

Pd 纳米粒子点阵的电子输运特征及其与 纳米粒子覆盖率的关系

高俊^{1,2}, 韩民²

(1.常熟理工学院物理与电子工程学院, 江苏 常熟 215500)
(2.南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 江苏 南京 210093)

[摘要] 研究了 Pd 纳米粒子点阵在不同温度下的电子输运特性. 对于覆盖率达到渗流阈值附近的纳米粒子薄膜, 其电导具有显著的量子输运的特征. 随着温度的降低, $I-V$ 特征曲线表现出越来越明显的非线性, 满足 Middleton-Wingreen(MW)模型所描述的标度律. 处于量子传导态的 Pd 纳米粒子阵列在低温下以变程跳跃(VRH)为主要输运方式, 而在高温下则是以热激活隧穿为主要输运形式.

[关键词] 纳米粒子点阵, 覆盖率, 电子输运特性, 变程跳跃(VRH), 隧道穿透

[中图分类号] O437 [文献标志码] A [文章编号] 1001-4616(2015)02-0043-06

The Electron Transport Properties of Pd Nanoparticle Arrays and Its Relationship with the Coverage

Gao Jun^{1,2}, Han Min²

(1.College of Physics & Electronic Engineering, Changshu Institute of Technology, Changshu 215500, China)
(2.National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: The electron transport properties of Pd nanoparticle arrays at different temperature is investigated. The coverage of the nanoparticles is controlled to approach the percolation threshold, the conductance of the nanoparticle films show obviously quantum transport behaviors. The $I-V$ curves of the nanoparticle arrays become more and more nonlinear with the decrease of the temperature, and they can be fitted with the Middleton-Wingreen(MW) scaling model. For the nanoparticle arrays under quantum conducting state, variable range hopping(VRH) is the main electron transport mechanism at low temperature, while at high temperature, thermally activated tunneling become the dominant transport mechanism.

Key words: nanoparticle arrays, coverage, quantum transport properties, variable range hopping(VRH), thermally activated tunneling

纳米粒子阵列具有许多独特的电学、化学、磁学、光学、热学性质, 如量子限制效应、表面等离激元共振(SPR)、库仑阻塞与隧道穿透等. 这些特性不仅在基础理论上引起人们的广泛兴趣, 在纳米电子和光子器件方面具有直接的应用, 而且由于其尺寸、结构和环境高度灵敏的光、电、磁响应特征, 在电磁辐射、磁场、温度、气体、生物分子传感领域亦引起人们高度的重视^[1-8].

当相邻纳米粒子表面之间的间距足够小, 电子在一定的偏压作用下, 能以足够的几率通过隧道穿透或跳跃实现在粒子间的传递, 产生电导. 另一方面, 金属纳米粒子的库仑阻塞效应, 则抑制电子在粒子间的传递. 电子在点阵中的量子输运与点阵中的库仑阻塞效应共同决定了纳米粒子点阵的电导特征, 它不仅取决于温度, 也与纳米粒子的覆盖率密切相关. 研究表明, 在同一温度下, 较低覆盖率的纳米粒子阵列具有较高的阈值电压. 随着覆盖率的提高纳米粒子阵列经历了从 1D 到 2D 乃至 3D 的电子输运类型的转变^[9]. 对于较低覆盖率的纳米粒子点阵, 零温度时的电流阻塞势垒能量可高达 5.4 eV, 较 10 nm 直径的孤

收稿日期: 2014-07-04.

基金项目: 江苏省高校科研产业化推广计划(JH10-2).

通讯联系人: 高俊, 讲师, 研究方向: 金属纳米材料电磁学、光学性质. E-mail: jungao@csig.cn

立金纳米粒子的势垒能量有 50 倍的增加. 在室温下, 电流阻塞的阈值电压仍有 0.1 V 以上, 呈现室温单电子输运特性. 因此, 通过控制纳米粒子的覆盖率, 能够调控纳米粒子阵列的输运性质. 这种调控对于基于纳米粒子点阵的传感器件与光电器件的开发具有重要意义^[10,11].

本文采用纳米粒子束流气相沉积制备 Pd 纳米粒子稠密点阵并精细控制纳米粒子的覆盖率, 通过纳米粒子电导的在线实时测量, 研究电导随覆盖率的演变过程. 对于不同覆盖率的纳米粒子点阵, 通过变温电流-电压曲线的测量, 研究了覆盖率对于点阵中电子量子输运特性的影响. 覆盖率相关的电子输运特性在本文中还被用于通过在纳米粒子沉积时实时监控阵列的电导大小实现对纳米粒子点阵覆盖率的定量控制.

1 实验

本文采用磁控等离子体团簇束流沉积技术制备金属纳米粒子点阵结构. 为了精确获得电导随覆盖率的演变过程关系, 对实验参数进行仔细的调节以获得高度稳定的 Pd 团簇束流. 经过优化参数, 选择溅射气体和缓冲气体流量分别为 60 和 60 sccm, 溅射电压为 335 V, 溅射电流 0.12 A 进行稳定沉积.

本文中测量纳米粒子点阵电导所用的衬底是带有叉指电极 (Interdigital Electrode, IDE) 的单晶硅片 (100) 衬底, 硅片表面长有 300 nm 厚 SiO_2 绝缘层, 通过光刻工艺将金电极制作于 SiO_2 绝缘层之上. 叉指电极的结构及电导测量如图 1 所示. 这种结构的电极可以在很小的尺寸上实现大量的可能产生量子隧穿的近距邻接纳米粒子通道, 为团簇沉积纳米粒子薄膜的电导实时监测提供足够的灵敏度.

本文采用 Keithley 2400 数字源表对样品进行 $I-V$ 扫描, 将测量得到的 $I-V$ 曲线进行微分求导处理, 进而得到样品的微分电导. 变温测量中使用 Janis 公司的 CCS450 型闭循环稀释制冷机并结合 Cryogenic 公司的 Model 32B 型温度控制仪在 10~300 K 范围对样品的温度进行精确控制.

对于所沉积的纳米粒子点阵的形貌采用透射电子显微镜 (TEM, FEI TECNAI F20s TWIN)、扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi S4500) 和原子力显微镜 (AFM, NT/MTD Nanofinder 30) 进行表征. 用于 TEM 测量的样品采用表面涂覆无定形碳膜的铜网为衬底. 用于 AFM 测量的样品的衬底为纳米级平整度的石英玻璃, 此外, 对沉积在叉指电极之间的 Pd 纳米粒子阵列也做了 AFM 测量.

通过实时电导监测并控制团簇束流的沉积时间, 制备了 3 个不同纳米粒子覆盖率的样品, 其初始电导分别为 0.6、14.0 和 40.0 nS, 通过对其 TEM 显微测量, 对应的纳米粒子覆盖率分别为: 26.7%、29% 和 32.5%.

2 结果与讨论

2.1 Pd 纳米粒子密集点阵的形貌

图 2 给出了样品的 SEM 照片. 图 2(a) 为低放大倍率下的电极形貌图, 可以看到整个电极无明显断裂、交连及变形的缺陷. 我们选取了一小块包含电极和 SiO_2 衬底的区域观察高倍率的形貌图, 如图 2(b) 所示, 可以看出 Pd 纳米粒子均匀地分布于表面, 在电极的边缘处的 Pd 纳米粒子并没有发生明显聚集, 同时能与电极产生良好的接触, 为 Pd 纳米粒子点阵的电学性质测量提供了可靠性.

图 3(a) 和 (b) 分别为沉积在叉指电极衬底上高覆盖率和低覆盖率的两个 Pd 纳米粒子密集阵列的 AFM 形貌图. 从图 3(b) 中可以看到, Pd 纳米粒子在衬底表面排列成稀疏的链状结构, 每条链的长短不一, 链与链之间存在空隙, 使得整个阵列呈现出一种迷宫状的结构. 而图 3(a) 中的 Pd 纳米粒子覆盖率较高, 纳米粒子紧密地排列在一起, 许多纳米粒子之间有接触, 但是粒子之间通常具有清晰可见的界面, 并未发现明显的聚集. 从图 3 可以看出, Pd 纳米粒子阵列的形貌受到纳米粒子覆盖率的影响而呈现出两种不同几何构型, 在低覆盖率下纳米粒子排列在衬底表面形成大量的纳米粒子链, 而高覆盖率的 Pd 纳米阵列

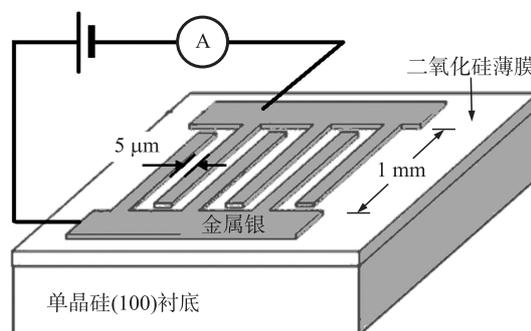


图 1 叉指电极的结构图及电导测量回路
Fig. 1 Sketch illustrating of the interdigital electrode and the measurement circuit of conductance

中纳米粒子则以无序排列的方式构成纳米粒子薄膜.

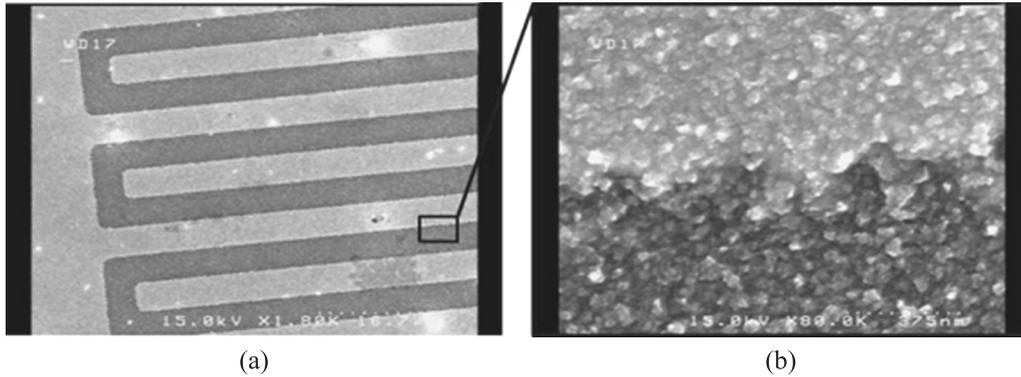


图2 纳米粒子阵列的 SEM 形貌图

Fig. 2 SEM images of nanoparticle arrays

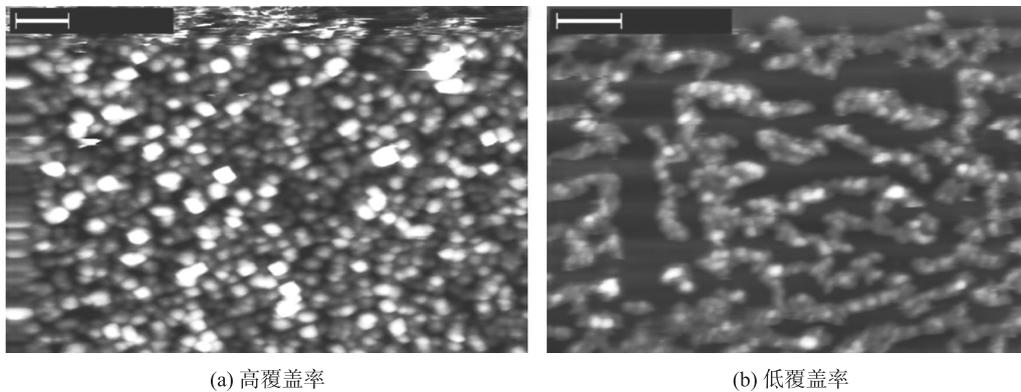


图3 不同覆盖率下 Pd 纳米粒子阵列的 AFM 形貌图

Fig. 3 AFM images of Pd nanoparticle arrays in different coverage

图4给出Pd纳米粒子的TEM显微照片(右下角放大的插图,显示了纳米粒子间存在1 nm量级的面间距).样品中Pd纳米粒子在衬底上以一定的聚集状态排列,尽管有的纳米粒子之间靠得比较近,甚至有的纳米粒子还有接触,但是这些纳米粒子之间还是有明显的界面,并未发生团聚或者融合长大,大部分的纳米粒子之间还有一定(1 nm量级)的间隙.对图中的纳米粒子粒径进行统计,得到Pd纳米粒子尺寸分布满足标准的对数正态分布,纳米粒子的平均粒径约为8 nm,纳米粒子大小分布均匀.

2.2 Pd 纳米粒子阵列的 I - V 特征曲线

我们制备了一个初始电导值为40 nS的Pd纳米粒子阵列样品,在10~300 K的温度范围内测量其 I - V 特性曲线.图5(a)给出了Pd纳米粒子阵列在几个不同温度下偏压为-10~10 V范围内典型的 I - V 特征曲线.可以看出,Pd纳米粒子阵列呈现出关于原点对称的非线性 I - V 特征曲线.低温时(如20 K),在低的电压下基本上没有电流,呈现明显的电流阻塞,而当电压大于一定值后,电流迅速增加,如图5(c)所示.随着温度的升高,非线性特性有向线性发展的趋势,在290 K时, I - V 曲线已接近线性,如图5(d)所示.进一步从图5(b)中可看出,微分电导 $g = dI/dV|_{V=0}$ 随温度的升高而不断变大.在20和60 K

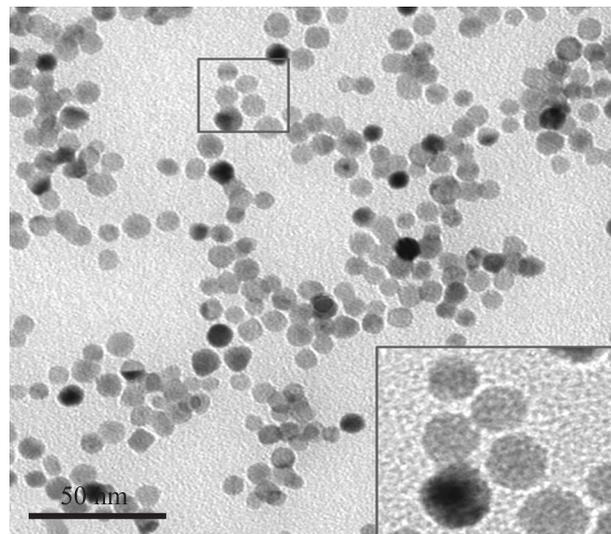


图4 Pd 纳米粒子阵列的 TEM 形貌图

Fig. 4 TEM images of Pd nanoparticle arrays

进一步从图5(b)中可看出,微分电导 $g = dI/dV|_{V=0}$ 随温度的升高而不断变大.在20和60 K

时,微分电导曲线呈现出“U”字型,这说明阵列中存在明显的库仑阻塞效应;温度为 120、200 和 290 K 时,微分电导曲线呈现出“V”字型,这说明点阵中的库仑阻塞效应随温度的升高而逐渐变弱甚至消失.

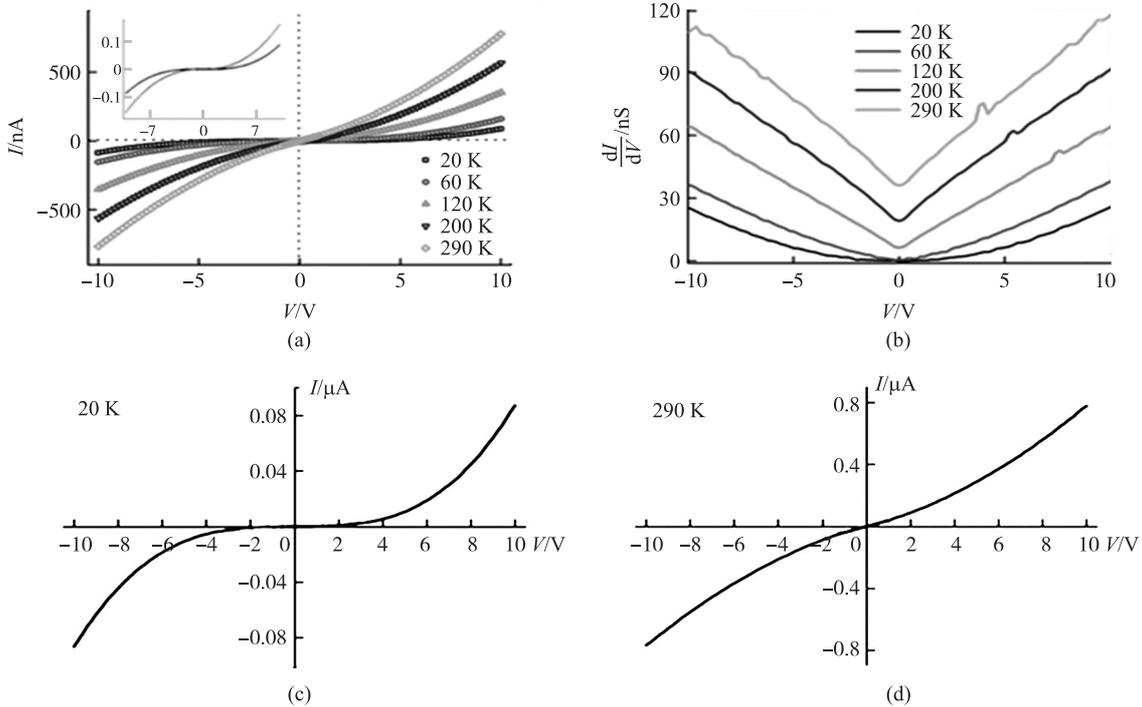


图 5 (a) 初始电导值为 39.96 nS 的 Pd 纳米粒子点阵在不同温度下的 I - V 特性曲线,插图是 20 和 60 K 温度下的 I - V 曲线;(b) 微分电导与偏压的关系曲线;(c) 20 K 温度下 Pd 纳米粒子阵列的 I - V 特性曲线;(d) 290 K 温度下 Pd 纳米粒子阵列的 I - V 特性曲线
 Fig. 5 (a) The I - V curves at different temperatures of Pd nanoparticle arrays, the initial conductance is 39.96 nS, the inset is I - V curves at 20 K and 60 K temperatures;(b) The curves of differential conductance and bias;(c) The I - V curves of Pd nanoparticle arrays at 20 K temperature;(d) The I - V curves of Pd nanoparticle arrays at 290 K temperature

伴随着库仑阻塞的存在,根据 Middleton-Wingreen(MW)模型^[12],点阵的 I - V 特征应满足以下公式:

$$I = I_0 \left(\frac{V - V_T}{V_T} \right)^\zeta,$$

式中: I_0 和 ζ 为常数, V_T 为电流阻塞的阈值电压.为了得到阈值电压 V_T 的确切值,可通过将 I - V 特征曲线的坐标取为对数坐标而得到曲线的拐点,这个拐点对应的电压值即为阈值电压 V_T . 在 I - V 曲线的双对数 ($\log(I) - \log(V)$) 标绘中,按前述 MW 模型的公式进行拟合,其结果示于图 6.

从图 6 可见,偏离阈值电压的区域里,拟合曲线和原始数据符合得非常好.只在接近阈值电压时,拟合曲线与原始数据点之间出现了较大的偏差,这个偏差是由仪表的测量灵敏度下限造成的(仪表的测量灵敏度下限为 10^{-6} A 量级).由此表明,Pd 纳米粒子阵列中的 I - V 特性与 MW 模型的理论预言相符合.

2.3 Pd 纳米粒子点阵的电子输运特征及其与纳米粒子覆盖率的关系

为了确定 Pd 纳米粒子阵列的输运机制,我们制备了 2 个初始电导(纳米粒子数密度)不同的样品,标记为样品 k 和 m ,其初始电导值分别为 $g_k = 0.6$ nS 和 $g_m = 14$ nS,在 10~300 K 温度范围内测量了这 2 个样品的 I - V 曲线.

对样品的电导 g 与温度 T 的关系来进行分析.这里所指的电导 g 是测量 I - V 曲线后在零偏压下的微分电导值,即 $g = dI/dV|_{V=0}$. 图 7 给出了样品的电导随温度的变化关系.可以看出,样品 k 和 m 的电导值在 10~

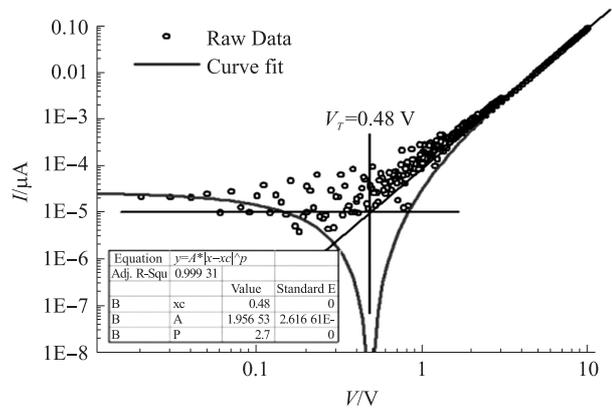


图 6 样品在 20 K 温度下的 I - V 曲线

Fig. 6 The I - V curves of sample at 20 K temperature

300 K 的整个温度区间内随温度升高而增大,其电阻温度系数为负值,表现出半导体的特性. 这说明 Pd 纳米粒子阵列处于量子传导态,其输运特性并非传统的金属欧姆式输运过程,而是以量子隧穿为主要的输运形式. 样品 *m* 相对于样品 *k*,电导对温度更为敏感,当温度从 10 K 变化到 300 K 时,样品 *m* 的电导值增大了 2 个数量级,而样品 *k* 的电导值只增大了 1 个数量级. 这反映了随着纳米粒子覆盖率的提高,金属纳米粒子阵列中的渗流通道的数目明显增多,更多的渗流通道受温度的影响而改变自身的电导值. 另外,样品中的局域化效应也会随着纳米粒子覆盖率的提高逐渐减弱^[13]. 因此导致了样品 *m* 对温度的敏感程度高于样品 *k*.

金属纳米粒子点阵中主要存在热激活隧穿 (thermally activated tunneling) 和变程跳跃 (VRH) 两种输运机制^[14-17]. 可通过考察 $\ln(g)$ 与 $T^{-1/2}$ 和 T^{-1} 之间的关系,来确定阵列中主要的输运形式,满足 $\ln(g) \propto -(T_0/T)^{1/2}$ (记为 $T^{-1/2}$ 关系) 的为 VRH,而满足 $\ln(g) \propto -\frac{E_a}{k_B T}$ (记为 T^{-1} 关系) 则为热激活隧穿. 式中 T_0 为激活温度, E_a 为激活能, k_B 为波尔兹曼常数.

图 8 分别给出 $\ln(g)$ 与 $T^{-1/2}$ 和 T^{-1} 之间的关系曲线. 从图中可以看出,电导并不是单纯地符合 $T^{-1/2}$ 或者 T^{-1} 的关系,而是在低温范围内符合 $T^{-1/2}$ 的关系,在高温范围内符合 T^{-1} 的关系.

对于较低覆盖率的样品 *k*,图 8(a) 显示,在 10~80 K 的低温范围内,实验数据具有很好的线性,亦即 $\ln(g)$ 符合 $T^{-1/2}$ 关系,而在图 8(b),其实验数据点在同样温度范围内明显偏离线性. 这说明了样品 *k* 在 10~80 K 的低温范围内,其电导符合 $T^{-1/2}$ 的关系,即在低温区域样品的输运方式为 VRH. 通过量取斜率可得到具体的关系式为 $\ln(g) \propto -(74.13/T)^{1/2}$. 同理,样品 *m* 在 10~30 K 的低温范围内,其电导也符合 $T^{-1/2}$ 的关系,具体关系式为 $\ln(g) \propto -(95.47/T)^{1/2}$. 对比图 8(a) 和 (b) 中的两幅插图:从图 8(a) 的插图可以看出,在高温区域数据点与 $T^{-1/2}$ 关系出现了明显的偏差;而在图 8(b) 中,数据点与 T^{-1} 关系符合得很好. 这说明了在高温区域内样品 *k* 和 *m* 的电导都符合 T^{-1} 关系,即在高温区域样品的输运方式为热激活隧穿. 通过量取斜率可以求得样品 *k* 和 *m* 的热激活能 E_a 分别为 24 和 33 meV.

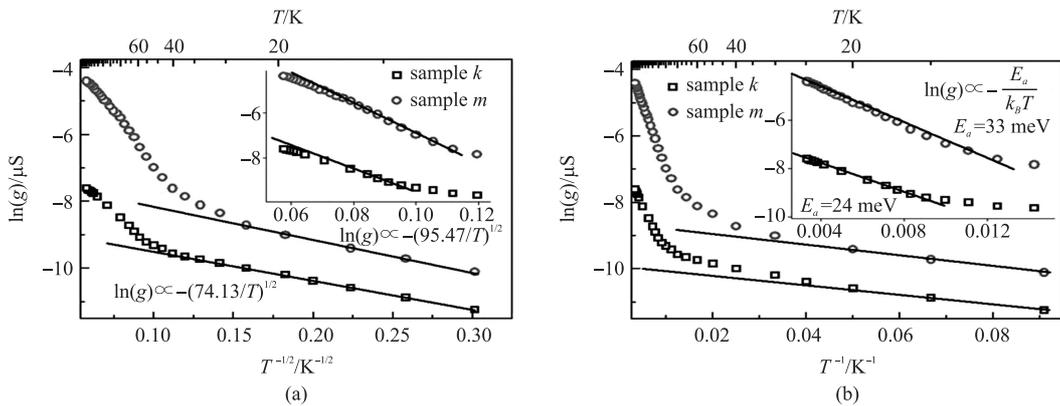


图 8 样品 *k* 和 *m* 的电导 $\ln(g)$ 随 $T^{-1/2}$ 和 T^{-1} 的变化

Fig. 8 The conductance $\ln(g)$ of samples *k* and *m* changes with temperatures $T^{-1/2}$ and T^{-1}

对于金属纳米粒子点阵中的电子输运特征,在以往的研究中,通常采用配体包裹的纳米粒子的自组装来制备纳米点阵,并通过配体厚度的控制来调整纳米粒子间距,其调整范围有限. 因此,对于纳米粒子点阵电导随温度的变化规律,一直存在争议. 除了热激活隧穿机制, Efros 等^[18] 提出在受库仑阻塞影响的金属颗粒体系中,电导和温度应该满足如下关系: $\ln(g) \propto -(T_0/T)^{1/4}$, T_0 为常数,称为 ES-VRH 模型. Beverly 等^[19] 在研究中得到了 $\ln(g) \propto -(T_0/T)^{1/2}$ 的电导-温度关系,称为 Mott-VRH 模型. 对于上述输运机制的适用范围,也存在争议. 本文的研究表明,金属纳米粒子点阵中的电子输运特征,不仅与温度相关,即在低温区域的输运具有 Mott-VRH 的特征,而在高温区域则为热激活隧穿的形式,而且两种输运特征发生转变的

温度,还随纳米粒子点阵的覆盖率而变化.随着覆盖率的提高,电子输运由 Mott-VRH 到热激活隧穿的转变在更低的温度下发生.因此,金属纳米粒子点阵中电子输运机制是受样品的制备形态所调控的.

3 结语

本文通过团簇束流沉积制备了覆盖于叉指电极表面的 Pd 纳米粒子点阵,对其电子输运性质进行了测量,并结合金属纳米粒子薄膜体系的输运理论进行了分析,得到如下结论: Pd 纳米粒子点阵在 10~300 K 温度范围内的 I - V 特征曲线,呈现出明显的非线性特征.在低温下, I - V 曲线显示了明显的电流阻塞的存在,符合 MW 模型所提出的公式 $I \propto (V - V_T)^\xi$.点阵的电导显示出负电阻温度系数.在低温区域 (<80 K),以变程跳跃 (VRH) 输运为主,而在高温下则以热激活输运为主.在低温区域,较低覆盖率的纳米粒子阵列显示出了较高的激活温度;在高温区域,覆盖率的提高则使得纳米粒子阵列的激活能上升.

[参考文献]

- [1] Dirix Y, Bastiaansen C, Caseri W, et al. Oriented Pearl-Necklace arrays of metallic nanoparticles in polymers: a new route toward polarization-dependent color filters[J]. *Adv Mater*, 1999, 11(3): 223-227.
- [2] Knoll W. Interfaces and thin films as seen by bound electromagnetic waves[J]. *Annu Rev Phys Chem*, 1998, 49: 569-638.
- [3] Maier S A, Brongersma M L, Kik P G, et al. Plasmonics—a route to nanoscale optical devices[J]. *Adv Mater*, 2001, 13(19): 1 501-1 505.
- [4] Storhoff J J, Elghanian R, Mucic R C, et al. One-pot colorimetric differentiation of polynucleotides with single base imperfections using gold nanoparticle probes[J]. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(9): 1 959-1 964.
- [5] Haes A J, Van Duyne R P. A nanoscale optical biosensor: sensitivity and selectivity of an approach based on the localized surface plasmon resonance spectroscopy of triangular silver nanoparticles[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(35): 10 596-10 604.
- [6] Cao Y W C, Jin R C, Mirkin C A. Nanoparticles with Raman spectroscopic fingerprints for DNA and RNA detection[J]. *Science*, 2002, 297(5 586): 1 536-1 540.
- [7] Kahl M, Voges E, Kostrewa S, et al. Periodically structured metallic substrates for SERS[J]. *Sens Actuators: B*, 1998, 51(1/2/3): 285-291.
- [8] Freeman R G, Grabar K C, Allison K J, et al. Self-assembled metal colloid monolayers: an approach to SERS substrates[J]. *Science*, 1995, 267(5 204): 1 629-1 632.
- [9] Suvakov M, Tadic B. Modeling collective charge transport in nanoparticle assemblies[J]. *J Phys-Condens Mat*, 2010, 22(16): 123-201.
- [10] Xie B, Liu L L, Peng X, et al. Optimizing hydrogen sensing behavior by controlling the coverage in Pd nanoparticle films[J]. *J Phys Chem: C*, 2011, 115(32): 16 161-16 166.
- [11] He L B, Chen X, Mu Y W, et al. Two-dimensional gradient Ag nanoparticle assemblies: multiscale fabrication and SERS applications[J]. *Nanotechnology*, 2010, 21(49): 495-601.
- [12] Middleton A A, Wingreen N S. Collective transport in arrays of small metallic dots[J]. *Phys Rev Lett*, 1993, 71(19): 3 198-3 201.
- [13] Simmons J G. Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film[J]. *J Appl Phys*, 1963, 34(6): 1 793-1 803.
- [14] Neugebauer C A, Webb M B. Electrical conduction mechanism in ultrathin, evaporated metal films[J]. *J Appl Phys*, 1962, 33(1): 74-81.
- [15] Mott N F. Electrons in disordered structures[J]. *Adv Phys*, 1967, 16(61): 49-144.
- [16] Mott N F, Davis E A. Conduction in non-crystalline systems. II. Metal-insulator transition in a random array of centres[J]. *Philosophical Magazine*, 1968, 17(150): 1 269-1 284.
- [17] Greshnykh D, Fromsdorf A, Weller H, et al. On the electric conductivity of highly ordered monolayers of monodisperse metal nanoparticles[J]. *Nano Lett*, 2009, 9(1): 473-478.
- [18] Efros A L, Shklovskii B I. Coulomb gap and low-temperature conductivity of disordered systems[J]. *J Phys C Solid State*, 1975, 8(4): L49-L51.
- [19] Beverly K C, Sampaio J F, Heath J R. Effects of size dispersion disorder on the charge transport in self-assembled 2-d ag nanoparticle arrays[J]. *J Phys Chem B*, 2002, 106(9): 2 131-2 135.

[责任编辑: 丁 蓉]