

原子力显微技术研究 ZnO 纳米棒的压电放电特性^{*}

邵铮铮[†] 王晓峰 张学鹭 常胜利

(国防科技大学理学院物质与材料科学实验中心,长沙 410073)

(2009 年 3 月 22 日收到,2009 年 5 月 22 日收到修改稿)

在原子力显微镜的接触扫描模式下,研究了半导体 ZnO 纳米棒的压电放电特性.采用两步湿化学法制备沿 *c* 轴择优生长的 ZnO 纳米棒阵列,利用镀 Pt 探针接触扫描 ZnO 纳米棒获得峰值达 120 pA 电流脉冲,脉冲持续时间可达 30 ms,电流脉冲与纳米棒的形貌存在对应关系.镀 Pt 探针与 ZnO 纳米棒接触形成肖特基二极管,*I-V* 特性研究表明放电的 ZnO 纳米棒压电电势必须大于 0.3 V,以驱动肖特基二极管并输出电流.放电时肖特基二极管的结电阻达吉欧(GΩ)量级,是影响压电电势输出的主要因素.

关键词: ZnO, 纳米棒, 压电放电, 肖特基接触

PACC: 7280E, 7760

1. 引言

ZnO 是一种重要的宽带隙 II-VI 族氧化物半导体材料,通常为稳定的六方纤锌矿晶体结构. ZnO 纳米结构具有优良的发光特性和电学特性,可以应用于多种电子器件,如光电探测器^[1]、电致发光器件^[2,3]、场效应管^[4,5]、气敏传感器^[6]和生物传感器等^[7].特别是一维 ZnO 纳米结构压电效应与半导体特性的耦合,能够实现纳米尺度下的压电放电功能^[8].因此它是一种理想的构造压电式纳米发电机的材料.2006 年, Wang 等人实现了基于 ZnO 纳米棒阵列的压电电荷输出并提出压电式纳米发电机的概念^[9].建立由超声驱动的压电式纳米发电机实验模型^[10].这一重大发现为实现纳米尺度下的电源系统提供新的思路,开启纳米科学和技术的新篇章.但是在 Wang 等人关于 ZnO 纳米棒压电放电的实验中,测得 500 MΩ 负载上输出电压最大峰值只有 9 mV^[9].有学者指出 9 mV 的输出电压小于热电势(25 mV),可能是测试系统的噪声,以此质疑压电式纳米发电理论^[11].而 Gao 等人建立 ZnO 纳米棒压电电势分布的计算模型,计算结果显示 ZnO 纳米棒受力轻度弯曲时端面的压电电势在 0.1 V 量级^[12].因此有必要深入研究 ZnO 纳米棒的压电放电特性,尤其需

要分析影响压电电势输出效率的主要因素.

本文利用两步湿化学法制备的 ZnO 纳米棒阵列在原子力显微镜(AFM)下观测到压电放电信号,从纳米尺度下 Pt 金属-ZnO 半导体肖特基接触特性出发,研究压电式纳米放电系统的内阻特性.结果显示压电放电时镀 Pt 探针与 ZnO 纳米棒接触形成的肖特基二极管结电阻高达吉欧(GΩ)量级,是影响 ZnO 纳米棒压电电能输出效率的主要因素.

2. 实 验

2.1. ZnO 纳米棒阵列薄膜的制备和表征

本实验采用两步湿化学法在石英基片上制备 ZnO 纳米棒阵列薄膜^[13,14].首先,利用溶胶-凝胶(sol-gel)方法在洁净的石英基片上修饰 ZnO 纳米颗粒薄膜作为“晶种”衬底,然后将“晶种”衬底放入硝酸锌和六次甲基四胺的混合溶液体系中,水热法在“晶种”衬底上生长一层致密的 ZnO 纳米棒阵列薄膜.样品的显微结构和形貌由 Hitachi S-4800 扫描电子显微镜(SEM)观察,加速电压 5.0 kV,放大倍数 50×10^3 . ZnO 纳米棒阵列的 SEM 图显示纳米棒的平均直径约 90 nm(图 1),长度约 1 μm,呈六棱柱形几何结构. X 射线衍射(XRD)谱图由 Rigaku D/MAX2200

^{*} 国家高技术研究发展计划(863 计划)项目(批准号 2009AA01Z114)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: zzshao@nudt.edu.cn

X 射线衍射仪测定 ,Cu 靶 $K\alpha$ 射线 $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$,电压 50 kV ,电流 300 mA .图 2 中 XRD 谱显示 ZnO 纳米棒(002)晶面衍射峰较强 ,ZnO 纳米棒阵列沿 c 轴方向择优生长 .

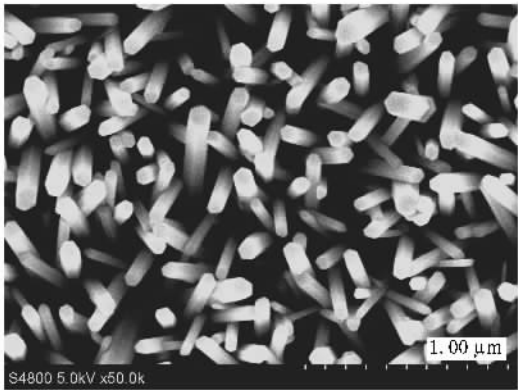


图 1 ZnO 纳米棒阵列的 SEM 图

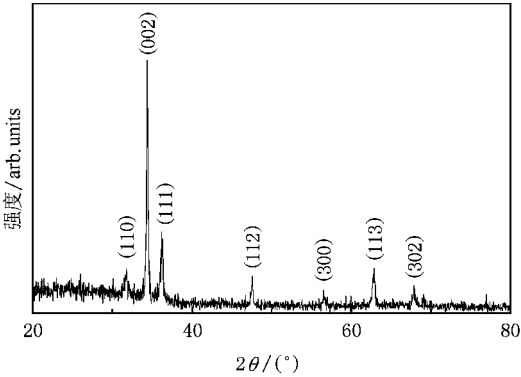
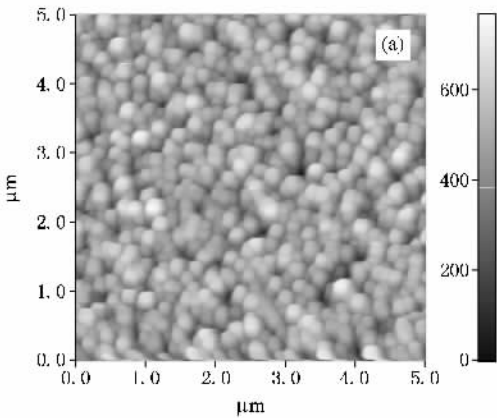


图 2 ZnO 纳米棒阵列薄膜的 XRD 谱

2.2. 压电放电实验和 $I-V$ 曲线测试

ZnO 纳米棒压电放电行为由 NT-MDT SOLVER



PRO 原子力显微镜 (AFM) 进行测试 .在接触模式下 ,采用导电的 CSG11 镀 Pt 探针扫描 ZnO 纳米棒阵列薄膜 .探针悬臂的力常数 0.1 N/m ,针尖锥角 22° ,针尖曲率半径 35 nm ,在探针和样品间施加 23 nN 恒压力 ,扫描区域 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$,单线扫描频率 1 Hz .用导电银胶将 ZnO 薄膜与 AFM 系统自带的电流测试单元连接成电流回路(图 3) ,扫描过程中同时得到形貌图和电流图 .电流测试单元检测下限是 30 fA ,噪声电流 25 fA ,测试过程中没有对电流回路施加偏压 .

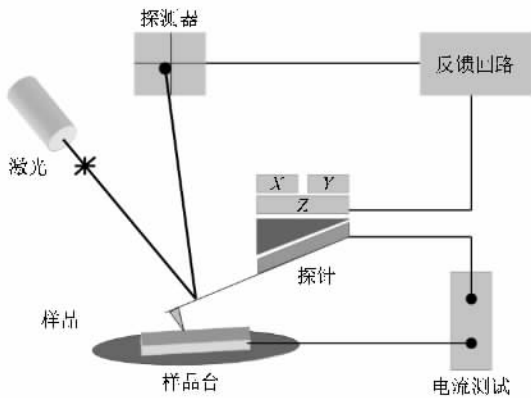


图 3 测试 ZnO 纳米棒压电放电现象的实验设置

镀 Pt 探针与 ZnO 纳米棒接触的 $I-V$ 特性测试仍由 AFM 系统完成 ,维持探针与样品间压力 23 nN 不变 ,在探针和样品间施加偏压 ,并测量回路中的电流 ,通过改变偏压获得电流与偏压的关系曲线 .

在 AFM 系统的轻敲模式下 ,观察了 ZnO 纳米棒阵列的形貌 ,采用 NSG01 探针 ,悬臂谐振频率 143 kHz ,针尖锥角 22° ,针尖曲率半径 10 nm .

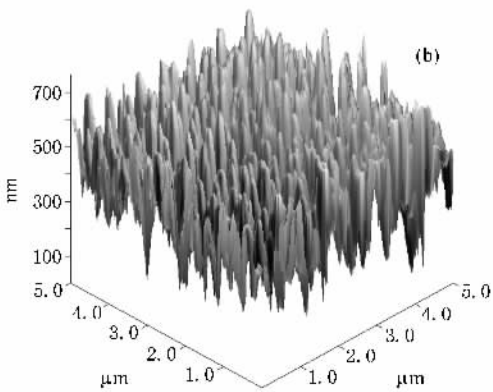


图 4 ZnO 纳米棒阵列的 AFM 图 (a)二维图 (b)三维图

3. 结果与讨论

图 4 是在轻敲模式下获得的 ZnO 纳米棒阵列的 AFM 图,得到的形貌受到探针针尖形状的调制.AFM 图中包含了纳米棒阵列的高度信息,图 4(b)显示各纳米棒顶端相互分立,探针深入纳米棒间的空隙达 700 nm,因此在接触模式下纳米棒受探针扫描而轻度弯曲时,不至于触及其他纳米棒,有利于对形貌图的分析.

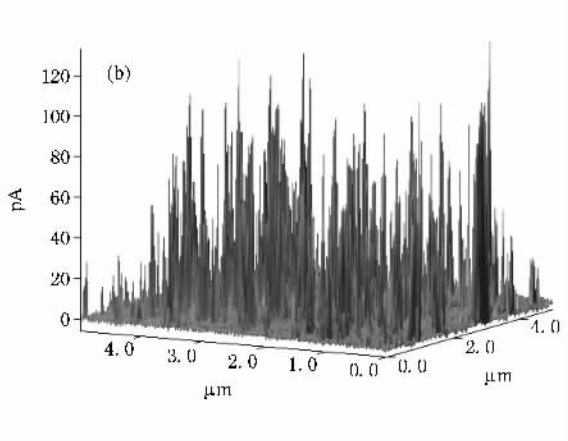
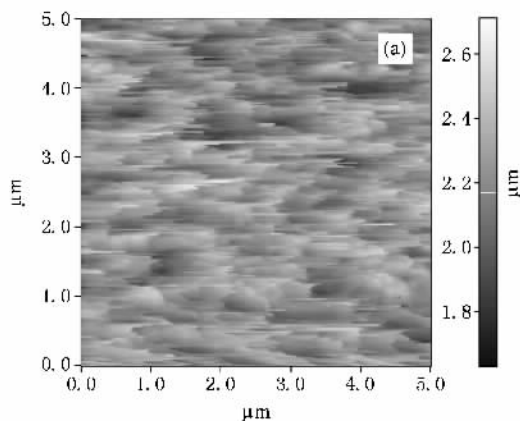


图 5 AFM 接触扫描 ZnO 纳米棒阵列获得的形貌图(a)和电流图(b)

该放电现象的物理解释为^[9]:ZnO 纳米棒是纳米尺度的压电材料,被镀 Pt 探针侧向力作用时产生一个应变场,纳米棒的被拉伸侧面和被压缩侧面产生极化电荷而形成电势差,被拉伸面为正压,被压缩面为负压,ZnO 具有 n 型半导体特性,电子亲和能是 4.2 eV,Ag 的功函数是 4.2 eV,在界面处无势垒,即 ZnO-Ag 的接触是欧姆型的,Pt 具有较大的功函数 5.65 eV,Pt-ZnO 接触形成肖特基结^[16],表现出单向导电的整流效应,镀 Pt 探针的电势几乎为 0,与 ZnO 纳米棒被拉伸面接触相当于负偏的肖特基二极管,压电电荷在纳米棒上不断积累,探针与被压缩面接触时相当于正偏的肖特基二极管,在正压电电压的驱动下,电子从纳米棒流向探针,回路电流迅速升高,自由电子的流动能够中和分布在纳米棒中的离子电荷,降低纳米棒上的实际电势,使电流输出减小直到 0.

分别从形貌图 5(a)和输出电流图 5(b)中提取相对应的扫描线,比较电流脉冲与 ZnO 纳米棒形貌之间的对应关系,如图 6(a),纳米棒形貌均向探针扫描方向偏斜,说明纳米棒受到探针侧向力作用产

为研究 ZnO 纳米棒压电放电行为,镀 Pt 探针接触扫描 ZnO 纳米棒阵列,同时记录表面形貌和输出电流信号.形貌图 5(a)由大量跳线组成,由探针在扫描过程中不断对纳米棒施加作用力引起,从形貌数据可以计算 ZnO 纳米棒的弯曲程度和弹性模量^[15].在输出电流信号图 5(b)中,观察到许多尖锐的放电峰,最大峰值达到 120 pA,远大于系统噪声.图 1 显示 ZnO 纳米棒阵列中纳米棒的平均密度约 $30/\mu\text{m}^2$,图 4(b)显示电流脉冲的平均密度约 $18/\mu\text{m}^2$,因此约有 60%的纳米棒对外输出电流.

生弯曲,每次放电都在形貌的最高点附近,即探针处于纳米棒的顶端.探针以 $5 \mu\text{m/s}$ 的速度扫描时,与图 6(b)对应的纳米棒放电持续时间约为 30 ms.由于金属与 n 型半导体点接触形成的肖特基二极管结电容很小,因此不能用单一的等效电容来解释本实验中较长的放电时间.作者认为探针扫描到纳米棒端面正电压部分时肖特基二极管开始导通,由于纳米棒具有一定的直径,探针将继续压迫纳米棒端面使其弯曲,在这一过程中纳米棒将持续产生压电电势并驱动肖特基二极管,直到探针与纳米棒完全分离.图 6(c)描述了探针扫描单根纳米棒时从接触到分离的过程,过程 a—e 分别对应图 6(b)中的各转折点,在扫描过程 c 和 d,镀 Pt 探针-ZnO 纳米棒肖特基二极管均导通,并对外输出电流.

电流回路中的阻抗是影响电流脉冲强度的因素之一,主要存在于压电放电结构中,一部分是 ZnO 纳米棒阵薄膜的电阻以及单根纳米棒的径向电阻,另一部分是镀 Pt 探针与 ZnO 纳米棒在纳米尺度下的接触电阻.Pt-ZnO 肖特基二极管具有非线性电阻特性,图 7 中镀 Pt 探针-ZnO 纳米棒接触的 $I-V$ 曲

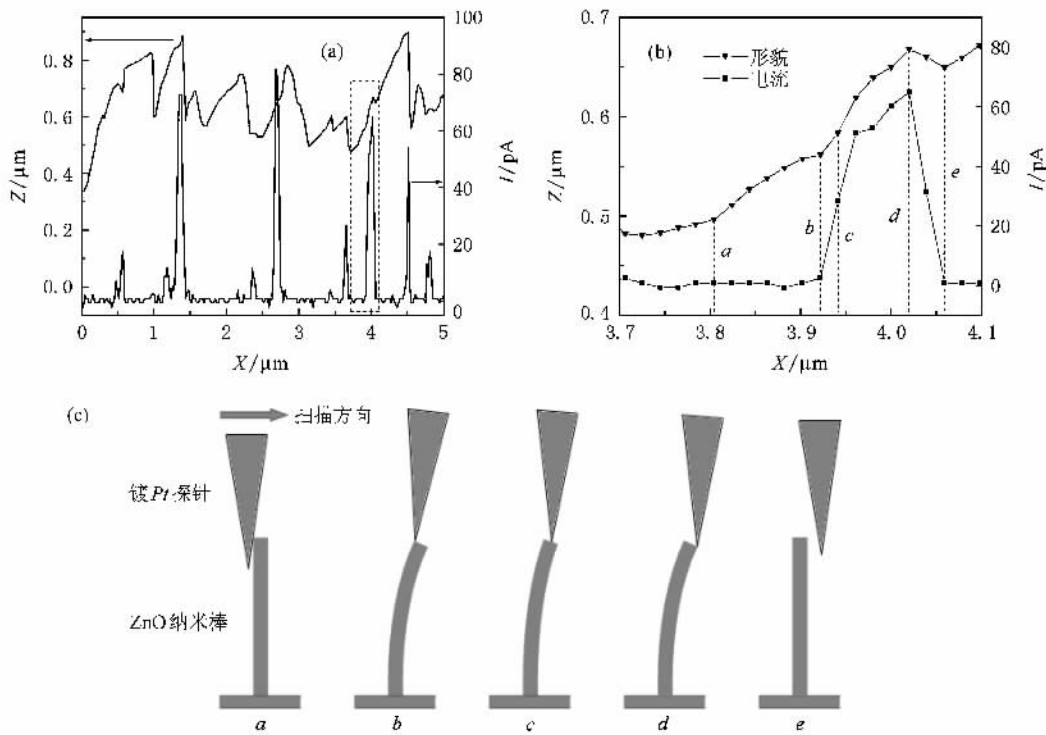


图 6 形貌和输出电流的对应关系图 (a)同一扫描线的形貌与电流 (b)是(a)中虚线框的放大图 (c)是探针扫描纳米棒的过程,与(b)中各转折点对应

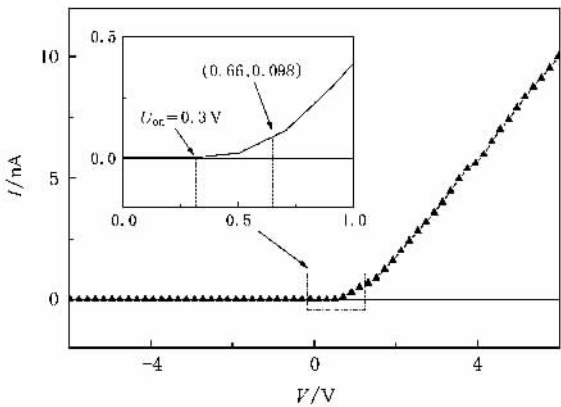


图 7 镀 Pt 探针-ZnO 纳米棒肖特基接触的 $I-V$ 曲线(插图是虚线框中曲线的放大)

线显示,要使二极管正向导通并使电流达到明显数值,所需偏压要大于开启电压 $U_{on} \approx 0.3\text{ V}$,即只有当探针接触到的纳米棒端面压电电势高于 0.3 V 的区域时,ZnO 纳米棒中的自由电子才能穿过势垒,在回路输出定向电流.通常认为导通后在 U_{on} 附近电流随偏压按指数规律增大,电阻从极大按指数规律减小. $I-V$ 曲线在 $2\text{--}6\text{ V}$ 偏压区域呈现线性关系,拟合得到电阻值约 $480\text{ M}\Omega$.要获得镀 Pt 探针与 ZnO 纳米棒肖特基二极管放电时的结电阻,须要确定施加在二极管上的偏压,即探针与纳米棒接触点的压

电电势.文献 [12]建立了 ZnO 纳米棒弯曲时端面电势分布的计算模型,计算端面最大压电电势的公式可简写为

$$\varphi_{\max} = k \cdot \frac{d^3}{l^3} \cdot v_{\max}, \quad (1)$$

式中 k 是与 ZnO 材料弹性模量、介电常数以及压电系数相关的系数(尺寸效应有影响,本文采用文献 [12]中给出的值 $3.37 \times 10^9\text{ m}^{-1}$), d 是纳米棒的直径, l 是纳米棒的长度, $v_{\max}$ 是纳米棒弯曲时顶端偏离的距离.考虑到与图 5(b)对应的 ZnO 纳米棒放电强度较大,ZnO 纳米棒阵列底端连续,忽略探针扫描时的偏转,分别近似取值 $d = 100\text{ nm}$, $l = 800\text{ nm}$, $v_{\max} = 100\text{ nm}$,计算得到最大压电电势约 0.66 V .该压电电势大于且临近开启电压 U_{on} ,在 $I-V$ 曲线中对应电流值约 0.098 nA ,因此回路中的等效电阻约 $6.7\text{ G}\Omega$,远大于 $I-V$ 曲线线性区域对应的电阻,可以近似为镀 Pt 探针和 ZnO 纳米棒肖特基二极管在此放电状态下的结电阻.

作为在纳米尺度下将机械能转换成电能并对外输出的压电发电系统,镀 Pt 探针与 ZnO 纳米棒肖特基二极管的巨大结电阻($\text{G}\Omega$ 量级),使得过多的压电能损失在发电系统内部,不利于向外输出电能.如果要提高发电系统的电能输出效率,则须减小系

统的内部电阻,可以选择较小开启电压的金属材料或采用更高压电系数的纳米材料.

4. 结 论

本文采用两步湿化学方法制备出沿 c 轴择优生长的 ZnO 纳米棒阵列,在 AFM 环境下利用导电的镀 Pt 探针接触扫描 ZnO 纳米棒阵列,实现了在纳米

尺度下压电电荷的输出. ZnO 纳米棒的电流输出峰达到 120 pA,放电峰的持续时间较长,且与 ZnO 纳米棒被探针弯曲的形貌相对应,说明探针扫描纳米棒时存在连续放电现象. $I-V$ 曲线表明 ZnO 纳米棒的压电势处于 Pt-ZnO 肖特基二极管的开启电压附近,对应 G Ω 量级的结电阻,不利于压电电能的输出.如何减小压电电能在发电系统内部的损耗有待进一步研究.

- [1] Sheu J K, Tun C J, Lim S W 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 043506
- [2] Luo L, Zhang Y, Mao S S, Lin L 2006 *Sensors and Actuators A* **127** 201
- [3] Wang Y X, Zhang Q F, Sun H, Chang Y L, Wu J L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1141 (in Chinese) [王艳新、张琦锋、晖 孙、常艳玲、吴锦雷 2008 物理学报 **57** 1141]
- [4] Cha S N, Jang J E, Choi Y, Amaratunge G A 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 263102
- [5] Zhang W, Li M K, Wei Q, Cao L, Yang Z, Qiao S S 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5887 (in Chinese) [张 威、李梦珂、魏 强、曹 璐、杨 志、乔双双 2008 物理学报 **57** 5887]
- [6] Liao L, Lu H B, Shuai M, Li C J, Liu Y L, Liu C, Shen Z X 2008 *Nanotech.* **19** 175501

- [7] Wei A, Sun X W, Wang J X, Lei Y, Cai X P, Li C M, Dong Z L, Huang W 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 123902
- [8] Song J H, Zhou J, Wang Z L 2006 *Nano Lett.* **6** 1656
- [9] Wang Z L, Song J H 2006 *Science* **312** 242
- [10] Wang X, Song J H, Liu J, Wang Z L 2007 *Science* **316** 102
- [11] Alexe M, Senz S, Schubert M A, Hesse D, Gosele U 2008 *Adv. Mater.* **20** 1
- [12] Gao Y F, Wang Z L 2007 *Nano Lett.* **7** 2499
- [13] Vayssieres L, Keis K, Lindquist S, Hagfeldt A 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 3350
- [14] Vayssieres L 2003 *Adv. Mater.* **15** 464
- [15] Song J H, Wang X, Riedo E, Wang Z L 2005 *Nano Lett.* **5** 1954
- [16] Park W, Yi G, Kim J, Park S 2003 *Appl. Phys. Lett.* **42** 4358

Piezoelectric discharge characteristic of ZnO nanorod studied with atomic force microscopy^{*}

Shao Zheng-Zheng[†] Wang Xiao-Feng Zhang Xue-Ao Chang Sheng-Li

(Center of Materials Science, College of Science, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

(Received 22 March 2009; revised manuscript received 22 May 2009)

Abstract

Piezoelectric discharge characteristic of semiconductor ZnO nanorod was studied with atomic force microscope in contact mode. The c -axial orientation ZnO nanorod array film was fabricated with two-step wet-chemical method. Electric pulses were got when Pt coated probe contact-scans the ZnO nanorod, their peak value reaches 120 pA. The electric pulse is related with the topography of ZnO nanorod and has a time duration of 30 ms. The contact of Pt coated probe and ZnO nanorod behaves as a Schottky diode. The $I-V$ curve showed the piezoelectric voltage must be larger than 0.3 V to drive Schottky diode. The resistance of Schottky contact has a magnitude of G Ω order during piezoelectric discharge, which is the major factor impacting the output of piezoelectric potential.

Keywords: ZnO, nanorod, piezoelectric discharge, Schottky contact

PACC: 7280E, 7760

^{*} Project supported by the National High Technology Research and Development (863 Program) Programs of China (Grant No. 2009AA01Z114).

[†] Corresponding author. E-mail: zzshao@nudt.edu.cn