

低温下单根 ZnO 纳米带电学性质的研究*

李铭杰 高红[†] 李江禄 温静 李凯 张伟光[‡]

(哈尔滨师范大学物理与电子工程学院, 光电带隙材料省部共建教育部重点实验室, 哈尔滨 150025)

(2013年2月8日收到; 2013年6月4日收到修改稿)

用化学气相沉积法在硅衬底上合成了宽 $1\ \mu\text{m}$ 左右、长数十微米的 ZnO 纳米带. 采用微栅模板法得到单根 ZnO 纳米带半导体器件, 由 I - V 特性曲线测得室温下 ZnO 纳米带电阻约 $3\ \text{M}\Omega$, 电阻率约 $0.4\ \Omega\cdot\text{cm}$. 研究了在 20 — $280\ \text{K}$ 温度范围内单根 ZnO 纳米带电阻随温度的变化. 结果表明: 在不同温度区间内电阻随温度变化趋势明显不同, 存在两种不同的运输机制. 在 130 — $280\ \text{K}$ 较高的温度范围内, 单根 ZnO 纳米带电子运输机制符合热激活运输机制, 随着温度继续降低 ($< 130\ \text{K}$), 近邻跳跃传导为主导运输机制.

关键词: ZnO, 纳米带, 低温, 运输机制

PACS: 73.63.Nm, 81.15.Gh, 81.05.Dz

DOI: 10.7498/aps.62.187302

1 引言

室温下 ZnO 禁带宽度为 $3.37\ \text{eV}$, 激子束缚能高达 $60\ \text{meV}$. ZnO 在电学、光学、气体敏感性等方面表现出较强的优异性并且在科学研究和技术应用中有着突出的表现, 从而吸引了越来越多的研究人员的注意. 近年来, 对于 ZnO 一维纳米结构的理论及其应用的研究报道日渐增多, 单根 ZnO 纳米线的电子器件, 如单根 ZnO 纳米线光电探测器、单根 ZnO 纳米线气敏探测器、单根 ZnO 纳米线场效应管等在国内国外已有相关报道^[1-4], 其中对 ZnO 纳米材料电学性质的研究尤为广泛.

半导体的电阻率主要决定于载流子浓度和迁移率, 两者均与杂质浓度和温度有关. 无掺杂半导体材料电阻率主要取决于本征载流子浓度, 而本征载流子浓度又与温度有关, 因此, 温度对 ZnO 纳米材料电学性质有重要的影响. 关于 ZnO 薄膜电阻随温度变化的报道已有很多. Lien 等^[5]报道了在 20 — $500\ \text{K}$ 温度区间内多晶 ZnO 薄膜载流子运输机制随温度的变化; Serin 等^[6]研究了低温下铟掺杂 ZnO 薄膜的电导机制; Kumar 和 Khare^[7]报道

了低温 ZnO 薄膜和钴掺杂 ZnO 薄膜的导电机理; Sharma 等^[8]研究了钴掺杂 ZnO 单晶低温下跳跃传导的电子运输机制; Majumdar 和 Banerji^[9]报道了在 10 — $300\ \text{K}$ 温度区间内氮掺杂 ZnO 薄膜的跳跃传导运输机制. 以上关于 ZnO 薄膜的电阻随温度变化的文献中, 在室温以下不远的温度区间电子的运输机制以热激活传导机制为主, 在更低的温度区间电子的运输机制以近邻跳跃传导和变程跳跃传导为主. 然而, 关于低温下单根 ZnO 纳米带载流子运输机制随温度变化的报道并不多见. 为此本文采用微栅模板法制备单根 ZnO 纳米带电极, 形成欧姆接触后得到线性 I - V 特性曲线, 排除了接触电阻的干扰^[10]. 并且在 20 — $280\ \text{K}$ 温度范围内, 研究了单根 ZnO 纳米带电阻随温度的变化, 从而确定占主导的电子运输机制. ZnO 纳米带电阻随温度变化的研究, 有助于更好地理解一维纳米结构中的电子运输行为.

2 实验过程

通过化学气相沉积法, 利用高温管式炉合成 ZnO 纳米带. ZnO 粉末作为前驱物置于刚玉舟的前

* 国家自然科学基金(批准号: 11074060, 51172058)和黑龙江省教育厅科学技术研究重点项目(批准号: 12521z012)资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: gaohong65cn@126.com[‡] 通讯作者. E-mail: feigo1968@126.com

端, 将镀金(厚度约为 2 nm) 催化剂的硅片置于 ZnO 粉末的下游部位, 将刚玉舟放入管式炉中. 然后向管式炉中通入纯度为 99.99% 氮气作为载气, 流量为 100 sccm (1 sccm = 1 mL/min), 炉内压强维持在 1100 Pa. 将高温炉加热到 1400 °C 后恒温 20 min, 然后停止加热, 高温管式炉自然冷却到室温. 取出刚玉舟, 在硅片上生长的白色絮状物为合成样品. 样品的形貌特征通过场发射扫描电镜 (FE-SEM, S-4800, Hitachi) 进行表征, 利用法国 J-Y HR800 微区拉曼系统研究样品的光致发光 (PL) 性能.

采用微栅模板法镀电极, 制作单根 ZnO 纳米带器件^[10,11]. 将具有 300 nm 二氧化硅绝缘层的硅片为衬底, 用静电吸附法将 ZnO 纳米带吸附在衬底上. 采用沟道宽度为 20 μm 的微栅模板, 用真空镀膜方法制备 Ti/Au 金属微电极. 钛作为粘附层厚度约为 80 nm, 用金作为导电层, 厚度约为 150 nm^[12,13]. 为了更好地达到欧姆接触, 器件须在高纯氮气保护下在 450 °C 退火 5 min. 将器件置于压强小于 5 Pa 且避光的样品室中 (低温真空腔), 采用安徽万瑞冷电科技公司生产的 SV202 型闭循环低温制冷机制冷, 利用美国 Lakeshore 325 型测温控温仪进行温度控制和测试. 不同温度下的单根 ZnO 纳米带 I - V 特性曲线由半导体器件分析仪 (安捷伦 B1500A) 测得.

3 结果与讨论

图 1 是样品的 SEM 图像, 可以看到长数十微米, 宽约 1 μm 左右的纳米带被合成. 图 1 的插图是纳米带侧面放大的 SEM 图像, 能够估计出纳米带厚约 50 nm. 单根 ZnO 纳米带及其微电极的 SEM 图像由图 2 给出, 可以看出, ZnO 纳米带有效长度约为 40 μm . 插图为单根 ZnO 纳米带器件的结构示意图, 在具有氧化膜的硅片衬底上, ZnO 纳米带两端镀有 Ti/Au 金属微电极分别作为源极和漏极.

图 3 是单根 ZnO 纳米带分别在 100, 200 和 280 K 温度下的 I - V 特性曲线. 从图 3 中可以看出, 随温度的降低器件的电阻明显增加; 在不同测试温度下, I - V 特性曲线均为过零点的直线, 说明低温下 Ti/Au 电极与单根 ZnO 纳米带之间仍保持良好的欧姆接触. 根据室温下的 I - V 特性曲线, 得到室温下 ZnO 纳米带的电阻约为 3 M Ω , 按纳米带的平均厚度 50 nm, 估算出 ZnO 纳米带的电阻率约

为 0.4 $\Omega\cdot\text{cm}$.

为了考察纳米带的结晶质量, 测试了室温下 ZnO 纳米带 PL 谱, 如图 4 所示. 从图中可以看出, PL 谱由一个紫外发光峰和一个绿色发光带组成. 发光中心位于 380 nm 附近的紫外发光峰是近带边复合的结果, 中心处在 550 nm 附近的绿光发射带与 ZnO 晶格中的氧空位有关^[14,15]. 绿色发光带的波动, 来自于 J-Y HR800 测试系统的滤光片.

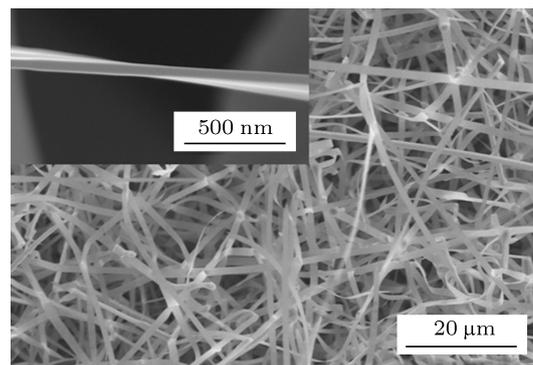


图 1 ZnO 纳米带 SEM 图像, 插图为放大的纳米带 SEM 图像

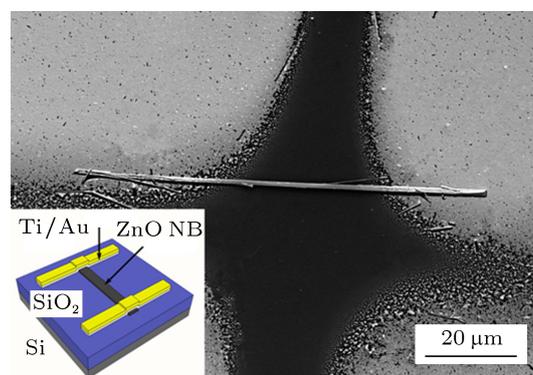


图 2 单根 ZnO 纳米带及其电极的 SEM 图像, 插图为单根 ZnO 纳米带及器件结构示意图

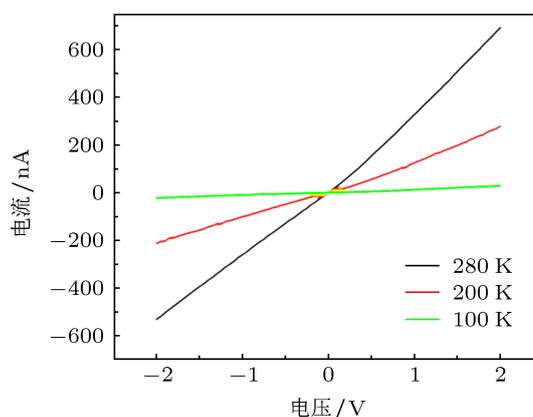


图 3 单根 ZnO 纳米带在 100, 200 和 280 K 温度下的 I - V 特性曲线

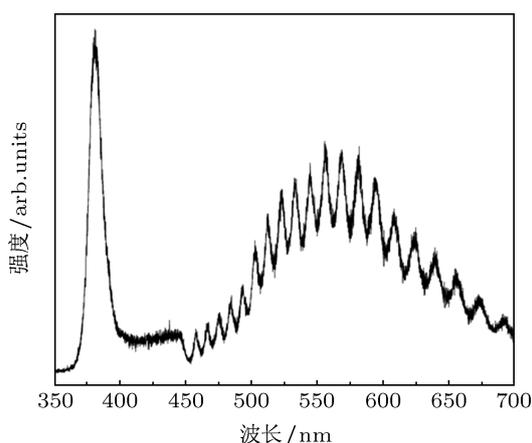


图4 室温下 ZnO 纳米带的 PL 谱

图 5 给出 20—280 K 温度区间内单根 ZnO 纳米带的电阻随温度变化的情况. 从图中可以明显看出, 在整个测试温度范围内纳米带的电阻随温度的降低而增大, 这一现象很好地反映出 ZnO 纳米带的半导体特性. 当温度从室温降低到 130 K 的过程中, 纳米带的电阻增加得比较缓慢. 但是当温度从 130 K 继续降低到 20 K 的过程中, 纳米带的电阻迅速增加. 这一现象表明在不同温度区间范围内, 单根 ZnO 纳米带电阻随温度的变化程度不同.

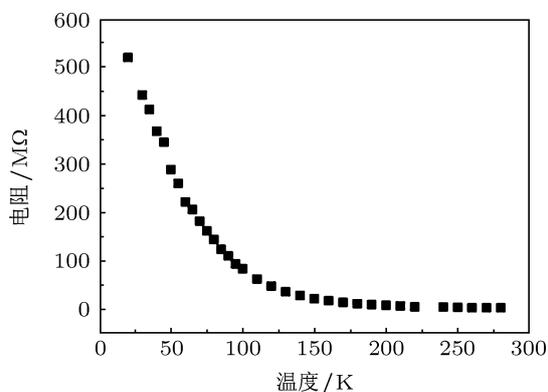


图5 20—280 K 温度区间内单根 ZnO 纳米带电阻随温度的变化

按照半导体电子运输的热激活传导机制, 温度和电阻的函数关系为

$$R = R_0 \exp(\Delta E / 2k_B T), \quad (1)$$

其中 k_B 是 Boltzmann 常数, ΔE 是活化能, R_0 是常数, R 是电阻, T 是温度.

为了研究电子运输机制, 给出 20—280 K 温度区间范围内单根 ZnO 纳米带 $\ln R-1/T$ 关系图, 如图 6 所示. 从图中可以看出, 在 130—280 K 温度区间

内, $\ln R-1/T$ 成线性关系, 温度低于 130 K 后, 逐渐偏离线性. 此现象揭示了在这两个温度区间范围内存在两种不同的运输机制 [8].

图 6 插图更清晰地显示出在 130—280 K 温度区间范围内, 单根 ZnO 纳米带 $\ln R-1/T$ 的线性关系, 在此温度区间 ZnO 纳米带中的电子运输机制为热激活传导机制. 根据热激活传导机制, 计算出此温度区间内电子的活化能 ΔE 约为 100 meV [16]. 因此, PL 谱可推断 ZnO 纳米带本征缺陷 (氧空位) 引入的缺陷能级为浅施主型 [17,18], 电子获得能量后从浅施主能级跳跃到导带作为自由电子参与导电.

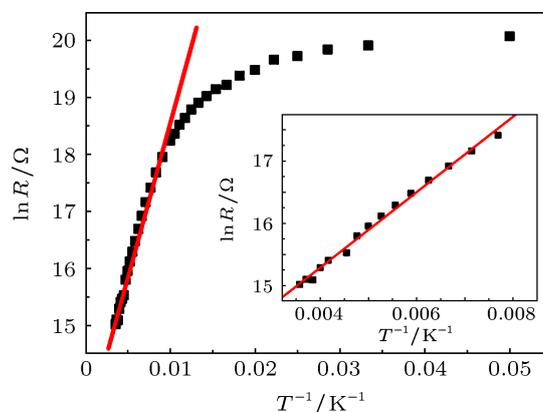


图6 20—280 K 温度区间范围内单根 ZnO 纳米带 $\ln R-1/T$ 关系, 插图为 130—280 K 温度区间范围内单根 ZnO 纳米带 $\ln R-1/T$ 关系

在更低温度区间 (< 130 K), 由于没有足够的能量将施主能级上的电子传导到导带 [8], 电子只能从一个被占据态跳跃到最近邻的空态并填满占据此态, 此时自由电子的导带传导并不占主导, 这种跳跃式传导机制称为近邻跳跃传导 [19]. 所以, 在较低温度时近邻跳跃传导代替热激活传导, 成为主导运输机制 [19,20]. 在此过程中, 跳跃电子同样需要活化能. 但这种活化能要比通过热激活传导的活化能小很多 [7].

4 结论

应用化学气相沉积法制备了 ZnO 纳米带, 并采用微栅模板法镀电极制作单根 ZnO 纳米带器件. 研究了单根 ZnO 纳米带的电阻在低温下不同温度区间内占主导的运输机制, 结果表明 130—280 K 区间热激活运输机制为主导, 在更低温度区间 (< 130 K) 近邻跳跃传导为主要运输机制.

- [1] Verma V P, Jeon H, Wang S H, Jeon M, Choi W 2008 *IEEE Trans. Nanotechnol.* **7** 782
- [2] Song S, Hong K H, Kwon S S, Lee T 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 263109
- [3] Fu X J, Zhang H Y, Guo C X, Xu J B, Li M 2009 *J. Semicond.* **30** 084002
- [4] Lauhon L J, Gudixsen M S, Wang D, Lieber C M 2002 *Nature* **420** 57
- [5] Lien C C, Wu C Y, Li Z Q, Lin J J 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 063706
- [6] Serin T, Yildiz A, Uzun S, Çam E, Serin N 2011 *Phys. Scr.* **84** 065703
- [7] Kumar R, Khare N 2008 *Thin Solid Films* **516** 1302
- [8] Sharma N, Granville S, Kashyap S C, Ansermet J P 2010 *Phys. Rev. B* **82** 125211
- [9] Majumdar S, Banerji P 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 063702
- [10] Jiang W, Gao H, Xu L L, Ma J N, Zhang E, Wei P, Lin J Q 2011 *Chin. Phys. B* **20** 3
- [11] Yuan Z, Gao H, Xu L L, Chen T T, Lang Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 057201 (in Chinese) [袁泽, 高红, 徐玲玲, 陈婷婷, 郎颖 2012 物理学报 **61** 057201]
- [12] Zhou J, Gu Y D, Hu Y F, Mai W J, Ping H Y, Bao G, Sood A K, Polla D L, Wang Z L 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 191103
- [13] Wan Q, Huang J, Lu A X, Wang T H 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 103109
- [14] Zhang X T, Xiao Z Y, Zhang W L, Gao H, Wang Y X, Liu Y C, Zhang J Y, Xu W 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 740 (in Chinese) [张喜田, 肖芝燕, 张伟力, 高红, 王玉玺, 刘益春, 张吉英, 许武 2003 物理学报 **52** 740]
- [15] Lin B X, Fu Z X, Jia Y B, Liao G H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2208 (in Chinese) [林碧霞, 傅竹西, 贾海波, 廖桂红 2001 物理学报 **50** 2208]
- [16] Lin Y F, Jian W B, Wang C P, Suen Y W, Wu Z Y, Chen F R, Kai J J, Lin J J 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 223117
- [17] Zhang S B, Wei S H, Zunger A 2001 *Phys. Rev. B* **63** 075205
- [18] Heo Y W, Tien L C, Norton D P, Kang B S, Ren F, Gila B P, Pearson S J 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 2002
- [19] Chiu S P, Lin Y H, Lin J J 2009 *Nanotechnology* **20** 015203
- [20] Tsai L T, Chiu S P, Lu J G, Lin J J 2010 *Nanotechnology* **21** 145202

Electrical properties of single ZnO nanobelt in low temperature*

Li Ming-Jie Gao Hong[†] Li Jiang-Lu Wen Jing Li Kai Zhang Wei-Guang[‡]

(Department of Physics, School of Physics and Electronic Engineering, Harbin Normal University, Ministry of Education Key Laboratory for Photoelectric Bandgap Materials, Harbin 150025, China)

(Received 8 February 2013; revised manuscript received 4 June 2013)

Abstract

ZnO nanobelts are synthesized using chemical vapors deposition method on silica substrate. The average width of the nanobelts is $\sim 1 \mu\text{m}$ and the length is dozens of micron. Single ZnO nanobelt device is assembled using the micro-grid template method. The current-voltage characteristics are linear and the resistance and resistivity of the ZnO nanobelt are calculated to be $\sim 3 \text{ M}\Omega$ and $\sim 0.4 \Omega\cdot\text{cm}$ at room temperature, respectively. It is found that there are two different conduction mechanisms through the single ZnO nanobelt, according to the temperature dependence of the resistance of the single ZnO nanobelt at 20–280 K. In the higher temperature range (130–280 K) the thermally activated conduction is dominant. However, as the temperature comes down ($< 130 \text{ K}$), the nearest-neighbor hopping conduction mechanism instead of the thermally activated conduction turns into the dominant conduction mechanism through the single ZnO nanobelt.

Keywords: ZnO, nanobelts, low temperature, transport mechanism

PACS: 73.63.Nm, 81.15.Gh, 81.05.Dz

DOI: 10.7498/aps.62.187302

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11074060, 51172058), and the Heilongjiang Provincial Department of Education Science and Technology Research Key Projects, China (Grant No. 12521z012).

[†] Corresponding author. E-mail: gaohong65cn@126.com

[‡] Corresponding author. E-mail: feigo1968@126.com