~3 μm 的光刻胶牺牲层,再通过磁控溅射工艺沉积所需金属,最后去除光刻胶及其上方金属即可得到相距 2~3 μm 的金属电极。

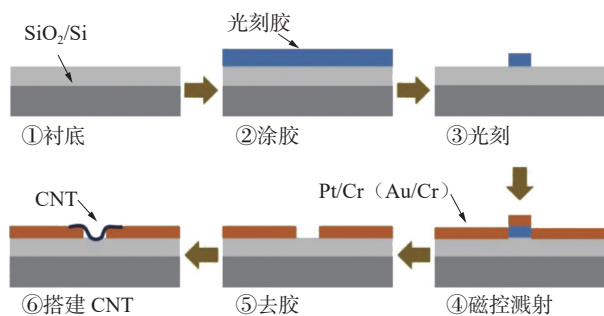


图 1 Lift-off 工艺制备流程示意图

Fig. 1 Diagrams of preparation process of Lift-off technology

使用介电电泳法在金属电极之间搭建 CNT 通道,如图 2 所示。首先配置碳纳米管悬浊液,选用长度为 5~30 μm 、管径为 10~30 nm 的多壁碳纳米管(MWNT, 阿拉丁试剂有限公司),以十二烷基苯磺酸钠(SDBS)作为分散剂,通过超声振荡和高速离心获得分散良好的 CNT 悬浊液。将 CNT 悬浊液滴加在金属电极之间,并施加频率为 8 MHz、峰

峰值为 4 V 的交变电场,时间为 45~60 s,实现 CNT 在金属电极之间的搭建,从而完成器件的制备,两种器件结构如图 3 所示。

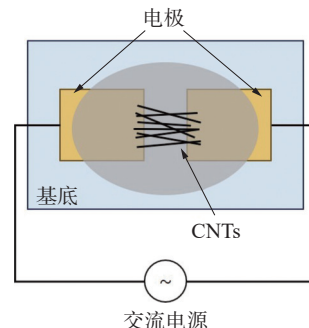


图 2 使用 DEP 法在金属电极之间搭建碳纳米管通道示意图

Fig. 2 Schematic diagram of deposited CNTs between electrodes by DEP

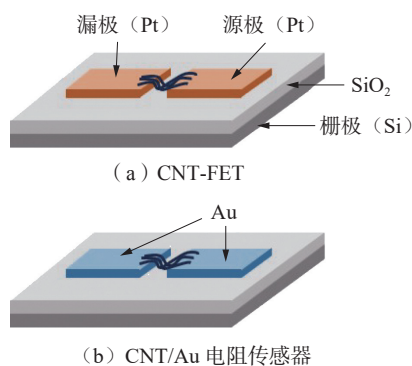


图 3 两种器件的结构示意图

Fig. 3 Diagrams of structure of two devices

1.2 表征与性能测试

CNT 及其气体传感器通过扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 进行表征,这两种表征手段能够观察 CNT 的结构信息以及 CNT 在金属电极之间的分布情况。

CNT-FET 和 CNT/Au 电阻传感器均在最低压力为 10^{-7} Pa 的真空系统中进行测试,利用电阻真空计和电离真空计检测系统内部压力,通过调节真空微调阀控制系统进气量从而改变系统内部压力,测试电源为 Keithley 248(利用负偏压进行测试),图 4 为测试示意图。测试了两种传感器在不同氢气和氮气压力下的传感效应,其具体步骤为:在测试压力下,对传感器施加电压,在电流稳定时间为 1 min、2 min 和 5 min 时记录电流值,通过电流变化 ΔI 来描述器件在不同压力、不同时间的气体传感效应,并绘制 $\Delta I-p$ 图像来表示电流与压力的关系。

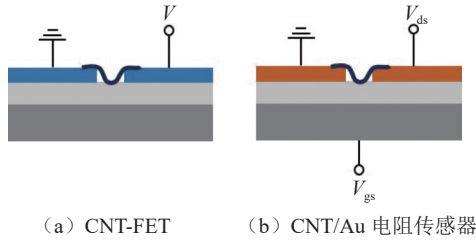


图4 两种器件测试示意图

Fig. 4 Diagrams of test circuits of two devices

2 结果与讨论

2.1 碳纳米管与传感器结构表征

MWNT的管径约为 20 nm, 如图 5(a)所示。

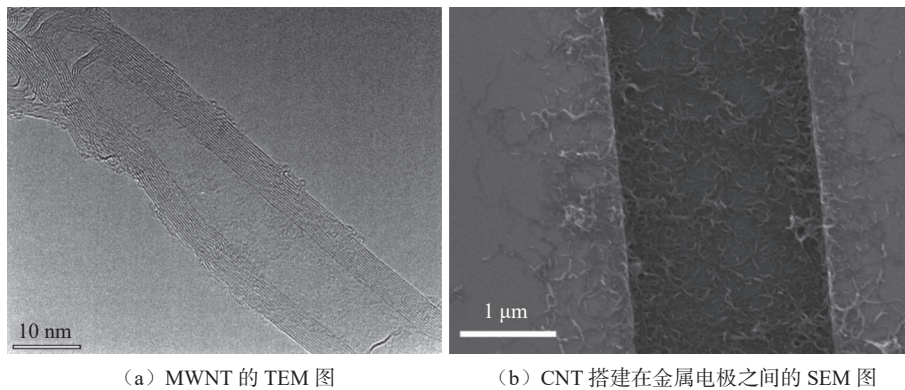


图5 碳纳米管与传感器结构表征示意图

Fig. 5 Diagrams of structural representation of carbon nanotubes and sensors

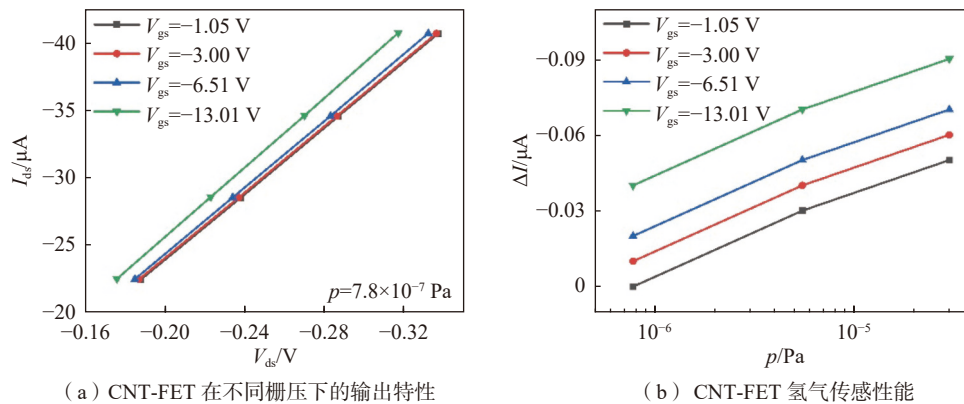


图6 CNT-FET 输出特性与氢气传感性能

Fig. 6 CNT-FET output characteristic and hydrogen sensing performances

CNT-FET 的氮气传感测试如图 7(a)所示, 源极与漏极之间的电流 I_{ds} 随着压力的增大而增大, 展现出较好的氮气传感性能, 且在 1 min、2 min 和 5 min(电流稳定时间)时均呈现出较好的增长趋势。在压力为 $10^{-7} \sim 10^{-4}$ Pa 之间, I_{ds} 增幅约为 $0.09 \mu A$, 其中压力在 $10^{-7} \sim 10^{-5}$ Pa 之间电流增幅约为 $0.07 \mu A$,

两个金属电极的间距约为 $2 \mu m$, 大量 CNT 均匀搭建在金属电极之间, 如图 5(b)所示。

2.2 气体传感性能

CNT-FET 的氢气传感测试表明, 在固定压力下, 通过调节栅极电压 V_{gs} 的大小能够改变源极与漏极之间电流 I_{ds} 的大小, 从而体现 CNT 场效应晶体管的栅极调节作用。图 6(a)为 CNT-FET 在氢气压力为 7.8×10^{-7} Pa 时不同 V_{gs} 对应的输出特性曲线, I_{ds} 随着 V_{gs} 的增大而增大。在不同氢气压力下, I_{ds} 随着压力的增大而增大, I_{ds} 在压力为 $10^{-7} \sim 10^{-5}$ Pa 之间变化约为 $0.05 \mu A$, 表现出一定的氢气传感性能, 如图 6(b)所示。

比氢气传感电流增幅大 $0.02 \mu A$ 左右。而 CNT/Au 电阻传感器对氮气没有明显的传感效应, 在氮气压力增大至 10^{-6} Pa 时, 电流变化约为 $0.01 \sim 0.03 \mu A$, 继续增大氮气压力至 10^{-5} Pa, I_{ds} 恢复至初始水平, 如图 7(b)所示。Au 与 N 原子成键极弱^[16], CNT/Au 电阻传感器对氮气吸附较弱, 因此 Au-CNT 接触

体系对氮气传感效应较弱。而对于 Pt-CNT 接触体系, 氮气在碳纳米管吸附位置附近存在势阱,

降低表面势能对电子的束缚^[17], 从而使 CNT-FET (Pt-CNT 接触) 具有氮气传感效应。

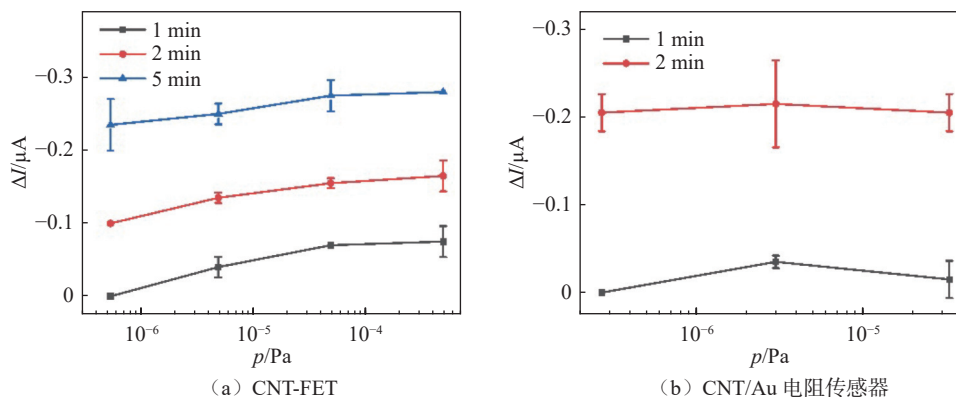


图 7 两种器件的氮气传感性能

Fig. 7 Nitrogen sensing performances of two devices

CNT/Au 电阻传感器对氢气展现出明显的传感效应, 在压力为 10^{-7} ~ 10^{-5} Pa 之间, I_{ds} 随着压力的增大而增大, 在 1 min 和 2 min 均呈现良好的增长趋势, 增长幅度约为 0.14 μ A (比 CNT-FET 氢气传

感电流大 0.09 μ A 左右, 展现出更好的氢传感性能), 如图 8(a) 所示。图 8(b) 为 CNT/Au 电阻传感器在压力为 10^{-7} ~ 10 Pa 之间的氢气传感性能, 该传感器在大范围压力区间内, 电流展现出一定的增长趋势。

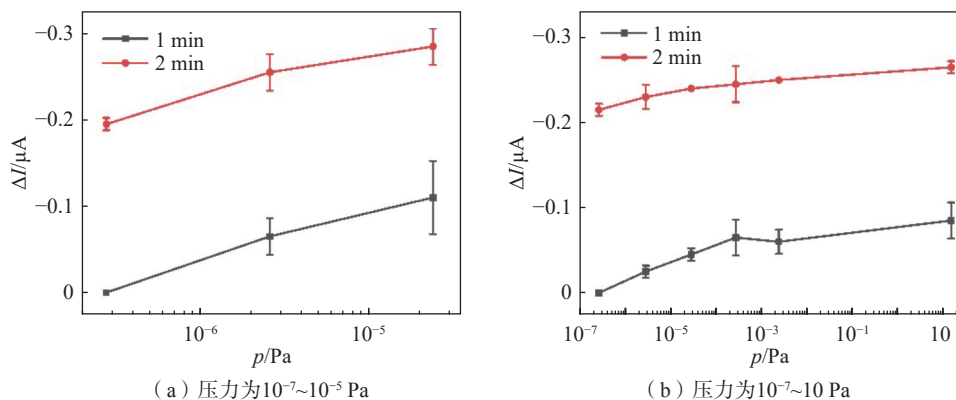


图 8 CNT/Au 电阻传感器氢气传感性能

Fig. 8 Hydrogen sensing performances of CNT/Au resistance sensor

对于氢气环境下的 CNT-FET, 氢气分子在 Pt 表面吸附并解离成氢原子, 氢原子溶解在 Pt 表面形成铂氢化物 (PtH_x), 使 Pt 的功函数降低^[18-19]。对于 Au 而言, 通过第一性原理的计算表明, 弛豫的氢气分子会远离 Au 表面, 不影响 Au 的功函数。

材料能带结构能够反映功函数变化的影响, Au(Pt) 功函数大于 CNT 功函数, 在 Au(Pt) 与 CNT 接触前, CNT 费米能级高于 Au(Pt)。Au(Pt) 与 CNT 接触后, 电子从高能级向低能级跃迁, 即电子从 CNT 移动到 Au(Pt), 此时 CNT 留下空穴, 形成空

穴反型层, 使 CNT 能带向上弯曲, 两种接触材料的内部与表面电子能级发生变化, 直至费米能级达到同一水平^[20]。

对于 CNT-Au 接触而言, Au 具有极高的势垒和不稳定的化学吸附态, 无法与氢气形成稳定的吸附^[21], 所以氢气吸附不影响 Au 的功函数。因此在 CNT-Au 体系中, CNT 吸附氢气后功函数降低, 使得 CNT 费米能级高于 Au, 导致电子从 CNT 移动到 Au, 如图 9(a) 所示, CNT 具有 P 型行为^[22-23], 该过程导致 CNT 空穴浓度增加, 使 CNT/Au 电阻传

感器导电性增强。

而 CNT-FET 在氢气吸附后, Pt 和 CNT 功函数均降低^[9], 根据实验结果, CNT 功函数应该比 Pt 下

降更多, 因此 CNT 费米能级比 Pt 上升更多, 使得电子从 CNT 向 Pt 移动, 如图 9(b) 所示。该过程使 CNT 空穴浓度增加, 使 CNT-FET 导电性增强。

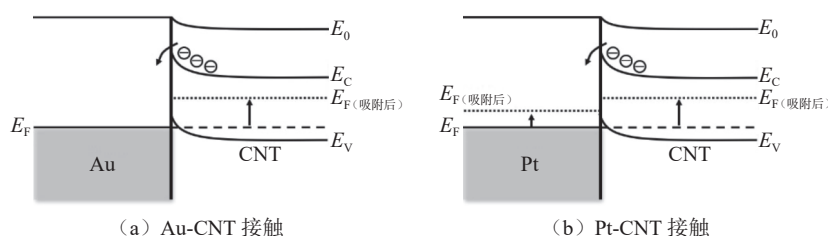


图9 氢气吸附下能带示意图

Fig. 9 Energy band diagrams under hydrogen adsorptions

3 总结

本研究采用 Lift-off 工艺和 DEP 方法制备了 CNT-FET(CNT-Pt) 气体传感器和基于 CNT/Au 肖特基结的电阻式气体传感器, 并测试了两种器件的低压氢气、氮气传感性能。在压力为 $10^{-7} \sim 10^{-5}$ Pa 之间, CNT-FET 传感器和 CNT/Au 电阻传感器的电流均随压力增大而增大, 展现出良好的氢气传感性能, 这主要是因为 CNT 在吸附氢气后降低了功函数, 增强了器件的导电性。对于金属功函数而言, Pt 功函数降低(小于 CNT), 而 Au 对氢气表现出极强的惰性, 最终表现出相同的电子传输路径。本研究对于基于 CNT 的肖特基接触的应用技术, 包括低压气体传感技术的发展具有一定的参考意义。

参考文献:

- [1] HILLS G, LAU C, WRIGHT A, et al. Modern microprocessor built from complementary carbon nanotube transistors[J]. *Nature*, 2019, 572(7771): 595–602.
- [2] PENG L M, ZHANG Z, QIU C. Carbon nanotube digital electronics[J]. *Nature Electronics*, 2019, 2(11): 499–505.
- [3] ATES M, EKER A A, EKER B. Carbon nanotube-based nanocomposites and their applications[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2017, 31(18): 1977–1997.
- [4] XIAO Z, KONG L B, RUAN S, et al. Recent development in nanocarbon materials for gas sensor applications[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 274(20): 235–267.
- [5] JAVEY A, GUO J, WANG Q, et al. Ballistic carbon nanotube field-effect transistors[J]. *Nature*, 2003, 424(6949): 654–657.
- [6] ZHANG M, BROOKS L L, CHARTUPRAYOON N, et al. Palladium/single-walled carbon nanotube back-to-back Schottky contact-based hydrogen sensors and their sensing mechanism[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(1): 319–326.
- [7] IORDACHE S M, IONETE E I, IORDACHE A M, et al. Pd-decorated CNT as sensitive material for applications in hydrogen isotopes sensing-application as gas sensor[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(18): 11015–11024.
- [8] SUEHIRO J, HIDAKA S I, YAMANE S, et al. Fabrication of interfaces between carbon nanotubes and catalytic palladium using dielectrophoresis and its application to hydrogen gas sensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, 127(2): 505–511.
- [9] DONG C K, LUO H, CAI J, et al. Hydrogen sensing characteristics from carbon nanotube field emissions[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(10): 5599–5604.
- [10] ZHAO Y, CAI J, LUO H, et al. Low pressure hydrogen sensing based on carbon nanotube field emission: Mechanism of atomic adsorption induced work function effects[J]. *Carbon*, 2017, 124: 669–674.
- [11] ANDREW C Y, SRIMANI T, LAU C, et al. Foundry integration of carbon nanotube FETs with 320 nm contacted gate pitch using new lift-off-free process[J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2022, 43(3): 486–489.
- [12] KIM J, RIM Y S, CHEN H, et al. Fabrication of high-performance ultrathin In_2O_3 film field-effect transistors and biosensors using chemical Lift-off lithography[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(4): 4572–4582.
- [13] LI W, HENNRICH F, FLAVEL B S, et al. Principles of carbon nanotube dielectrophoresis[J]. *Nano Research*, 2021, 14: 2188–2206.

- [14] DUCHAMP M, LEE K, DWIR B, et al. Controlled positioning of carbon nanotubes by dielectrophoresis: Insights into the solvent and substrate role[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(1): 279–284.
- [15] ABDULHAMEED A, ABDUL HALIN I, MOHTAR M N, et al. The role of medium on the assembly of carbon nanotube by dielectrophoresis[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2020, 41(10): 1576–1587.
- [16] HAMMER B, NORSKOV J K. Why gold is the noblest of all the metals[J]. *Nature*, 1995, 376(6537): 238–240.
- [17] 康颂, 董长昆, 张纯. 基于多壁碳纳米管场发射与吸附原理的压力传感技术研究 [J]. *真空与低温*, 2019, 25(4): 237–242.
- [18] JUNG D, HAN M, LEE G S. Fast-response room temperature hydrogen gas sensors using platinum-coated spin-capable carbon nanotubes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(5): 3050–3057.
- [19] DHALL S, SOOD K, NATHAWAT R. Room temperature hydrogen gas sensors of functionalized carbon nanotubes based hybrid nanostructure: Role of Pt sputtered nanoparticles[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(12): 8392–8398.
- [20] YU H, SCHAEKERS M, BARLA K, et al. Contact resistivities of metal-insulator-semiconductor contacts and metal-semiconductor contacts[J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 108(17): 171602.
- [21] BARRIO L, LIU P, RODRIGUEZ J A, et al. A density functional theory study of the dissociation of H₂ on gold clusters: Importance of fluxionality and ensemble effects[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2006, 125(16): 164715.
- [22] COLLINS P G, BRADLEY K, ISHIGAMI M, et al. Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes[J]. *Science*, 2000, 287(5459): 1801–1804.
- [23] KONG J, FRANKLIN N R, ZHOU C, et al. Nanotube molecular wires as chemical sensors[J]. *Science*, 2000, 287(5453): 622–625.

(责任编辑: 郭 云)