

为 FEI 235 双束系统。它配备了 Raith 量子曝光系统以及 Kleindiek MM1 微机械手。机械手在 X 和 Y 方向上可以达到纳米尺度的移动, 在 Z 方向上的移动精度可以达到亚纳米尺度。所制备样品的纳米线电阻以及接触电阻采用 4 探针方法在 $1\mu\text{A}$ 电流下测定。所使用的 100 纳米金纳米线采用氧化铝模板和电化学沉积方法得到。然后使用 3M NaOH 溶液溶解氧化铝模板得到分散的金纳米线。采用超纯去离子水 ($18\text{M}\Omega$) 清洗几次后使用蒸馏水和酒精重新离散, 并对溶液中线的浓度进行优化, 使得散落在基片上的线浓度在 $50\mu\text{m}^2$ 范围内大约有 20 根左右。

这里所使用的多壁碳纳米管采用电弧放电方法得到。纳米管被清洗和纯化后使用异丙醇进行离散和浓度优化。用于电子束曝光所使用的金电极采用 Shamrock 磁控溅射系统沉积, 然后用紫外曝光形成电极图案。磁控溅射本底真空优于 $1 \times 10^{-7}\text{Torr}$, 金电极的厚度由小角 X 光散射控制。

§7.1.1.1 现场微机械手操作

用于微操纵的机械手被安装在系统腔体的侧壁 (图 7.1), 以使得微探针可以达到腔体中心的高度位置, 同时不影响系统样品基座独立地旋转和倾斜运动。所使用的微探针采用 0.37 mm 直径的钨线经电化学抛光得到。抛光参量为 2 M KOH 溶液, 加 15 伏交流电压 15 分钟然后 5 伏电压 5 分钟。为使得到的探针具有较长的过渡, 以使它在基片上的操作可以采用浅侧角方式, 可以在电化学抛光过程中反复地把探针沁入到溶液中。

等待被拾取和放置的金线被离散到预先在 SiO_2 上刻蚀的栅格上 ($1\mu\text{m}$ 的步长, 400nm 深的沟道)。使用栅格可以使纳米线与基片的接触面积减小, 并能够使探针达到纳米线所在位置以下而方便拾取。纳米线要放置其上的预制备电极 (30 纳米厚的金和 5 纳米厚的钽) 采用深紫外和电子束曝光制成, 电极宽度 1 微米, 间隔 2 微米。拾取和放置纳米线可以有几种不同的方式。一种方法就是直接用探针的针尖去推动纳米线, 依靠静电力把线粘附在针尖上, 类似于拾取透射电镜样品切片。但这种方法的产出量很有限。我们也尝试了在针尖上加偏压 (10 伏) 的方法, 似乎并不能明显的增加黏附力。第二种方法包括使用电子束铂沉积去“沁润”纳米线和针尖的末端。当把纳米线放在电极上之后, 把它与针尖分开有两种方法: (i) 采用离子束把线从针尖上切割下来 (同时应避免对纳米线离子束成像), (ii) 把线使用更多的铂固定在电极上, 然后把针尖

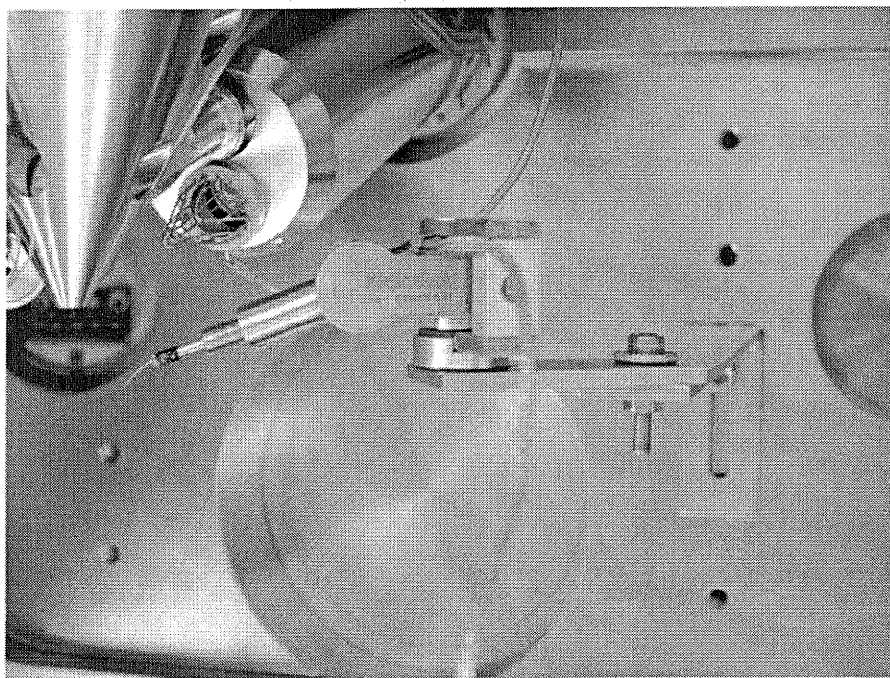


图 7.1: 用于微操纵的机械手被安装在系统腔体的侧壁

退回, 使线与针尖分离。这两种途径中, 后者相对较为成功。因为采用离子束把纳米线与探针分开时, 纳米线会相对于探针稍部相对移动, 降低产出量。直接切割探针的稍部也会带来类似的效应, 使探针稍部发生蜷曲。第三种方法是推动探针直接利用压力沁润拾取纳米线然后利用电子束辅助铂沉积把纳米线固定在电极上。在这三种方法中, 第三种方法最为直接。然而, 由于可能的压力性缺陷, 通常采用较多步骤的铂沁润方式。图 7.2 给出了操纵纳米线过程中的二次电子 (SE) 像。图 7.2(a) 和 7.2(b) 显示出针尖推动纳米线并把它从样品上提起。图 7.2(c) 和 7.2(d) 显示出线的末端被铂固定之后被放置在预制好的电极上。当拾取碳纳米管时, 我们使用了薄刀片而不是刻蚀过的基片 (图 7.2e), 以减少针尖接触基片而损坏的机会。另外, 采用铂把纳米线固定在针尖上的同时, 有时也会不可避免的同时沁润基片。把离散好的纳米管悬浮液滴在刀片的边沿, 液体挥发后, 会有纳米管悬在那里。在这里, 我们也采用一种修正的方法去拾取碳纳米管, 采用电子束扫描接触区域, 利用腔体内的碳氢化合物的分解对纳米管进行碳沁润而不是铂沁润以避免扫描时对扫描区域可能引起的铂污染。

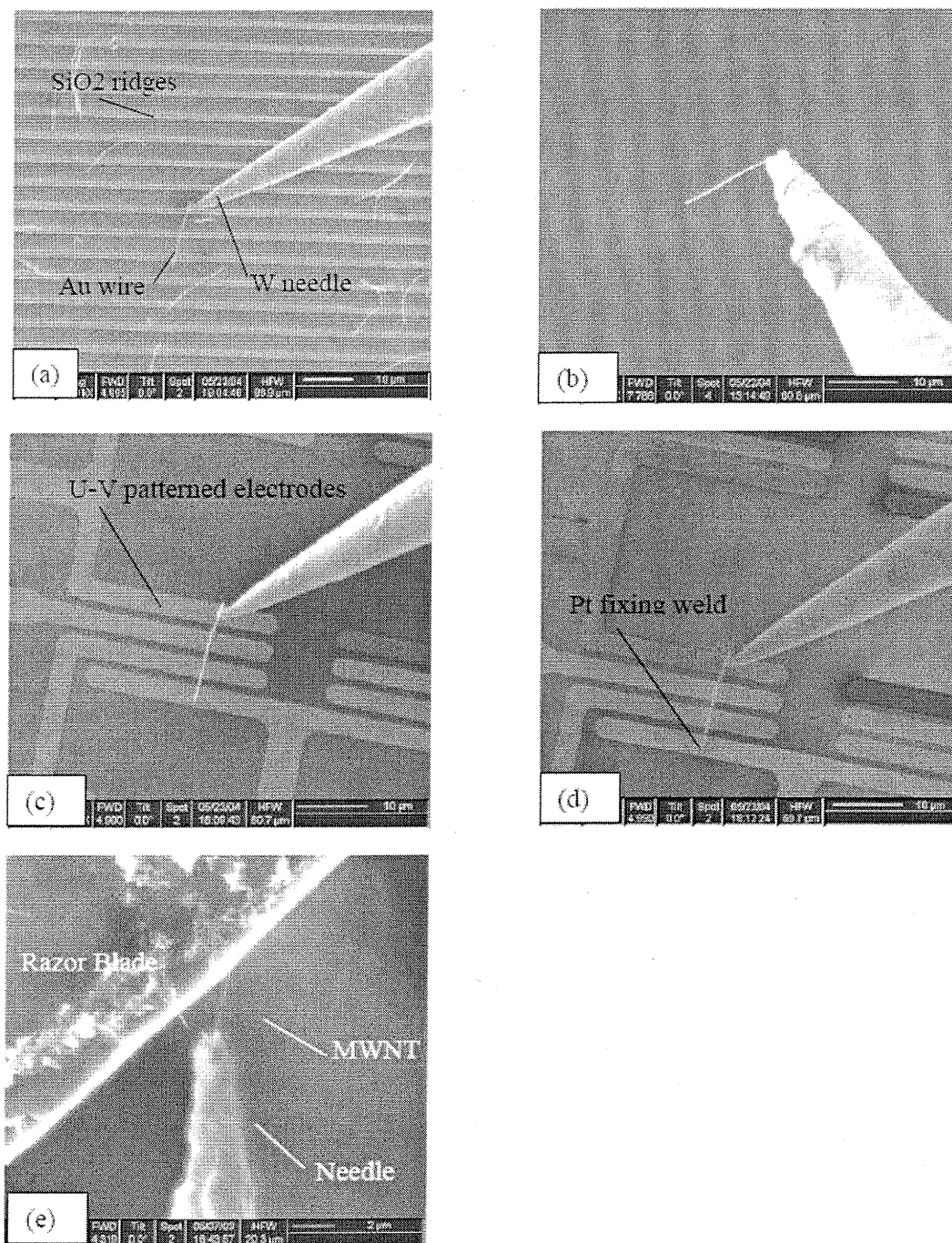


图 7.2: 场微机械手操作; 图 (a) 和 (b) 显示出针尖推动纳米线并把它从样品上提起。图 (c) 和 (d) 显示出线的末端被铂固定之后被放置在预制好的电极上。图 (e) 显示出用机械手从刀片边沿处拾取碳纳米管。

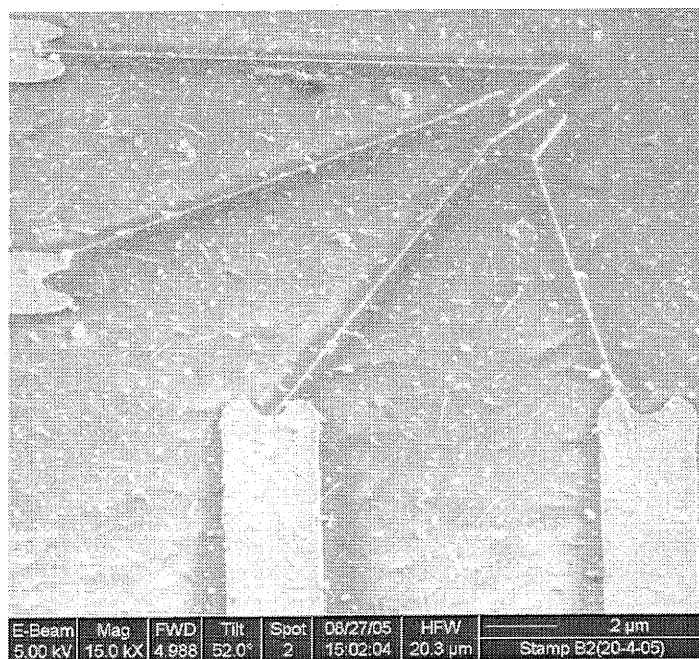


图 7.3: 离子束和电子束沉积铂连接的金纳米线的 SE 图像

§7.1.2 离子束和电子束沉积

离子束和电子束辅助沉积是半导体工业中修正电路常规使用的方法。在这种技术中,一种适当的稳定的合成气体被加入系统中,使用离子束或电子束打断化学键使金属沉积下来,而挥发的气体被抽走。由于离子束会对铂所覆盖的材料产生损伤,外部两个电极采用离子束沉积,而内部两个电极则采用电子束辅助沉积。离子束沉积所使用的参量为 30 KV, 10 pA, 电子束沉积使用的参量为 5 KV, 1 nA。所沉积的铂的厚度为 200 纳米, FIB 截面显示出金纳米线和碳纳米管完好的被所沉积的金属铂掩埋。然后,铂沉积的连接线通过由深紫外曝光预制的电极引出。图 7.3 给出的是铂连接的金纳米线的 SE 图像。

§7.1.3 电子束曝光

在电子束曝光的方法中,为减少电子束曝光的时间,采用了由深紫外曝光预制的连接外电极。纳米线被离散在预制电极中心区域大约 50 平方微米的区域内,然后采用扫描电镜确定纳米线相对于定位标记的准确位置。曝光采用较厚的双层胶方法,首先旋涂大约 400 纳米厚的 MMA 胶,使用参量为 5000 转 1 分钟, 150 度烘烤 30 分钟。然后旋涂大约 80 纳米厚的 PMMA 胶,使用参量

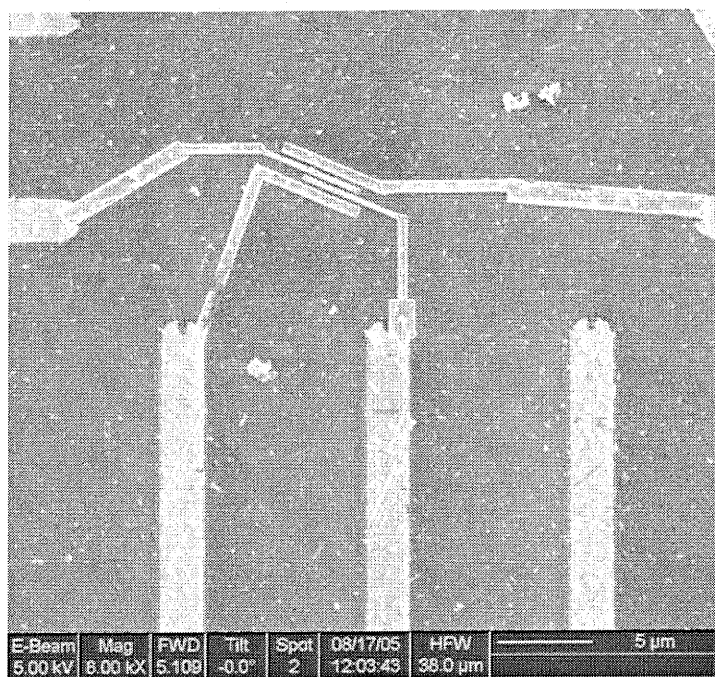


图 7.4: 采用电子束在纳米管上制作的电极, 电极间隔 200 纳米, 宽度 300 纳米。

为 3000 转 1 分钟, 120 度烘烤 5 分钟。采用的曝光剂量为 280 微库伦每平方厘米, 然后使用 MIBK 和 IPA 的 3:1 混合液显影 45 秒, 在 IPA 中定影。Lift-off 工艺采用 45 度丙酮加弱离心, 必要时可以轻微超声。此后的金属沉积, 如 30 纳米金, 对于金线, 可以在沉积之前对样品进行氧离子轰击以除去可能的残留污染物 (10 s, 50W)。而对于碳纳米管则略去此步骤, 以减少可能的损伤。图 7.4 给出了一系列采用电子束在纳米管上制作的电极, 电极间隔 200 纳米, 宽度 300 纳米。

§7.1.4 直接离散

把纳米线直接离散在预制的叉指状电极上来增加贯穿 4 电极纳米线的数量。采用紫外曝光预制的 Ta 5nm/Au 30nm 电极宽度为 2 微米宽, 间隔 2 微米。100 微升优化的纳米线溶液滴落在众多叉指状的电极上。溶液挥发后, 采用扫描电镜检查、确定连接比较合适的纳米线。图 7.5 给出了叉指间隔的电极和贯穿 4 个电极的纳米线的 SEM 图像。

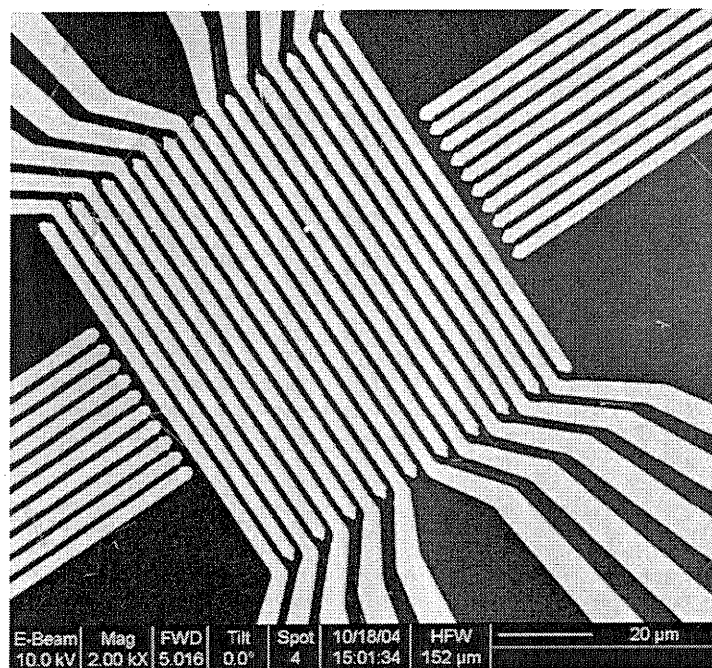


图 7.5: 纳米线投落使用的预制的叉指状电极; 电极宽度为 2 微米宽, 间隔 2 微米。

§7.1.5 比较与讨论

电子束曝光是目前文献中使用最多的一种技巧。它的优点是众所周知的。但是, 中间过程需要较多地繁琐步骤会引起一些技术上的问题, 如定位偏差、曝光不足或过量、Lift-off 失败等问题同样会使产出量下降。在一般情况下, 问题会发生在 Lift-off 步骤。金属膜的沉积一般采用磁控溅射, 由于质地比较疏松, 蒸发似乎不太适合, 而且纳米线很容易成为掩模。在采用磁控溅射成膜的过程中, 较粗的金线也存在很强的掩模作用使溅射在纳米线上的金不能很好地与电极桥接。这个问题可以通过溅射更厚的金膜来解决, 如增加到 250 纳米。但这样会给下一步的 Lift-off 工艺带来很大的困难。图 7.6 给出的是 100 纳米的 Si 线被掩埋的、由 FIB 切割抛面的 SE 图像。这里使用 Si 线以增加材料间的对比度。

在纳米线的浓度得以优化之后, 使用离子束和电子束辅助沉积的方法, 可以得到 90% 以上的样品适合于输运测量。然而, 该方法的局限在于所沉积的接触电极之间的最小间隔。金属的沉积发生在导入的混合气体化合键在二次电子作用下的断裂, 但是由背散射电子 (BSE) 导致的再入射电子 (SEII) 也会起到

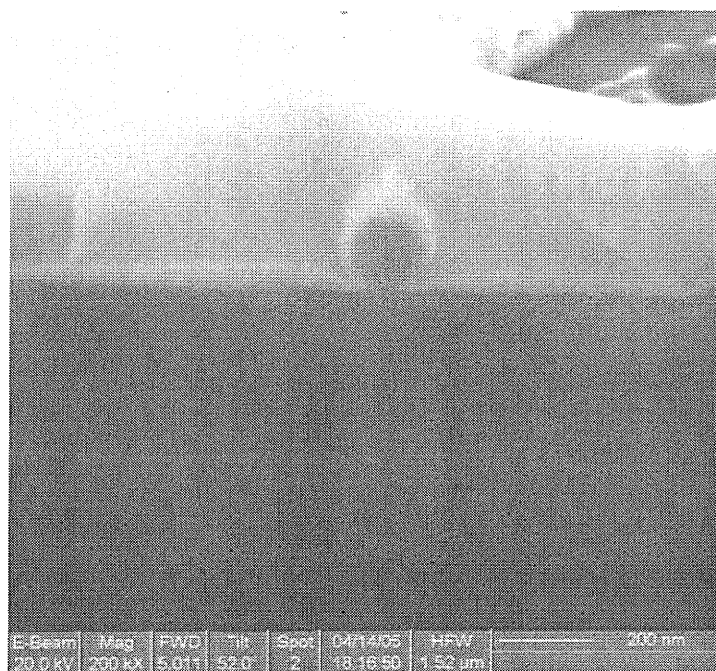


图 7.6: 100 纳米的 Si 线被掩埋的、由 FIB 切割抛面的 SE 图像。溅射较厚的金膜来解决良好接触问题。

同样的作用。由于 BSE 可以逃逸到入射粒子束位置以外几个微米远的距离，这样就会在所沉积的电极附近产生一个围绕它的金属阴影 (halo)。在这种情况下，如果电极之间的距离过近，这些阴影区就会相互连接，形成短路。对于电子束所沉积的 400 纳米见方的电极 (1 nA, 10 kV)，原子力显微镜分析表明，离电极 1 微米远处，所沉积的金属铂的厚度为 40 纳米。然而，对于离子束 (30 pA, 30 keV) 所沉积的 400 纳米厚、间隔为 400 纳米的铂线条，所测量的电极间漏电流在施加 5 伏的电压下为 10^{-10} A。因而，由于这种阴影的限制，该途径仅适合于连接长度大于 2-3 微米的纳米线。相比较而言，电子束曝光通常适合于制备 100 纳米宽，间隔为 100 纳米的线条，可以用来连接长度短于 1 微米的纳米线。

采用微操纵方法制备的样品，四探针测量表明的成功率仅为大约 15%。所放置的纳米线并不能总是与下面的 4 个电极形成良好的接触 (determined by viewing the wires at 45° and by transport measurements)。对断开状态的电极施加大的电压 (10 V) 也不能使悬在上面的纳米线被吸附而进一步形成良好接触。这个问题一般源于被放置的纳米线被铂沁润时与基底形成了一定的角度。

Method	E-beam lithography	<i>In-situ</i> Micromanipulation	Ion beam deposition	Dispersion
Au wires (Ω)	≤ 100	500	10^3	≤ 100
MWCNT (Ω)	10^3 - 10^6	10^3 - 10^6	10^3	10^3 - 10^4

图 7.7: 用不同方法连接到金线和碳纳米管的室温接触电阻。

然而, 相对于其它方法, 微操纵技术的优势在于能够制备较为复杂的纳米线结构。例如, 使线与线交叠成一定的角度 [252] 或放置在 MEMS [253] 结构之上。另外, 这种技术还可以被用来把纳米线放置在由于兼容性或化学问题而不能旋涂光刻胶的材料上, 例如分子接触。再者, 相对于电子束曝光所面临的 Lift-off 问题, 它适合于操纵任意直径的纳米线, 如 ($> 500 \text{ nm}$)。

在对于这几种方法的评估中, 我们采用了金电极去连接纳米管以及金线。然而, 这些工作的最初动机是实现纳米线的磁性金属连接, 如钴, 已用于自旋运输的测量。在这三种途径中, 使用电子束结合深紫外曝光的方法可以实现不同的金属沉积和接触界面的优化。例如, 使用 Ti [254], Au [255] 和 $\text{Pd}_{1-x}\text{Ni}_x$ [252] 连接到碳纳米管。而对于电子束和粒子束辅助沉积, 在目前的商业双平台系统中, 通常能得到的是钽和钨, 限制了对接触的进一步修饰。目前, 有许多研究小组发展了其它的气体以适合于沉积磁性金属, 例如 cobalt carbonyls。但商业上目前还不可得 [256, 257]。

在这四种技术中, 电子束和离子束辅助沉积要求较少的步骤, 一般只需要大约 30 分钟的时间去连接一根碳纳米管或金线。然而, 如果同时采用它们去沉积可以连接到外电路的电极块 ($100 \mu\text{m}^2$ 大小, 200 nm 厚), 所需要的沉积时间就会增加到大约 4 小时。采用 UV 光刻和紫外曝光通常需要总共 2 天的时间, 包括 SEM 定位、曝光图形修正、涂、烘胶、溅射等过程。采用机械手去拾取和放置一条纳米线大约需要 45 分钟的时间。同时必须小心以防针尖进入基片造成的损伤, 甚至于伤害到机械手和镜头。而在投掷散落途径中, 主要消耗的时间在于对样品的 SEM 检查和定位。

采用不同方法连接到金线和碳纳米管的室温接触电阻列于图 7.7。对于金线, 采用电子束曝光和投掷散落方法得到的接触电阻都小于 100 欧姆。微操纵的金线电阻达到 500 欧姆。大的接触电阻可能源于在操作过程中 SEM 成像在基片和纳米线之间导致的碳沉积。采用离子束辅助的铂沉积得到的接触电阻为

10^4 欧姆。这种相对高的电阻值部分的来源于在沉积的铂中混入了大量的无定形碳, 能谱分析 (energy dispersion analysis) 显示含量可以达到 50%。纳米晶结构和 TEM 分析也显示出在金和所沉积的铂之间存在 2-3 纳米的碳层 [258]。采用电子束曝光连接到多壁碳纳米管 (MWCNT) 的金电极显示出 $10^3 - 10^6$ 欧姆的接触电阻, 类似于其它文献的报道 [85, 259-263], 而不同于 Bachtold 等的工作 [248]。把样品暴露在 SEM 下适当时间, 也未发现明显的电阻变化。离子束辅助沉积铂电极得到的接触电阻为 10^3 欧姆, 类似于 Zhao [264] 以及 Bandaru 等 [245] 的工作, 但相对于 Wei 采用离子束辅助的钨电机沉积 [247] 的工作, 电阻大了 2 个数量级。在微操纵方法中得到的连接, 其接触电阻基本和电子束曝光一致。而投掷散落方法把碳纳米管丢落在金电极上得到的样品, 接触电阻范围为 $10^3 - 10^4 \Omega$, 比 Bachtold 等 [248] 所报道的小二个数量级。

总之, 从以上试验中, 这几种方法各有优缺点。投掷和粒子束辅助沉积的方法可以通过较少的中间过程快速得到可以测量的样品。电子束曝光可以使我们灵活的更换电极材料以及连结较为短小的样品 ($< 1 \mu m$ in length)。现场微操纵方法可以得到复杂的纳米线结构和需要的定位。

§7.2 碳纳米管的电特性及负微分电阻

碳纳米管自 1991 年 (Carbon Nanotube, or CNT) 被发现以来 [231], 在物理学基础研究和实际应用中都显示出很广阔的前景。由于 C-C 键短而强, 结构稳定, 没有缺陷的单层碳纳米管具有 57 Pa 的杨氏模量, 而重量只有钢材的六分之一, 是目前已知质量比强度最高的材料。碳纳米管的轴向导热率可以和金刚石相媲美, 而金刚石是导热率最高的材料。碳管的尖端具有非常好的场发射性能, 理论表明, 碳管的场发射性能完全符合制作平面显示器对发射材料的需要, 用导电膜上生长的取向纳米碳管数组做成高亮度、超薄平面图像显示器可能只是时间的问题。利用碳管的中空结构来储存氢 (H_2) 分子, 有可能成为将来清洁的氢燃料电池能源的主要部分 [265, 266]。

碳纳米管的电学性质尤为引人注目。根据直径和螺旋度的不同, 单层碳管的输运特性可以分成金属性和半导体性两类。理论计算表明, 单层金属性碳管中存在有两个导电通道 (Conductive Channel), 每一个对电导的贡献为一个量子电导 $G_0 = 2e^2/h$, 而与直径无关。纳米碳管的高的直径 / 长度比 (high aspect ratio)

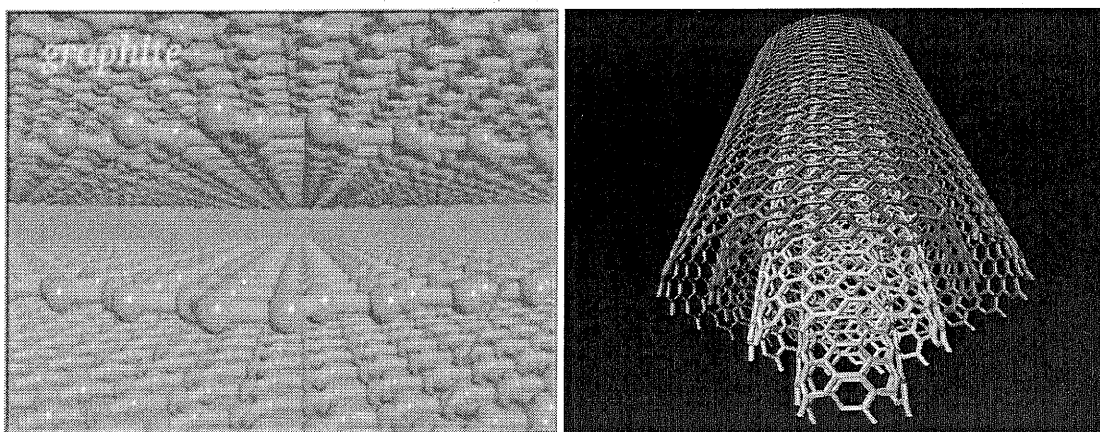


图 7.8: 碳纳米管可以视为单碳层按不同方向卷起的连接。(From web.)

使得它成为低维材料研究的理想对象。碳纳米管的直径在纳米尺度, 单层碳纳米管通常直径为 1-2 纳米, 多层纳米管约几十个纳米。这尺度下的纳米碳管能够显示出比较强的量子尺寸限制效应, 如库仑阻塞 (Coulomb Blockade) [267,268], 弹道输运 (Ballistic Transport) [269] 等等。碳管中的一维电子系统由于电子与电子之间存在着极强的相互关联, 而表现为非费米液体 (non-Fermi liquid) 的性质, 称为 Luttinger 液体 [270]。通过对纳米碳管这样的低维 Luttinger Liquid 系统的电子输运性质的实验研究, 能够为制造纳米尺度的电子学器件打下一坚实的基础, 从而使已经达到极限的大规模集成电路的尺度和速度得到改进, 给接近尺寸极限的传统半导体工业带来了希望 [271,272]。利用化学掺杂对碳纳米管电学性质的影响, 可以用碳纳米管制成超微型的化学传感器 [273]。近年来, 在低温下的单壁和多壁纳米碳管中发现了超电流 [274] 和超导临近效应 [275]。引起了人们对碳纳米管中强关联电子液体理论的进一步讨论。

许多研究结果表明, 碳纳米管的电子输运性质可以用 Luttinger Liquid 理论来描述, 同时, 需要更多的实验来揭示碳纳米管的电学性质, 尤其是在低温下和外加磁场等条件下研究碳纳米管电子输运性质及其本征状态的区别, 并进一步验证该理论。图 7.9 给出了一个 EBL 方法四电极连接的碳纳米管及其温度-电阻曲线。它显示出金属特性的多壁碳纳米管在低温下发生一定的相变, 电阻在一定温度下剧增, 显示出半导体特性。这样, 它与金属的接触界面处会形成肖特基势垒而进一步影响到电输运特性。

在纳米管器件中, 通过势垒的隧穿会成为输运的主要成份 [276,277]。而这种

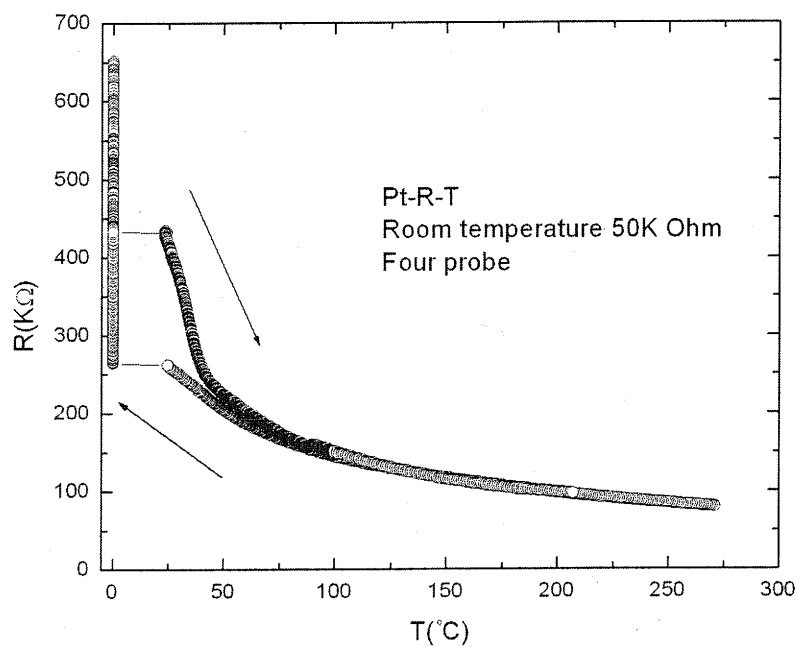
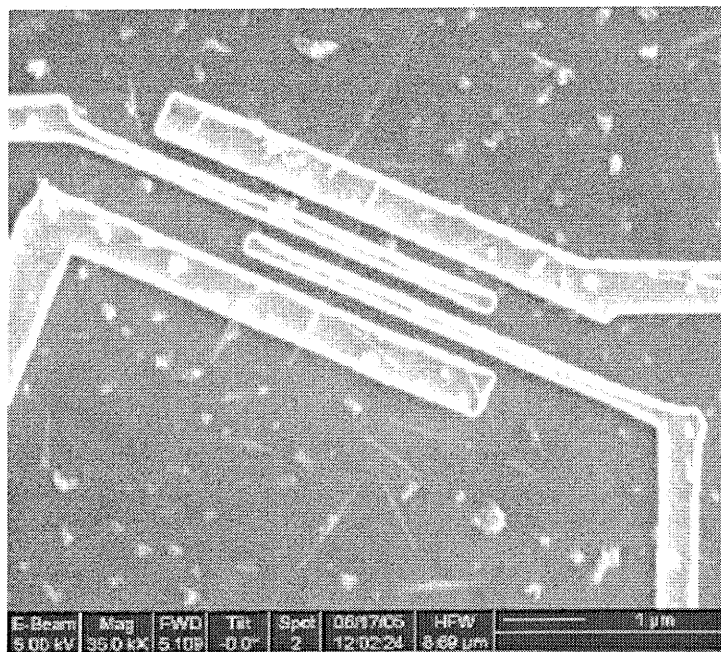


图 7.9: EBL 方法四电极连接的碳纳米管及其温度 - 电阻曲线。

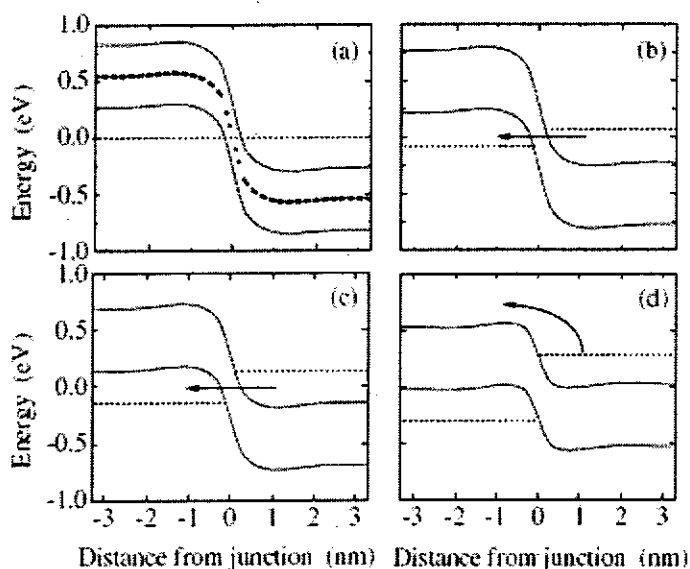


图 7.10: 碳纳米管的静电势能随偏压的变化。From Francois Léonard and J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. **85**, 4767 (2000).

隧穿电流会导致负微分电阻 (NDR), 因而具有广泛的器件应用前景 [278, 279]。Leonard 考虑了两种非常不同的器件 - 一种简单的 p-n 结 (an Esaki diode) 以及金属连接的碳纳米管 [280]。而后者主要依赖于它纳米制度上的横向尺寸。

在两种情况下, 纳米管的直接带隙以及长的隧穿尺度导致高的峰值电流。而强的碳键以及小的器件尺寸减少了对过量谷电流存在贡献的带隙中缺陷能级存在的可能性。这样, 所预测的谷 - 峰电流比率将会以数量级的差别超过现存的器件。

简单起见, 考虑具有半导体特性的单壁碳纳米管, 由 Landauer-Büttiker 公式 [281]

$$I = \frac{4e}{h} \int P(E) [F(E - eV/2) - F(E + eV/2)] dE \quad (7.1)$$

这里, $P(E)$ 为能量 E 的电子通过散射区的透射概率, V 是所施加的电压, $F(E)$ 为费米函数。计算中只保留了第一个价带和导带。

图 7.10(a) 给出的是结在真空中, 零偏压下的静电势能。势的变动幅度大而且较为陡峭。图 7.11 显示出器件在室温下的 I-V 曲线。在 0.25 到 0.6 V 的偏压范围内, 电流随着电压的增加而下降而表现出负的微分磁电阻。峰 - 谷电流的比率相当高, 可以达到 10^4 。大的峰值电流主要在于碳纳米管具有直接带隙。

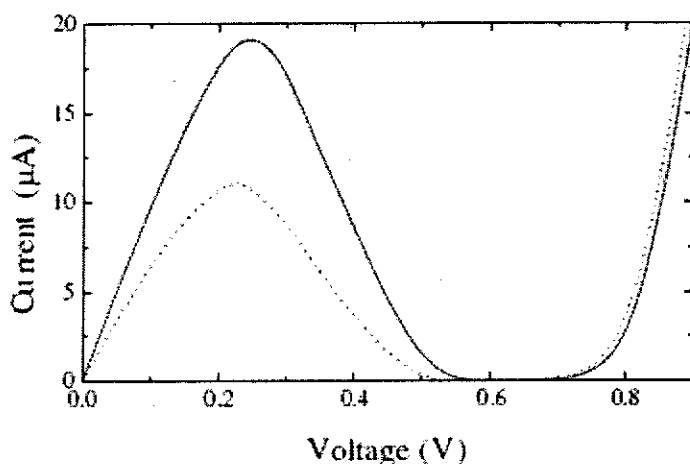


图 7.11: 碳纳米管在真空中的计算 I-V 曲线. From Francois Léonard and J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. 85, 4767 (2000).

而且, 价带和导带具有相同的旋转对称性, 从而允许有效的直接隧穿。即隧穿过程不要求缺陷、声子及其它的散射机制。

在 0.6 eV 以上, 越过势垒的电流源于热电子发射而在室温下导致极低的谷电流。对于嵌在介电介质中的器件, 所计算的 I-V 曲线具有类似的特性, 峰谷电流比仍然达到 10^4 。

一般认为, 类似于平面结中负微分电阻 [282]。在小偏压下, 如图 7.10(b), 电子以高的隧穿概率 (0.5) 从充满的导带隧穿到空的价带而得到净电流。电流随偏压的增加而增加直到费米能级与势垒另一边的带边拉平, 如图 7.10(c)。(This condition for the maximum current is different from that in bulk devices, because the NT density of states peaks at the band edge [282].) 偏压的进一步增加将会使价带与导带交叠的能量区域减小, 而使电流随电压的增加减小导致负微分电阻。这个负微分电阻区域将会持续到价带边与势垒另一边的导带边拉平, 如图 7.10(d)。此时, 通过器件的电流达到极小。对于更高的偏压, 输运电流机制将会主要来源于电子的热激发而越过势垒, 通过器件的电流将随电压而指数增加。

§7.3 钴电极连接纳米线的自旋输运测量

近年来, 控制电子输运的自旋自由度, 即自旋电子学, 引起了广泛的关注。它对于将来的商业电子应用以及固体材料中电子自旋的基本物理特性研究都展

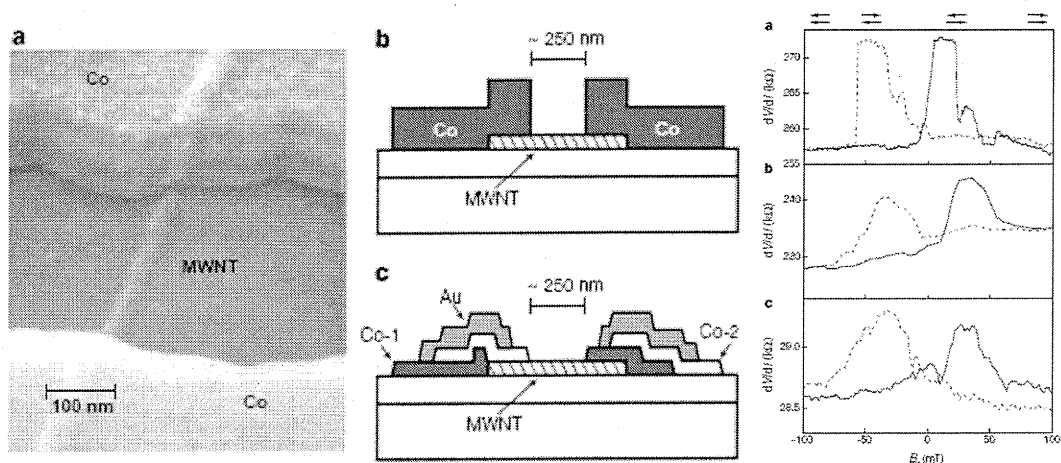


图 7.12: Tsukagoshi 等首次在低温下观察到的通过钴连接多壁碳纳米管的自旋输运。

Nature (London) 401, 572-574 (1999)

示出了广泛的前景。纳米尺度以及低维系统中的自旋极化输运引起了人们的特别兴趣。通过碳纳米管（图 7.8）的自旋极化电子输运作为未来小尺度自旋电子学器件（图 1.10）的基础尤其引起了人们的关注。电子在碳纳米管中行进长达 10 微米的长度而仍然可以保持原有的磁矩和自旋信息 [283, 284]，这使得利用它得到大的自旋调制磁电阻成为可能 [85]。

我们在此对多壁碳纳米管 (MWNT) 中的自旋极化输运进行研究。MWNT 具有许多独特而新颖的特性 [259]。由于电子在其中的输运是一维、弹道式，而且不存在自旋 - 轨道相互作用，它可以作为电子自旋输运的完美介质。近年来，MWNT [85, 259-263] 以及单壁碳纳米管 (SWNT) [285, 286] 得到了广泛的研究。多种多样的、各种幅度的正、负磁电阻都被观察到。

Tsukagoshi 等在钴电极所连接的多壁碳纳米管中发现了依赖于外界磁场的电阻变化 [85]，给出了碳纳米管中自旋极化输运的证据。它的高磁场下，两磁性电极的磁化方向处于平行态时呈现低电阻状态 (R_P)。在零附近的低场下，两磁性电极处于反平行态时 (R_A)，表现出高电阻状态，而在零场附近 $B = 0$ 处出现一个峰值（图 7.12）。类似的结果已经在单壁碳纳米管 [286] 以及多壁碳纳米管 [261] 中得到证实。近来也发现，在一些铁磁性电极连接的多壁碳纳米管中，平行态时的电阻 R_P 高于反平行态时的电阻 R_A ，导致电阻谷而不是峰的出现 [261]。Chakraborty 等认为这种符号的改变可能源于在接触电极 / 纳米管的界面处存在的非磁性层（图 7.13），它们控制着所注入电流的自旋极化 [263]。

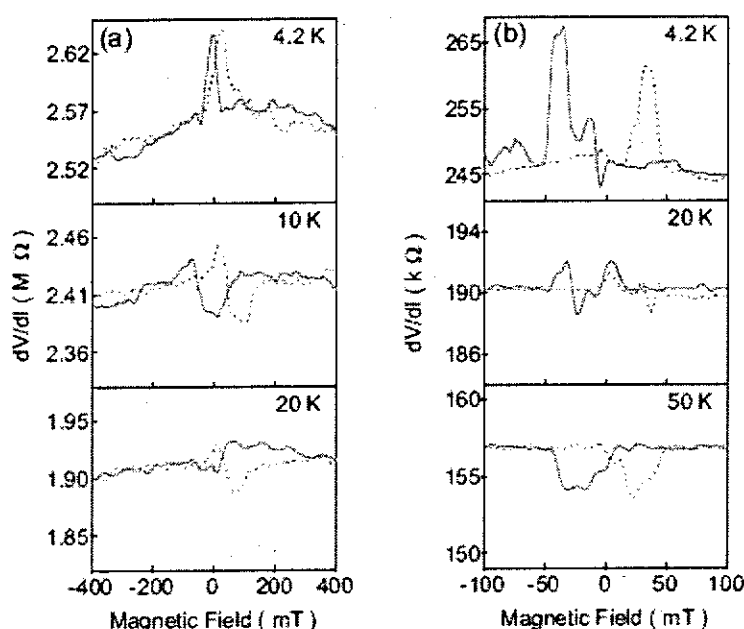


图 7.13: Chakraborty 观察到通过钴连接多壁碳纳米管的自旋输运导致的磁电阻信号随温度变化发生符号改变. Appl. Phys. Lett, **83**, 1008 (2003)

我们在这里报道了在铁磁性连接的多壁碳纳米管中发现的有趣的依赖于磁场方向的磁电阻行为。它可能有助于解释纳米管的自旋注入特性。我们观察到，磁电阻的符号可以随外加磁场方向的不同而改变。

§7.3.1 样品制备

采用化学蒸汽相沉积 (CVD) 方法合成的多壁碳纳米管被放入二氯乙烷中进行超声分离，然后被分散到硅 / 二氧化硅基底上。为确信被分散的碳纳米管不黏附任何磁性催化剂，我们首先在 2-300K 广泛的温度范围下对采用聚焦粒子束 (FIB) 方法直接用铂电极连接的纳米管进行了输运性质测量。所测量的样品电阻从几万欧姆到几十万欧姆不等，都没有发现明显的磁电阻现象。对于要采用钴电极连接的样品，我们首先用扫描电镜 (SEM) 确定纳米管相对于基底上某一特定标记的相对位置（采用低放大倍数，以减小对纳米管可能造成的损害）。我们所用的纳米管直径典型值为 10-40 纳米，长度一般在 2 微米左右。然后，我们采用电子束曝光所需要的电极图案，显影和定影后放入磁控溅射仪沉积 100 纳米左右的钴，再沉积 5 纳米左右的钽进行保护以避免样品取出后在空气中快速氧化，溅射本底真空优于 10^{-7} 托。样品取出后，采用 lift-off 工艺去掉

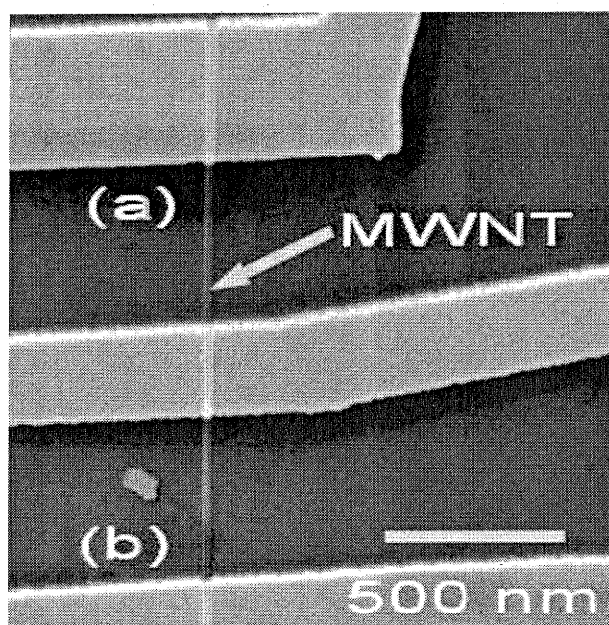


图 7.14: 钴连接纳米管的扫描电镜图像。纳米管长度大约为 $2\ \mu\text{m}$ ，上面制备了三个不同宽度的电极形成两个隧道结，分别标记为 (a) 和 (b)。

不需要的金属，得到通过钴电极连接到外部预先制备好的钼 / 金电极的碳纳米管。图 7.14 给出了一个我们所制备样品的扫描电镜图像。我们在上面制备了三个电极，可以对所形成的两个结进行测量。我们制备和表征了大约共 30 个类似的具有 3 个或四个电极的样品。依赖于它们的接触特性 [287]，它们的两端电阻大致范围在 25 千欧和几个兆欧之间。温度降低到 4.2 K 时，它们的阻抗会增加 2 到 3 个量级，与 Bachtold 等工作一致 [288]。

§7.3.2 结果与讨论

我们使用了物性测量系统 (PPMS) 对样品进行了测量，测量温度范围从 3K 到室温，内部磁场由超导磁体产生。磁场施加在样品平面内，电阻定义为线性区的 $R = V/I$ 。所测的两端电阻大致范围在 25 千欧和几个兆欧之间，主要来源于电极终端与纳米管的界面。磁性电极引入的串联电阻相对可以忽略。并且在制备的大部分样品中，纳米管表现出金属行为，即所测的 $V-I$ 曲线存在对称性。图 7.15 给出了结 b 的典型 $I-V$ (相对于结 a 具有较小的电阻)。它在室温下为线性，而低温下表现出隧穿特性。具有较高电阻的结 a 只表现出隧穿特性。该样品的两个结是在同样的条件下形成的，但他们的零场电阻却几乎差两倍。

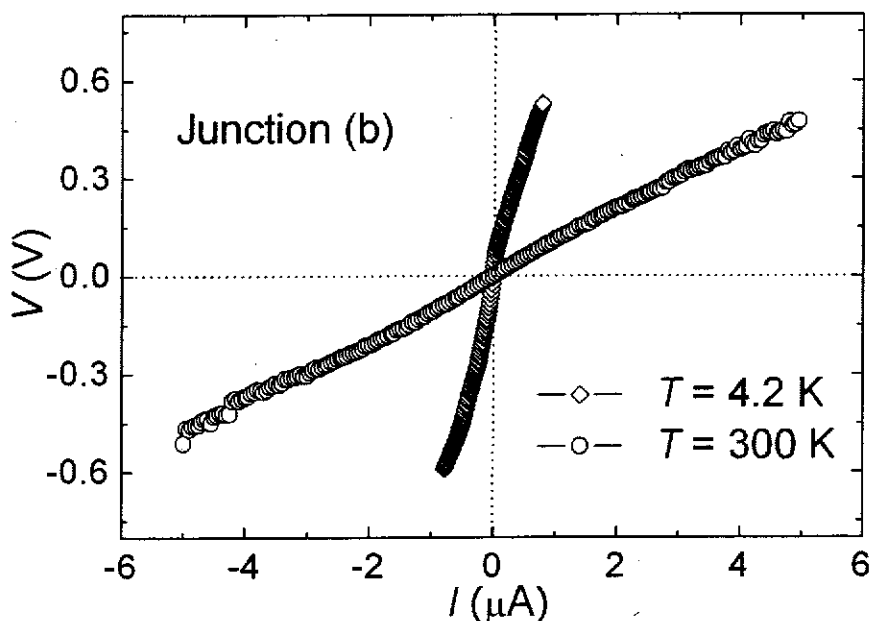


图 7.15: 结 (b) 的 I-V 响应曲线。室温下表现出线性, 低温下 (4.2 K) 表现出隧穿特性。

这也是纳米管样品的典型特征, 它表明电极与纳米管的接触处形成了不同特性的势垒, 而这种局域势垒的微小变动决定了样品的全部的接触电阻 [163, 287]。

多层纳米碳管低温下的 I-V 曲线显示出非线性, 验证了 CVD 法生长的碳管中的电导以散射为主要机制的理论。纳米碳管的电导随温度降低而下降, 呈半导体性。即使在 1V 以下的偏压下也是如此。这种非线性的输运现象, 在用 STM 针尖做电极的两电极法测量中同样也有发现。按照传统的传导电子理论, 金属材料中的电阻是由于电子与晶格发生相互作用产生的, 也就是来源于电-声散射。按照费米统计的结果, 电导与材料中电子态密度的大小有关系。尽管纳米碳管中由于电子强烈的统计关联, 必须用 Luttinger Liquid 理论来进行描述和研究, 但是多层金属性碳管中这种显著的非线性的 I-V 曲线, 一定程度上也是碳管中的电子态密度的一种反映。在 0 偏压附近的高电阻率表明在传导电子能量升高时电子的态密度可能会变小。

首先, 我们施加平行于纳米管的面内磁场。磁阻测量采用两端法。温度范围从 3 到 175 K, 场变化率 50 mT min^{-1} 。图 7.16 给出了对于两个结所测量的结果。它们分别对应于 3, 4.2, 10 K 的温度。在较高电阻的结中, 我们观察到了

最高 25% 的磁电阻。低电阻的结中, 最高观察到了 9% 的磁电阻变化。随温度增加, 磁电阻峰值减小, 在 25 K 时迅速消失, 在这个温度以上观察不到明显的磁电阻。所观察到的磁电阻现象明显不是来源于 Aharonov-Bohm 振荡 [288]。因此, 它应该来源于随磁场变化而导致的铁磁电极内的磁畴变化。电阻峰的位置随温度不同也发生了变化, 可能源于接触处界面特性随温度的变化或者部分地来自于较高的扫描速率引起的磁场漂离。

然后, 我们重新连接样品, 改变它相对于磁场的方向, 使面内磁场施加在垂直于纳米管的方向, (这种配置使漂离场的影响最小化)。样品重新连接后, 样品的结电阻稍微增大。由于重新连接的只是金电极到外部电路的连接, 它将不会影响到钴电极以及它所连接的纳米管的特性。与其它工作 [85, 259-263, 285-287] 不同, 我们在低温下观察到了高电阻结 (a) 磁滞电阻的谷状结构 (见图 7.17)。但在较低电阻的结 (b) 中并没有观察到明显的磁电阻现象, 原因尚不清楚。谷状结构的变化规律与磁场平行于纳米管时的峰状结构类似, 仍然很锐利、陡峭。Krompiewski 等从金属性多壁碳纳米管内壳层与连接电极的相互作用角度解释了相关的负磁阻 [289]。在自旋注入的图像中, 电阻谷的出现表示平行态时的电子透射低于反平行态时的电子透射 [261]。近来的工作也表明适当的接触界面条件可以导致这种违反直觉的状况出现 [263, 277]。

碳纳米管与终端电极的接触会建立在一个很小的区域。这个区域的尺度与纳米管的直径相当。而磁畴尺寸 (一般在微米量级) 远大于铁磁电极与纳米管的接触区。因此, 纳米管一般而言被认为探测的是单个的磁畴。而外磁场的扫描则会引起接触区域不同磁状态的陡峭转变。采用最简单的图像, 接触区处的磁畴会在平行与反平行状态达到饱和, 从而, 导致不同的电阻。也就是所期望的来自于自旋阀的磁阻效应。这种效应也就是 Jullière 模型 [32] 所描述的在由隧穿势垒所隔离的两个铁磁层结构中所预言的磁电阻效应。然而, 在纳米管器件中, 纳米管将在两个铁磁电极间形成导电通道, Jullière 模型将不能再直接适用于该系统。在当前与磁场相关的测量中, 多壁碳纳米管没有本征的磁电阻, 而磁性电极自身的磁电阻也不能解释所观测到的大幅度的滞回线行为。回线的峰与谷结构倾向于发生在磁场过零时, 但是并不绝对发生在铁磁金属电极的矫顽力范围内。不尽人意的是, 我们的样品在制备两周以后才得以测量, 不可避免的钴氧化物会对耦合到纳米管的磁畴的翻转产生相当的影响。通常, 电导的改变相当陡峭, 表明它只涉及到耦合到碳纳米管的一个或几个磁畴。磁电阻回

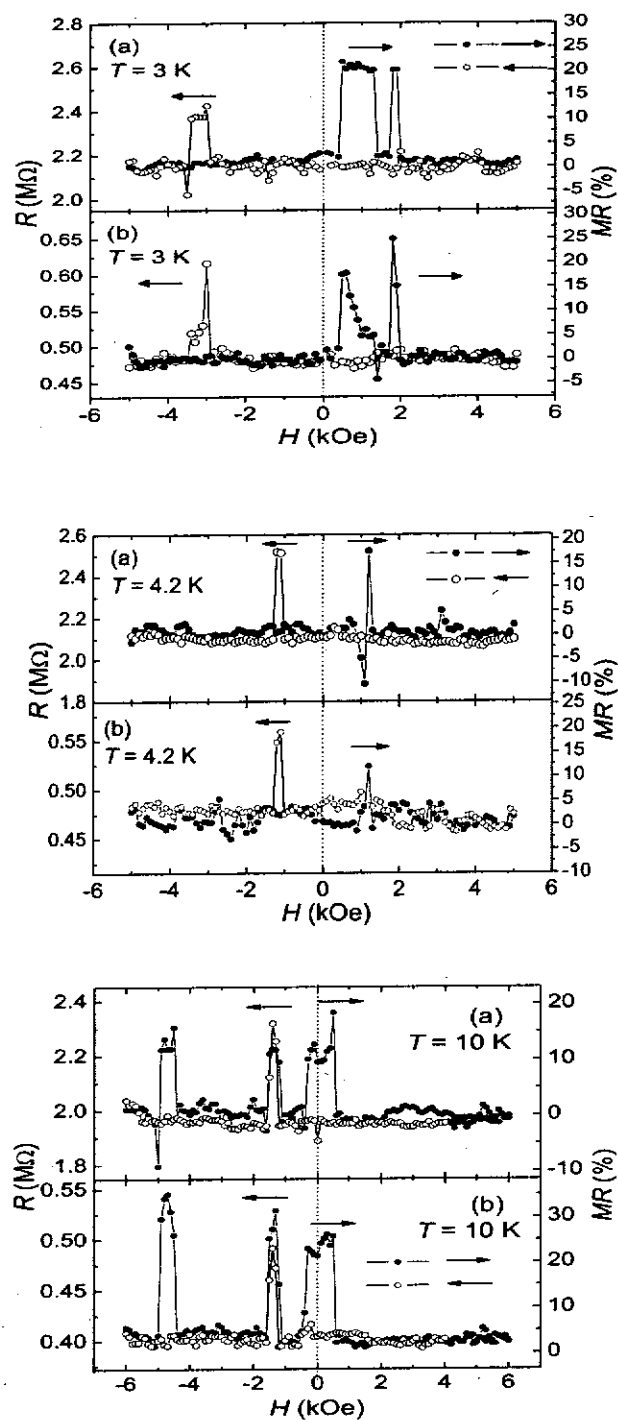


图 7.16: 面内磁场平行于纳米管时两个隧道结在低温下的磁电阻曲线: (a), 4.2k (b)7k, (c)10 K.

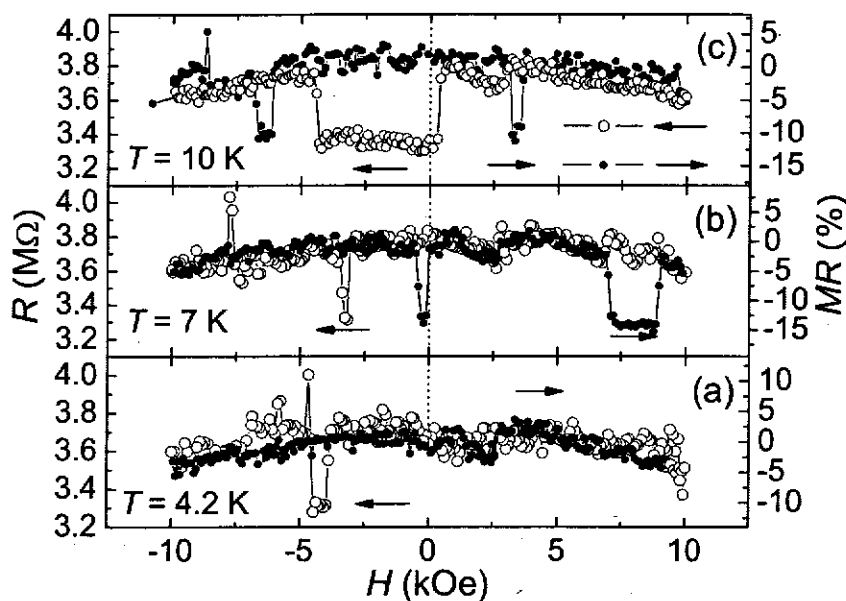


图 7.17: 面内磁场垂直于纳米管时, 隧道结 (a) 在低温下的磁电阻曲线: (a), 4.2k (b)7k, (c)10 K.

线可以被解释为通过碳纳米管的自旋输运的体现。

目前在关于碳纳米管中的自旋输运理论中, 理论认为, 由碳纳米管内电子和热声子之间的相互作用, 以及低温下随温度变化的半导体特性, 低电场下会导致负磁电阻信号的输出 [280, 290, 291]。而目前大多数研究小组在实验中都观察到正的磁电阻信号输出以及随温度调制的正磁电阻向负磁电阻的转变。根据我们的测量结果, 在常用的磁场配置情况下, 面内磁场平行于磁性电极时, 自旋电子的输运特性与磁性电极的磁化状态密切相关。在面内磁场平行于碳纳米管时, 纳米管内的磁通量达到最大, 其中的自旋电子会严重受到碳纳米管内部磁场的调制而主要依赖于碳纳米管的特性。这样, 最终的输出信号取决于不同机制间的相互竞争和压制。

§7.3.3 结论

我们测量了具有不同接触电阻的、由钴连接的碳纳米管的自旋输运特性。当施加平行于纳米管的面内磁场时, 在同等条件下形成的, 由三个铁磁电极构成的两个结显示出类似的正磁电阻行为, 意味着它们的行为有共同的来源。当

所施加的面内磁场垂直于碳纳米管,也就是平行于铁磁电极时,具有高电阻的结 (a) 在低温下显示出明显的负磁电阻行为。但是具有较低电阻的结 (b) 并没有观察到明显的磁电阻行为。由此,除考虑碳纳米管与铁磁电极接触处的界面对它们的磁电阻行为存在着极大的影响外,纳米管自身的特殊的一维结构所赋予它的电学性质应该是本征的。

目前在关于碳纳米管中的自旋输运理论中,理论认为,由碳纳米管内电子和热声子之间的相互作用,以及低温下随温度变化的半导体特性,低电场下会导致负磁电阻信号的输出 [280]。而目前大多数研究小组在实验中都观察到正的磁电阻信号输出以及随温度调制的正磁电阻向负磁电阻的转变。根据我们的测量结果,在常用的磁场配置情况下,面内磁场平行于磁性电极时,自旋电子的输运特性与磁性电极的磁化状态密切相关。在面内磁场平行于碳纳米管时,纳米管内的磁通量达到最大,其中的自旋电子会严重受到碳纳米管内部磁场的调制而主要依赖于碳纳米管的特性。这样,最终的输出信号取决于不同机制间的相互竞争和压制。

§7.4 碳纳米管磁随机存取存储器

§7.4.1 碳纳米管磁隧道结存储单元

目前通常采用的磁性薄膜结构为: Ta(5 nm)/Cu(20 nm)/Py(5 nm)/IrMn(10 nm)/CoFe(4 nm)/Al(1.0 nm)-oxide/CoFe(4 nm)/Py(20 nm)/Cu(20 nm)/Ta(5 nm)。钉扎材料也有用 FeMn, PtMn 的,工业上一般采用 FeMn, 因为其价格相对便宜。自由层和被钉扎层因要求不同厚度会有所变化,近来也有采用人工钉扎的方法。影响磁性隧道结 (MTJ) 性能的关键因素是势垒层,势垒层的好坏直接影响到隧道结磁电阻比值 (TMR) 的大小以及电阻与结区面积积矢 (RA) 的大小,而这两项指标正是 MTJ 作为 MRAM 一部分的关键之所在。目前较通用的做法是把 Al_2O_3 作为势垒层。 Al_2O_3 作为势垒层存在很多问题: 首先, Al_2O_3 一般采用先生长 1 纳米左右的 Al 膜,然后氧化形成 Al_2O_3 。一般需要花费很长时间在欠氧化与过氧化之间寻找好的氧化时间。另外很难形成大面积的均匀氧化,这样做出来的隧道结就很难保证电阻的均匀性,同时容易形成很多缺陷, (如 pinhole 等) 降低 TMR 效应。其次, Al 的颗粒比较大,因此不易生长很薄的薄膜,以有效的减小 RA 的值,同时在其上继续生长的其他材料的薄膜结

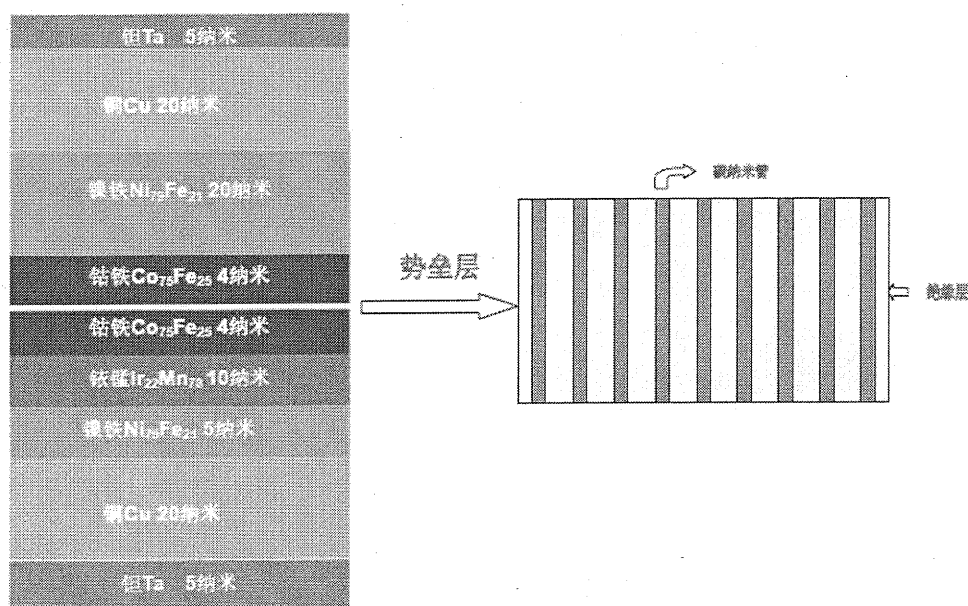


图 7.18: 三层到数十层的磁性和非磁性薄膜组成、包含一个碳纳米管作为势垒层的磁电阻自旋阀传感器的磁感应单元或者 MRAM 的存储单元。

构也受到很大的影响。

为克服上述 Al_2O_3 作为势垒层所存在的问题，我们尝试采用纳米线作为势垒层。如图 7.18 所示，具体做法如下：先生长缓冲层和钉扎层 $\text{Ta}(5\text{ nm})/\text{Cu}(20\text{ nm})/\text{Py}(5\text{ nm})/\text{IrMn}(10\text{ nm})/\text{CoFe}(4\text{ nm})$ ，然后生长一层 SiO_2 ，采用电子束曝光加化学反应刻蚀或者采用聚焦离子束的方法在 SiO_2 膜上加工一些甚至一个 1-100 纳米的孔洞，空洞底部与 CoFe 相通。在这些孔洞里生长纳米管，控制纳米管的长度使其稍稍露出洞口。最后在 SiO_2 表面生长自由层： $\text{CoFe}(4\text{ nm})/\text{Py}(20\text{ nm})/\text{Cu}(20\text{ nm})/\text{Ta}(5\text{ nm})$ 。有两种方法可以改变 MTJ 的电阻：一是控制空洞的数量，进而控制纳米管的数量；一是控制纳米管的直径。这样可以较容易的控制势垒的高度，同时又能较大程度上改善以 Al_2O_3 作为势垒所带来的不利因素。

作为 MRAM 的存储单元，磁性薄膜中至少包含这样的一个薄膜结构： $[\text{F1}/\text{NF}/\text{F2}]$ 。其中 F1 和 F2 表示两个磁性材料层，NF 表示非磁性材料层，NF 层介于 F1 层和 F2 层之间。F1 和 F2 中有且仅有一层的磁化方向被外界某层或数层的材料所固定（称为被钉扎层），因而不能在小的外磁场作用下随意变化；而另外一层为软磁层，其磁化方向可在小的外磁场作用下发生变化（称为

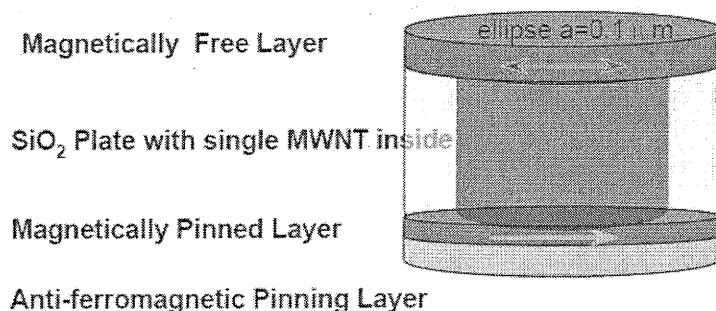


图 7.19: 碳纳米管磁隧道结存储单元核心结构。它由中间碳纳米管隔离层、上层磁性自由层和下面的磁性被钉扎层构成。单元尺寸可以达到 100 纳米或更小。

自由层)。非磁性材料层的厚度很小,典型的厚度在 0.5nm 与 3.0nm 之间。以这样的磁性薄膜作为存储单元,当 F1、F2 的磁化方向相同时,磁性薄膜存储单元表现出低的电阻状态;而当 F1、F2 的磁化方向相反时,磁性薄膜存储单元则表现出高的电阻状态。

因此,磁性薄膜存储单元存在着两个稳定的电阻状态,通过改变磁性薄膜存储单元中自由层相对于被钉扎层的磁化方向,即可使之记录信息;而通过检测磁性薄膜存储单元的电阻状态,即可获取其保存的信息。这里采用上述方法得到的单根碳纳米管磁隧道结存储单元三明治结构为: [F1/MWNT/F2], 如图 7.19 所示: 它由中间单根碳纳米管隔离层、上层磁性自由层和下面的磁性被钉扎层构成。最小隧道结或自旋伐存储单元的尺寸可以达到 100 纳米以下,为将来更高密度的信息存储单元提供了基础。

§7.4.2 背景与技术实施

我们采用的磁性薄膜存储单元的结构如图 7.20 所示。该 MRAM 结构配置在半导体衬底上,共需要三个金属布线层 M1、M2、M3 和一个过渡金属层 TM。除了读字线 RWL,其地线 GND、写字线 WWL 和位线 BL 分别处于不同的金属布线层中。磁性薄膜存储单元通过过渡金属层 TM、金属布线层 M2、M1 以及相关接触孔与晶体管 ATR 的漏区相连接,而晶体管 ATR 的源区则和地线 GND 连接,晶体管 ATR 的栅极即为读字线 RWL。磁性薄膜存储单元中信息的写入由位线 BL 和写字线 WWL 来协同完成。当位线 BL 和写字线 WWL 以一定的时序关系通过写入工作电流时,两者的电流所产生的磁场的合成磁场

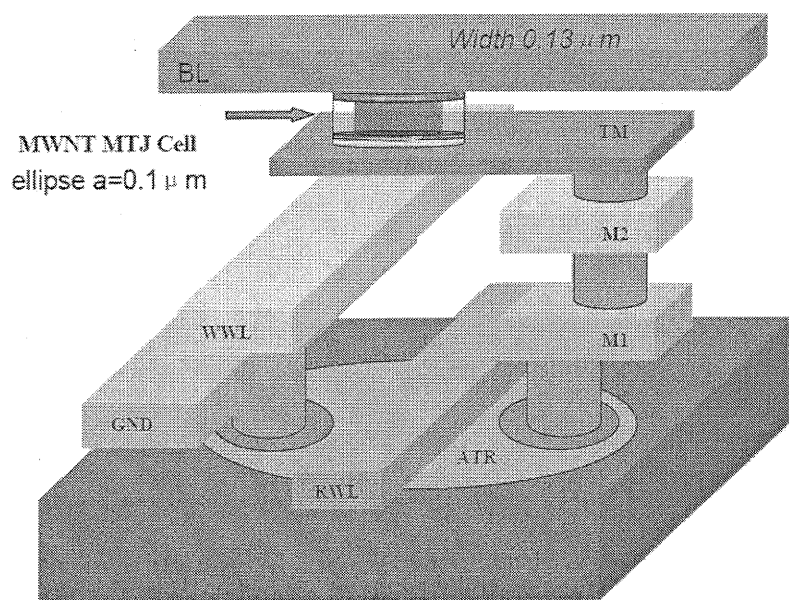


图 7.20: 碳纳米管磁随机存取存储器的结构。100 纳米左右的碳纳米管存储单元与目前 0.13 微米的半导体工艺线配合, 可以使存储密度相对于现有的存储器密度在增加 3 个数量级以上。

将使磁性薄膜存储单元中自由层的磁化方向翻转到特定的方向, 该磁化方向在撤销位线 BL、写字线 WWL 的电流之后能够稳定在其两个稳定状态中被期望的一个状态。由此即实现了磁性薄膜存储单元中信息的写入并保存。

读取磁性薄膜存储单元中的信息则由读字线 RWL 来控制。在允许读取时, 控制读字线 RWL 在一个合适的电平上, 使得晶体管 ATR 导通。此时存在一个由位线 BL (金属布线层 M3) 经磁性薄膜存储单元、过渡金属层 TM、接触孔、金属布线层 M2、接触孔、金属布线层 M1、接触孔、晶体管 ATR 漏区、晶体管 ATR 源区而至地线 GND 的电气通路。因此, 由位线 BL 给一个合适的读电流, 即可提取磁性薄膜存储单元当前的电阻状态。由此即实现了磁性薄膜存储单元中信息的读出。

磁性随机存取存储器 (MRAM) 其实就是 $1 \text{ MTJ} + 1 \text{ Transistor}$, 因此其有两个关键的问题: 一是性能良好, 适合 MRAM 要求的磁性隧道结 (MTJ); 一是工艺相对简单, 读取、写入信息快捷, 稳定的驱动装置包括读字线 RWL、写字线 WWL、地线 GND 和位线 BL 晶体管 ATR 等。MRAM 的集成与改进一般也从这两方面入手。

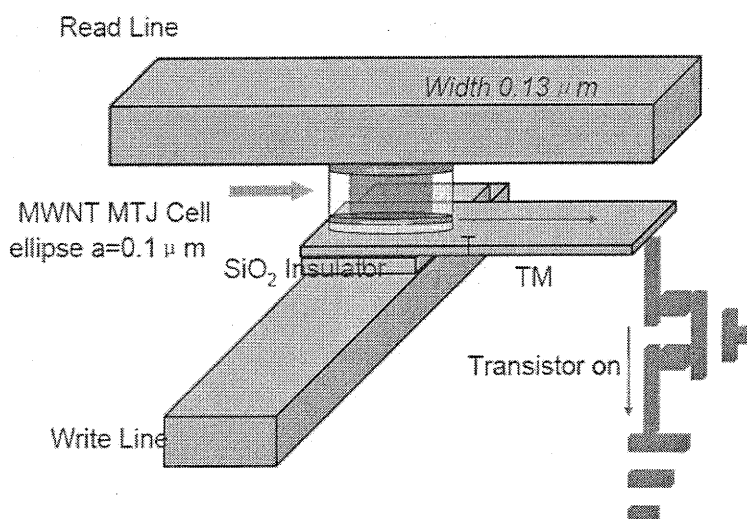


图 7.21: 碳纳米管磁随机存取存储器存储单元的信息读取。

这里所要解决的技术问题是, 采用碳纳米管作为 MTJ 的势垒层替代了 Al_2O_3 以改善隧道结磁电阻 (TMR) 和电阻与结面积的积矢 (RA)。并且, 碳纳米管存储单元的最小尺寸可以达到 100 纳米以下, 有望用于将来更高密度的信息存储。它具有包括由碳纳米管作为势垒层的磁性薄膜存储单元构成的存储单元阵列; 具有实现 MRAM 信息读写的多条位线 BL、多条写字线 WWL、多条读字线 RWL 和多条地线 GND; 以及具有控制对 MRAM 单元进行读或写操作的晶体管 ATR 单元, 该晶体管 ATR 单元被集成在半导体衬底中。

§7.4.3 实施举例

无论是信息的读取和写入第一步要首先确定位置, 即所谓的寻址。如图 7.21 所示, MRAM 存储器中的磁性薄膜存储单元阵列由大量的 MRAM 单元组合而成, 在一个 MRAM 单元中, 包括一个磁性薄膜存储单元 MTJ、顶电极 Read Line, 底电极 Write Line, 以及相关的金属布线层。

信息读取时, 如图 7.21, 预先设定好大小的读电流流经顶电极 Read Line 中的其中一路 (流经那一路由对应三极管选通决定)。对应金属层 TM 中那一路与地接通, 电流便由选中的顶电极与选中的磁性碳纳米管隧道结存储单元中流过, 根据电压的不同可以区分 MTJ 的两个状态, 分别定义为 “1” 和 “0”。

第八章 总结

本文基于自旋电子学近年来的发展趋势以及可能的器件应用,以磁性隧道结材料和随机存储器的应用为依托进行了以下方面的研究:

I. 以现有光刻工艺在 4 英寸 Si/Si₂ 衬底上进行大面积性质均匀的磁性隧道结的可行性.

II. 采用安德鲁反射方法对普通金属、磁性金属及其合金进行了计划探测实验.

III. 对不同方法制成的镍纳米接触输运特性进行了研究.

IV. LB- 技术,采用 π 共轭 3 位 -16 碱基 - 吡咯作为中间隔离层制备了磁性 / 非磁性 / 磁性有机复合自旋阀.

V. 铁磁金属钴作为电极,以多壁碳纳米管为势垒的自旋阀中,我们进行了磁场依赖的输运特性测量.

其主要结果如下:

1. 以 CoFe 为电极, 1 纳米后的 Al₂O₃ 为势垒层,在 4 英寸热氧化硅衬底上沉积高质量的磁性隧道结纳米多层薄膜材料.然后利用光刻方法微加工制备均匀性较好的磁性隧道结.利用现有的光刻设备和工艺条件在 4 英寸热氧化硅衬底上直接制备出的磁性隧道结,其结电阻与面积的积矢的平均值在退火前为 $15\text{K}\Omega\mu\text{m}^2$ 绝对误差在 10% 以内,隧穿磁电阻的平均值在退火前为 18%,绝对误差在 7% 以内,样品的磁性隧道结性质具有较好的均匀性和一致性,可以满足研制磁随机存储器存储单元演示器件的基本要求

2. 尝试了一种用于安德鲁反射测量样品制备新方法.该方法采用聚焦粒子束刻蚀和磁控溅射,可以获得可控的,干净的,无应力的纳米接触用于自旋极化探测.我们采用该方法对 Au, Cu, Co, Ni, Co₄₀Fe₄₈B₁₂ 进行了研究测试.所制备的样品中,磁性和非磁性材料样品的反射谱都表现出复杂的峰和谷结构.这些结构可能源于与界面相关的零偏压反常以及与激发态相关的准离子相互作用.另一个 Co₄₀Fe₄₀B₂₀ 合金样品被采用简单的钨针尖压针方法进行了对比性测量.反射谱中没有观察到谷结构,但谱结构出现较明显的热扩展.这种热扩展可能来源于界面处的非弹性输运.不同材料显示出自旋极化相关的,不同程度的

电导压制。但是,所有的反射谱目前还不能被现有的理论给出令人满意的解释。

3. 研究了采用三种不同方法,即 FIB 刻蚀、原子力针尖印加以及 FIB 在 SiN 薄膜上打孔 - 制成的稳定纳米接触。在 SiN 薄膜上打孔样品中获得最大 3% 的磁电阻值,其它两种方法所得到的磁电阻值都在 1% 左右。用氧离子获得的氧化的纳米接触也没得到大于 1% 的磁电阻值。镍纳米接触在低场下锐利的磁电阻峰被认为来源于弹道磁阻。在欧姆接触以及隧穿型结中发现的微弱磁电阻效应 ($\approx 1\%$) 反映了通过点接触在界面两侧形成的偶极相互作用倾向于使界面两侧的的自旋配置呈反平行状态,而且这种排列受电极的磁化状态影响甚小。要观测到大的弹道磁电阻,它要求在接触面两侧存在清晰的,可翻转的磁化排列状态。它要求减小通过接触的磁偶极相互作用,如同存在平滑界面的隧道结。

4. 我们利用 LB- 技术,采用 π 共轭 3 位 -16 碱基 - 吡咯作为中间隔离层制备了磁性 / 非磁性 / 磁性有机复合自旋阀。在室温下获得了最大达到 20% 的磁电阻值。它表明有机膜中的自旋翻转以及自旋 - 轨道耦合相当弱,而使得这种结构在包括自旋电子操纵等应用方面具有潜在的价值。另外,所测量的磁电阻值也表现出了强的层依赖行为。在具有多层膜隔离层的样品中,观察到了较高的电阻以及较小的磁电阻值。意味着由于有机膜内部可能存在的极化子、偶极子散射以及界面处存在的势垒散射会降低输运电流的自旋极化。电报噪音也表明了不甚理想的隔离层中局域态的存在。这些局域态的形成可能来源于在分子层和顶层电极沉积过程中发生的化学反应,或者源于应力。进一步的改善铁磁金属表面有机膜的沉积以及顶电极的沉积技术有可能使磁电阻进一步增加。但是,对于小分子有机膜中自旋输运行为的理解仍然是目前迫切的需要。

5. 我们测量了具有不同接触电阻的、由钴连接的碳纳米管的自旋输运特性。当施加平行于纳米管的面内磁场时,在同等条件下形成的,由三个铁磁电极构成的两个结显示出类似的正磁电阻行为,意味着它们的行为有共同的来源。当所施加的面内磁场垂直于碳纳米管,也就是平行于铁磁电极时,具有高电阻的结 (a) 在低温下显示出明显的负磁电阻行为。但是具有较低电阻的结 (b) 并没有观察到明显的磁电阻行为。由此,碳纳米管于铁磁电极接触处的界面对它们的磁电阻行为存在着极大的影响,与磁性隧道结中的界面依赖行为类似。但在

铁磁 / 纳米管接触中, 界面对自旋输运行为的影响似乎更为复杂。因此, 控制接触界面的质量对于将来可靠的纳米器件应用仍是一个关键的问题。对于界面特性如何影响它们的输运行为仍需要进一步的试验和理论研究。

另外, 基于未来器件轻型、小型化的趋势, 提出了把碳纳米管和有机分子放入随机磁存储器记忆单元的概念, 并进行了一些可行性的探索。