

ZnO 纳米线场效应管的制备及 I - V 特性研究^{*}

张 威¹⁾ 李梦轲¹⁾ 魏 强¹⁾ 曹 璐¹⁾ 杨 志²⁾ 乔双双³⁾

1) 辽宁师范大学物理与电子技术学院, 大连 116029)

2) 兰州大学化学系, 兰州 730000)

3) 大连理工大学物理与光电工程学院, 大连 116024)

(2007 年 10 月 20 日收到, 2008 年 2 月 22 日收到修改稿)

采用静电探针和原子力探针技术, 将化学气相沉积工艺制备的, 长度为 30—200 μm , 直径 80—750 nm 的单根半导体 ZnO 纳米线搭接在 Au, Zn, Al 不同功函的金属隔离沟道两端, 构建出了最基本的 ZnO 纳米线绝缘栅场效应管. 研究了沟道类型、纳米线直径、退火温度和外加栅压对 ZnO 纳米线场效应管 I - V 特性的影响. 利用半导体与金属材料肖特基接触、欧姆接触的产生机理及电子输运理论, 对结果进行了分析和讨论.

关键词: ZnO 纳米线, 场效应管, I - V 特性

PACC: 7280E, 7360L

1. 引 言

随着集成电路加工技术的不断发展, 器件加工尺度已进入 45 nm 范畴, 当今, 纳米尺度新型半导体材料和器件的制备和特性研究越来越成为半导体器件领域的研究热点. 通过将碳纳米管、硅纳米线等半导体纳米线直接搭接在金属隔离沟道电极两端, 世界上多个研究组已制作出了纳米尺度的新型场效应晶体管^[1], 研究发现, 这种由单根半导体纳米线组装的新型场效应晶体管^[2], 具有制备工艺简单, 成本低, 易于生产制造等特点. 对开发新型半导体器件有很大的参考和应用价值.

近来纳米氧化锌(ZnO)半导体材料的应用研究已成为世界范围内半导体材料领域的研究热点. ZnO 是宽禁带半导体材料, 室温下禁带宽度 $E_g = 3.37$ eV, 激子束缚能约为 60 meV, 有望替代 GaN 材料, 在发光和敏感器件的生产中得到应用^[3]. 目前, 世界范围内的一些研究小组已开展了利用一维 ZnO 纳米线组装场效应器件的初步研究^[4], 但结果中仍存在不少问题^[5], 亟待进一步分析研究.

本文采用静电探针和原子力探针技术, 将单根 ZnO 纳米线, 搭接在不同的金属沟道两端, 组装出了最基本的半导体 ZnO 纳米线绝缘栅场效应管. 利用

不同条件下, 半导体纳米线与金属沟道的接触特性和电子输运理论, 对 ZnO 纳米线场效应管的 I - V 特性进行了理论分析和讨论. 论文研究结果对 ZnO 半导体材料在微电子和光电子学产业的应用和开发都有一定的参考价值.

2. 实 验

2.1. ZnO 纳米线的制备

采用化学气相沉积(CVD)工艺制备 ZnO 纳米线. 首先将(111)Si 片分别在化学纯的 HF 酸、丙酮(分析纯)和去离子水中分别超声清洗 20 min, 再用乙醇超声脱水 15 min, 以干燥 N_2 吹干, 裁成 2 cm $\times$ 2 cm 的小片备用. 将分析纯 ZnO、活性炭及金属 Zn 粉末以 1:1:0.1 的摩尔比混合均匀, 仔细研磨后放入一小石英约束管(直径 2.5 cm, 长 50 cm)中心处. 将此约束管放入一两端开口的大石英反应管内(直径 3.5 cm, 长 120 cm), 并一起推入水平的管式炉中, 使反应原料位于管式炉的中心处. 实验前, 将 Si 片放入小约束管管口内的下风方向, 离反应原料约 23 cm 位置处. 大石英反应管一端接带质量流量计的供气系统, 另一端与大气直接相通. 从室温开始加热, 加热的同时向反应管通入流量为 50 ml/min 的高纯 Ar

^{*} 辽宁省教育厅创新团队项目(批准号: 2007T088)和辽宁省自然科学基金(批准号: 20072155)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: lmknwu@sina.com 或 limk@dlut.edu.cn

(99.999%) 到达 650℃ 后,再加入流量为 20 ml/min 的高纯 O₂(99.999%). 约束管中心原料温度设定为 1050℃, Si 片所在区域的温度约 900℃. 到达反应温度后, 沉积 30 min. 实验完成后, 停止加热并持续通入高纯 O₂ 和 Ar, 让反应管自然冷却到室温. 取出 Si 片后, 发现上面沉积了一层白色絮状 ZnO 沉积物.

2.2. ZnO 纳米线的表征

利用 X 射线衍射仪(XRD)(Rigaku D/MAX PSPC MDG 2000 辐射源为 Cu K α , $\lambda = 0.1540598$ nm)测试了 Si 片上沉积的 ZnO 样品的晶体结构, 用扫描电镜(KYKY-1010, SEM)和透射电镜(JEOL-2010, TEM)对样品的表面形貌和生长结构进行了分析表征.

2.3. ZnO 纳米线场效应管的制作与性能测试

1) 依据传统清洗工艺清洗好 p 型(111) Si 片, 用热氧化方法在 Si 片表面生长一层厚度约为 300 nm 的 SiO₂ 绝缘层, 裁成 1.5 cm $\times$ 3 cm 小片备用. 2) 利用热蒸发技术在 SiO₂ 表面分别镀上 Au, Al 和 Zn 三种不同的金属膜, 膜厚约为 150 nm, 采用传统光刻和离子束刻蚀技术在不同金属膜上分别加工出宽度分别为 5, 7 和 10 μ m 左右的隔离沟道. 3) 用脱脂棉蘸上少许 HF 酸溶液仔细除去加工好隔离沟道 Si 片背面的 SiO₂ 绝缘层, 使 p 型 Si 充分暴露出来, 并用碳导电胶(PA 19381-0656 USA)连接一抛光铜线做成栅极. 4) 将 CVD 法制备的白色 ZnO 纳米线絮状物用刀片从 Si 片上剥离于无水乙醇中, 超声分散后, 将其滴在干净的抛光 Si 片上, 乙醇挥发后, 在放大倍数为 1500 倍的光学显微镜下, 采用静电探针辅助原子力显微镜(AFM)针尖工艺将符合要求的 ZnO 纳米线筛选出来, 将其搭接在不同的金属沟道两端. 在金属沟道两端的金属膜上分别用碳导电胶连接一抛光铜线做成源—漏电极, 并引出测量导线, 注意碳导电胶不能接触纳米线. 5) 利用 I - V 特性测试仪对制作的场效应管的 I - V 特性进行了测试分析.

3. 结果与讨论

图 1 是 CVD 法在 Si 片上制备的 ZnO 纳米线样品的 XRD 谱图. 可看到谱图中三个最主要的衍射峰分别位于 $2\theta \sim 31.2^\circ$, 34.7° 和 36.5° 处, 对比 JCPDS 卡片, 发现这三个主要衍射峰分别对应六角纤锌矿结构 ZnO 的(100)、(002)和(101)晶面, 其晶格常数

分别为 $a = 0.3249$ nm, $c = 0.5206$ nm. 这三个衍射峰中(002)谱峰强度最高, 说明制备的 ZnO 纳米线有较明显的(002)生长趋势. 图中其他次要衍射峰也都与六角纤锌矿结构 ZnO 的晶面的特征衍射有关, 图中已对所有衍射峰的晶面指数进行了标定. 样品的 XRD 谱峰中没有发现其他杂质衍射峰, 说明我们制备的样品是六角纤锌矿结构的 ZnO 纳米线.

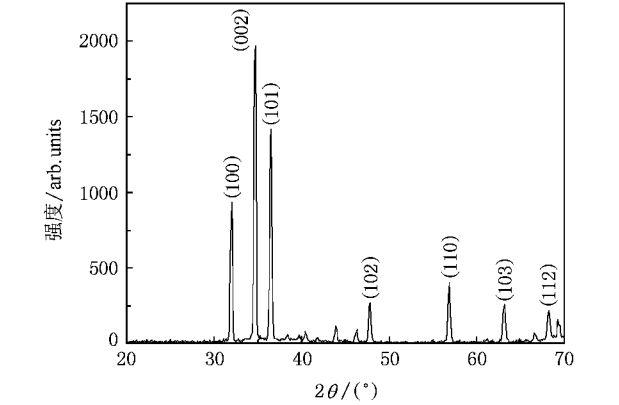


图 1 ZnO 纳米线样品的 XRD 谱图

图 2 为 ZnO 纳米线的典型 SEM 照片. 可看出, 采用在反应原料中加入少量 Zn 粉作为 ZnO 纳米线生长中的催化颗粒的实验方法可明显促进 ZnO 纳米线的生长. 生成的 ZnO 纳米线呈柱状, 表面光滑, 直径均匀, 取向较好. 纳米线直径约在 80—750 nm 范围, 长度约在 30—200 μ m 范围. 图 2 的插图是分散后 ZnO 纳米线的 TEM 图片, 由图片可看出, 纳米线表面光滑, 结构中缺陷较少, 具有明显的(002)方向生长特征.

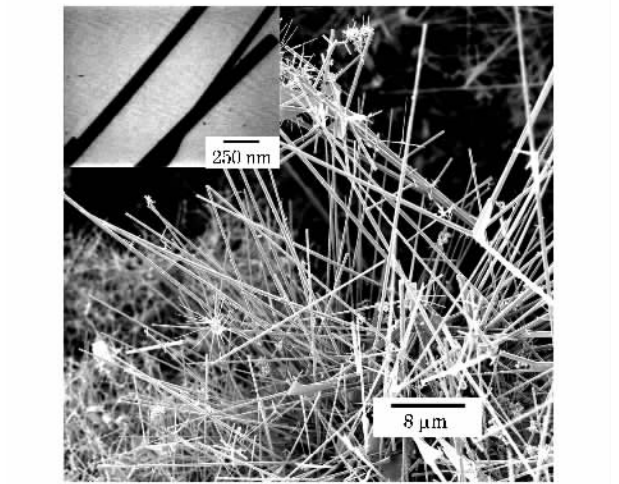


图 2 一维 ZnO 纳米线的 SEM 典型图片(插图为纳米线的 TEM 图片)

为研究 ZnO 纳米线自身的 $I-V$ 特性 , 首先将一根直径为 200 nm , 长度为 50 μm 的单根 ZnO 纳米线选出 , 放在石英玻璃上 , 用碳导电胶在其两端固定 , 连上 0.05 mm 直径的抛光铜线 , 测量了单根 ZnO 纳米线的 $I-V$ 特性 , 如图 3 所示 . 可看出 , $I-V$ 特性曲线类似单个 pn 结的整流特性曲线 . 其正向开启电压约为 24 V , 电压大于 24 V 时 , 电流迅速增加 . 反向偏压下 , 具有较明显的反向截止特性 , 当反向电压增加到 - 30 V 时 , 电流才开始出现 , 但电流增加幅度较弱 . Harnack 等人^[6]已研究过 ZnO 纳米线自身的整流特性 , 他们认为因 Zn-O 面在纳米线 c 轴方向上的周期排布 , 形成了 Zn-O 偶极面 , 偶极面之间 Zn-O 原子由于电荷相反 , 可造成一定的势垒梯度 , 导致传输电子形成的电流沿 c 轴方向并不对称 , ZnO 纳米线就表现出类似 pn 结的 $I-V$ 整流特性 . 我们的实验进一步证明了这个结论 .

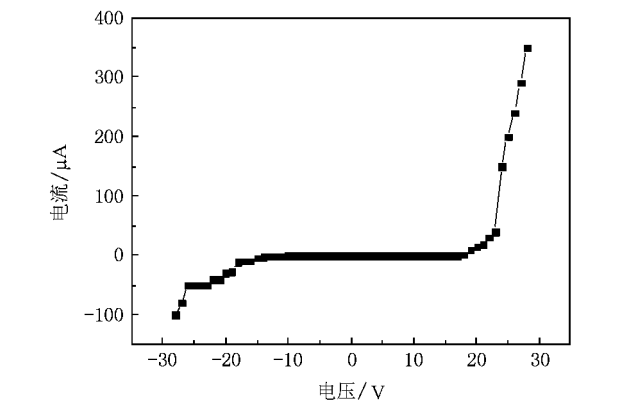


图 3 单根 ZnO 纳米线的 $I-V$ 特性

为进一步研究影响 ZnO 纳米线场效应管 $I-V$ 特性的各种因素 , 我们做了如下对比实验 . 首先将直径为 200 nm , 长度近似的三根纳米线 , 直接搭接在宽度分别为 5 , 7 和 10 μm 的 Au 沟道两端 , 制成三个不同宽度的 Au 沟道 ZnO 纳米线场效应管 , 图 4 给出了场效应管的结构和测试电路图 . 未加栅压条件下 , 测量了三个不同沟道宽度场器件的 $I-V$ 特性 , 图 5 给出了三个器件 $I-V$ 特性的对比曲线 , 其插图是一组装好的 ZnO 纳米线场效应管的典型 SEM 照片 . 研究发现 , 相同的实验条件下 , 5 μm 器件的 $I-V$ 曲线在正反电压下都表现出一定的对称性 , 源—漏间电流随电压的变化率也较大 . 而随着沟道宽度的增加 , 7 和 10 μm 的器件 $I-V$ 曲线对称性和变化率都呈现下降趋势 . 特别是 10 μm 器件 , 其 $I-V$ 曲线表现出明显的正向导通 , 反向截止的整流特性 , 且其正向电

流随电压的变化率比 5 μm 的器件要小 .

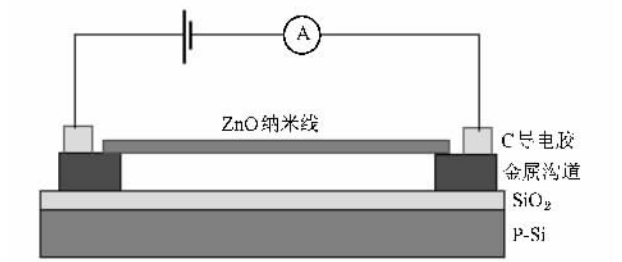


图 4 ZnO 纳米线场效应管结构简图

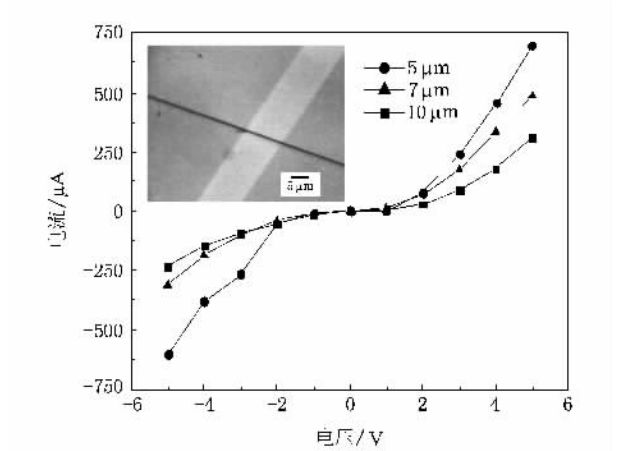


图 5 用直径为 200 nm 的 ZnO 纳米线组装的不同 Au 沟道宽度器件 $I-V$ 特性对比 (插图是典型器件的 SEM 照片)

依照半导体接触理论 , 当 ZnO 纳米线搭接在 Au 沟道两端 , 根据二者功函数关系 , Au 表面和 ZnO 之间一般将形成肖特基接触 . 当用相同直径的 ZnO 纳米线制作器件时 , 沟道宽度较小时 , 接触面上 , 金属膜层的粗糙度的相对变化较小 , 纳米线与金属膜面的范德瓦耳斯作用力较大 , ZnO 纳米线两端与金属沟道的接触部分的作用力大小和接触类型也较一致 , 易形成两个势垒高度近似的肖特基势垒 . 此时 , 可将其等效为两个背靠背的 pn 结 , 故图 5 中 5 μm 宽度器件 $I-V$ 曲线在正反电压下都表现出一定的对称性 . 而随器件沟道宽度的增加 , 沟道两端金属膜层的粗糙度和纳米线表面生长缺陷对接触特性的影响都会同时增大 , ZnO 纳米线两端的接触电阻也随之增加 , 同时 , 纳米线两端与金属沟道连接处的作用力大小与肖特基势垒高度的差异性也会增加 , 故 10 μm 较宽沟道器件就易表现出正向导通 , 反向截止的整流特性 , 同时因接触电阻相对较大 , 器件的电流随电压变化率也小^[7] .

我们还将直径分别为 100 , 200 , 500 , 700 nm 的纳

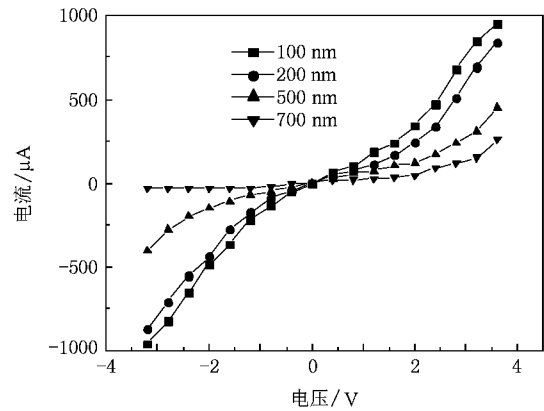


图 6 Au 沟道宽度 $7\text{ }\mu\text{m}$,不同直径 ZnO 纳米线场效应管的 I - V 特性对比

米线直接搭接在宽度为 $7\text{ }\mu\text{m}$ 的 Au 沟道两端 ,制成了四种场效应管 ,在未加栅压下 ,比较了四种器件的 I - V 特性 ,图 6 给出了 I - V 特性的曲线对比图 .结果显示 ,纳米线直径为 100 ,200 ,500 nm 的器件 ,正反偏压下 ,其 I - V 曲线都呈较规则对称分布特性 ,随正反偏压的增加 ,器件的电流也随之增加 .在相同的偏压下 ,随纳米线直径的增加 ,器件的电流也随之下降 .直径为 700 nm 的器件 , I - V 曲线却表现出一定的正向导通 ,反向截止的整流特性 .这进一步说明 ,除 ZnO 纳米线内部 Zn-O 偶极面在 c 轴方向上的周期排布形成的界面势垒外 ,场效应管中 ZnO 纳米线与金属沟道的接触特性是决定器件 I - V 特性的最重要因素 .沟道宽度相同的器件 ,直径较小的 ZnO 纳米线两端与 Au 膜间较容易形成接触电阻较小 ,势垒高度比较对称的肖特基接触 ,器件的 I - V 曲线就较容易呈现出对称分布特性 ,且器件的电流随电压变化率大 .而直径较大的纳米线器件 ,其 I - V 曲线主要表现出正向导通 ,反向截止的整流特性 ,且器件的电流随电压变化率小^[8] .此结果与图 5 的分析内容完全一致 .

为了进一步研究 ZnO 纳米线与金属沟道的接触特性对器件 I - V 特性的影响 ,在 100 和 200℃ 条件下 ,我们分别对 100 ,200 ,500 ,700 nm 四种不同直径纳米线制作的 Au 沟道器件进行了退火处理 ,退火时间分别为 1 h 和 6 h .结果如图 7 (a) (b) 所示 .

由图 7 (a) (b) 可看出 ,相对于未退火器件 ,随退火温度和时间的增加 ,在零偏压处 ,退火后所有器件的 I - V 曲线都变得更加平缓 ,曲线水平部分长度有所增加 ,说明器件的开启电压都有所增加 ,但器件开启后 ,所有组装器件的 I - V 曲线电流随电压的变

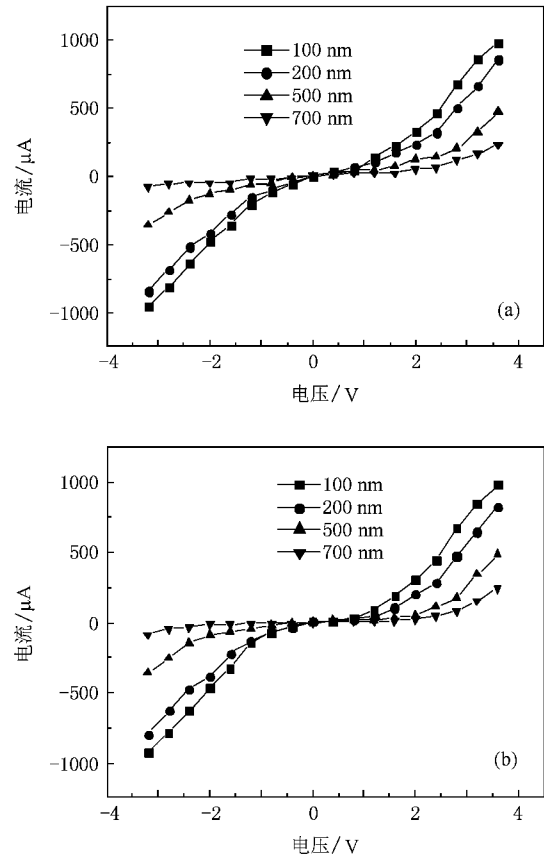


图 7 不同直径纳米线制备的 Au 沟道场效应管的 I - V 特性对比
(a) 100℃ 退火 (b) 200℃ 退火

化率并无明显变化 .根据半导体热电子发射理论^[9] ,在温度远小于半导体材料与金属熔点的情况下 ,随退火温度的提高 ,ZnO 纳米线与 Au 表面肖特基接触的势垒高度会逐渐增大 .同时 ,适度的退火一般不会改变纳米线与沟道表面的接触电阻 .这个结论与图 7 (a) (b) 中的实验结果基本一致 .

为了研究场效应管 I - V 特性与金属沟道材料功函数间的相互关系 ,我们分别制备了宽度为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的 Au ,Al ,Zn 的三种不同金属沟道 ,并在沟道两端搭接一根直径均为 100 nm 的 ZnO 纳米线 ,制作出 Au ,Al ,Zn 三种不同金属沟道类型的场效应管 .在未加栅压的条件下 ,对三个器件的 I - V 特性进行了分析 ,图 8 是实验结果对比图 .

测试发现 ,Au 沟道场效应管的 I - V 特性呈明显的正反偏压对称分布特征 ;而 Zn 和 Al 场效应管的 I - V 特性曲线大致呈直线关系 ,但 Zn 比 Al 的倾斜程度要大一些 .我们认为 ,因制备的 ZnO 纳米线中存在较多的 Zn 填隙和 O 空位 ,其导电类型一般为 n 型半导体 ,目前研究者普遍认为 n 型 ZnO 半导体的功

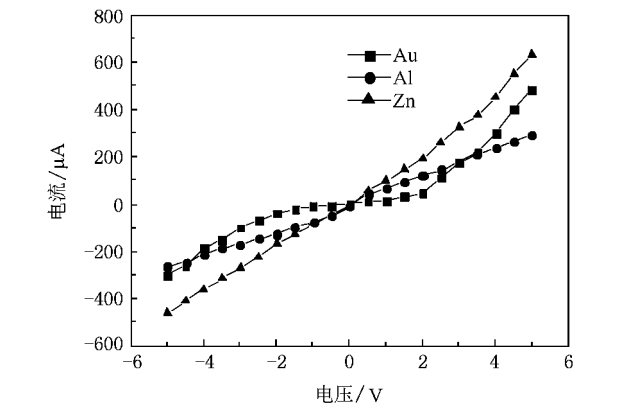


图 8 Au ,Al Zn 三种不同金属沟道场效应管 $I-V$ 特性对比(纳米线直径、沟道宽度相同)

函数大小 W_s 为 4.40 eV 左右^[10]. 当金属与 n 型 ZnO 半导体纳米线接触时,若金属功函 W_m 的值大于半导体的功函值 W_s 时,半导体中的电子更易于从半导体扩散到金属中,会在半导体表面会形成一个正的空间电荷区,它使半导体表面电子的能量高于体内,其能带向上弯曲,可在金属与半导体接触面间形成表面势垒,在势垒区中,空间电荷主要由电离施主形成,电子浓度要比体内小得多,将在金属与半导体的接触面间形成一个高阻的阻挡层,金属和半导体之间就将形成肖特基接触;反之,当 $W_m < W_s$ 时,金属中的电子更易于从金属扩散到半导体中,在半导体表面就会形成一个负空间电荷区,半导体表面电子浓度比体内高得多,形成一个高电导区,它是反阻挡层,反阻挡层是个较薄的阻挡层,它对半导体和金属接触电阻的影响很小,所以金属和半导体就会形成欧姆接触^[11]. 所以当接触金属的功函数大于 ZnO 半导体纳米线材料的功函数,即 $W_m > 4.40$ eV 时,金属和半导体之间就是肖特基接触;反之,就是欧姆接触. 经查金属的功函数表,Au ,Al ,Zn 的功函数分别为 5.2 4.25 3.8 eV. 所以 ,Au 和 ZnO 半导体之间形成的是肖特基接触,而 Al ,Zn 和 ZnO 半导体之间是欧姆接触,且 Zn 要比 Al 的欧姆接触特性更明显. 所以图 8 中 ,Au 沟道制备的器件就表现出更好的整流特性,而 Al ,Zn 沟道制备的器件,其 $I-V$ 特性呈现出直线关系.

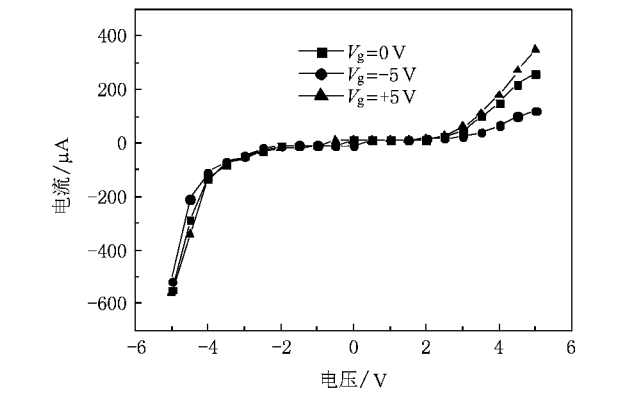


图 9 不同栅压下 Au 沟道场效应管的 $I-V$ 曲线

场效应管的重要特性是外加栅压能调节或控制源—漏极间电流的大小. 我们研究了 Au 沟道 ZnO 纳米线场效应器件外加栅压调节源—漏极间电流的能力. 对制备的纳米线直径 120 nm ,沟道宽度 10 μ m 的一个典型场效应器件,实验中所加的栅压分别是 -5 V 0 ,+5 V 结果发现,在不同的外加栅压下,该器件源—漏间电流大小出现了较明显的变化. 图 9 是不同外加栅压下,该器件源—漏间电流变化的实验曲线,从该图中可看出,其 $I-V$ 特性曲线仍是对称分布的,随器件外加栅压由负变到正,器件源—漏间电流也随之增加,正向栅压越大,整流比也变得越大. 这说明本实验制作的 ZnO 纳米线场效应管方便的通过栅压来调节源—漏间的电流,达到了场效应管应用的基本要求.

4. 结 论

ZnO 纳米线与金属沟道的接触特性是影响 ZnO 纳米线场效应管 $I-V$ 特性的主要因素. 研究发现,直径较小的纳米线与沟道膜间较易形成电阻较小的肖特基接触,其 $I-V$ 曲线都呈较规则的对称分布特性. 而直径较大纳米线组装的器件,因与金属沟道接触不易稳定,可能在两个接触点处形成接触电阻较大、势垒高度差异较大的肖特基结,器件的 $I-V$ 曲线易表现出正向导通,反向截止的整流特性. 研究结果还表明,ZnO 纳米线绝缘栅场效应器件在微电子学和光电子学中具有一定的使用、研究价值.

[1] Batista P D , Mulato M 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 143508

[2] Sun C W , Liu Z W , Qing F W ,Zhang Q Y ,Liu K , Wu S F 2006

- Acta Phys. Sin.* **55** 1390 (in Chinese) [孙成伟、刘志文、秦福文、张庆瑜、刘 琨、吴世法 2006 物理学报 **55** 1390]
- [3] Ryu Y R , Lee T S , Lubguban J A , White H W , Park Y S , Youn C J 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 153504
- [4] Chang Y L , Zhang Q F , Sun H , Wu J L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2399 (in Chinese) [常艳玲、张琦锋、孙 晖、吴锦雷 2007 物理学报 **56** 2399]
- [5] Kim H , Sigmund W 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 2085
- [6] Harnack O , Pacholski C , Weller H 2003 *Nano Lett.* **3** 1097
- [7] Zhuge F , Zhu L P , Ye Z Z , Ma D W , Lu J G , Huang J Y , Wang F Z , Ji Z G , Zhang S B 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 09213
- [8] Lao C S , Liu J , Gao P X , Zhang L S , Davidovic D , Tummala R , Wang Z L 2006 *Nano Letters* **6** 263
- [9] Deelman P W , Bicknell-Tassius R N , Nikishin S 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 2172
- [10] Sun T D , Xie J C , Liang J 2006 *Journal of University of Science and Technology of China* **36** 0328 [孙腾达、谢家纯、梁 锦 2006 中国科学技术大学学报 **36** 0328]
- [11] Liu E K , Zhu B S , Luo J S 2004 *Semiconductor Physics* (Beijing : national defence industry press) p180—181 (in Chinese) [刘恩科、朱秉升、罗晋生 2004 半导体物理学 (北京 国防工业出版社) 第 180—181 页]

Fabrication and I - V characteristics of ZnO nanowire-based field effect transistors^{*}

Zhang Wei¹⁾ Li Meng-Ke^{1)†} Wei Qiang¹⁾ Cao Lu¹⁾ Yang Zhi²⁾ Qiao Shuang-Shuang³⁾

¹⁾ (School of Physics and Electronic Technology , Liaoning Normal University , Dalian 116029 , China)

²⁾ (Department of Chemistry , Lanzhou University , Lanzhou 730000 , China)

³⁾ (School of Physics and Optoelectronic Technology , Dalian University of Technology , Dalian 116024 , China)

(Received 20 October 2007 ; revised manuscript received 22 February 2008)

Abstract

The ZnO nanowire-based insulation gate field effect transistors were fabricated by connecting single ZnO nanowires across three kinds of symmetrical metal trenches (Au , Zn and Al thin films) with different widths. In the testing processes , the traditional ion beam eroding technology , electronic probe , and atom force microscopy probe methods were employed. The I - V characteristics of various synthesized ZnO nanowire-based devices were researched. The results showed that the main effecting factor on the I - V characteristic is the type of contact between the ZnO nanowire and the surface of different trenches , which may be of the Ohmic or the Schottky contact type in different cases. Finally , the I - V characteristics of the fabricated devices had been discussed by using the electron transport mechanism.

Keywords : ZnO nanowires , field effect transistor , I - V characteristic

PACC : 7280E , 7360L

^{*} Project supported by the Innovation Team Foundation of Educational Department of Liaoning Province , China (Grant No. 2007T088) , the Natural Science Foundation of Liaoning Province , China (Grant No. 20072155).

[†] Corresponding author. E-mail : lmknwnu@sina.com or link@dlut.edu.cn