

单根 SnO₂ 纳米线器件的电输运性能及其机理研究

陈亚琦 许华慨 唐东升 余芳 雷乐 欧阳钢

Electrical transport properties and related mechanism of single SnO₂ nanowire device

Chen Ya-Qi Xu Hua-Kai Tang Dong-Sheng Yu Fang Lei Le Ouyang Gang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 246801 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181402

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181402>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I24>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[W₂₀O₅₈\(010\) 表面氢吸附机理的第一性原理研究](#)

First-principles study of absorption mechanism of hydrogen on W₂₀O₅₈ (010) surface

物理学报.2017, 66(24): 246801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.246801>

[三氧化钨表面氢吸附机理的第一性原理研究](#)

First-principles study on adsorption mechanism of hydrogen on tungsten trioxide surface

物理学报.2017, 66(8): 086801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.086801>

[表面氢化双层硅烯的结构和电子性质](#)

Structural and electronic properties of hydrogenated bilayer silicene

物理学报.2015, 64(7): 076801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.076801>

[表面氢化的双层氮化硼的结构和电子性质](#)

Structural and electronic properties of hydrogenated bilayer boron nitride

物理学报.2014, 63(1): 016801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.016801>

[沸石类咪唑骨架材料吸附分离天然气的分子模拟](#)

Molecular simulations of adsorption and separation of natural gas on zeolitic imidazolate frameworks

物理学报.2013, 62(17): 176802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.176802>

单根 SnO₂ 纳米线器件的电输运性能及其机理研究*

陈亚琦^{1)2)#} 许华慨^{2)#} 唐东升²⁾ 余芳²⁾ 雷乐²⁾ 欧阳钢^{2)†}

1) (湘南学院电子信息与电气工程学院, 郴州 423000)

2) (湖南师范大学物理与电子科学学院, 低维量子结构与调控教育部重点实验室, 长沙 410006)

(2018年8月7日收到; 2018年10月8日收到修改稿)

为探究常态环境下氧空位对单根 SnO₂ 纳米线电输运性能的影响, 采用化学气相沉积法合成了 SnO₂ 纳米线, 通过光刻微加工技术构筑了 Au/单根 SnO₂ 纳米线/Au 两端纳米器件. 将单根 SnO₂ 纳米器件进行氢化处理, 测试其在空气与真空中的伏安特性曲线, 发现单根 SnO₂ 纳米线在空气和真空环境中呈现异常不同的电输运特性: 在空气中, 加偏压注入电子会使通过纳米器件的电流减小, Au 电极与 SnO₂ 纳米线之间的接触势垒增大; 抽真空后, 在偏压的影响下, 通过纳米器件的电流增大, Au/SnO₂ 交界面的接触方式由肖特基接触转变成欧姆接触. 实验分析表明, 影响单根 SnO₂ 纳米线电输运特性行为的因素与纳米线表面的氧原子吸附与脱吸附所引起的氧空位浓度的变化有关. 为进一步分析氧空位浓度变化的作用, 利用第一性原理计算方法计算了氧空位浓度对 SnO₂ 纳米线电输运性能的影响, 通过分析体系的能带结构、态密度及 Au/SnO₂ 接触界面的 *I-V* 曲线和透射谱, 发现随着氧空位浓度的增大, SnO₂ 纳米线的带隙变小. 同时, 氧空位缺陷使 Au/SnO₂ 接触界面处电子透射率增大, 体系电输运能力变强. 该研究结果将为集成纳米功能器件的设计提供一种新思路.

关键词: Au/单根 SnO₂ 纳米线/Au 两端纳米器件, 电输运, 氧空位, 第一性原理计算

PACS: 68.43.-h, 73.40.Sx, 73.63.-b

DOI: 10.7498/aps.67.20181402

1 引言

近年来, 低维纳米材料因其在电子^[1,2]、传感^[3,4]、催化^[5]及能量储存与转换^[6]等领域表现出的巨大应用潜能已成为纳米材料领域研究的热点. 其中, 一维半导体纳米材料独特的结构和新颖的特性, 被普遍认为在纳米电子器件^[7-9]的构筑上起着非常重要的作用. 二氧化锡(SnO₂)是一种典型的N型宽带隙半导体材料, 具有良好的气敏性、导电性和可见光透过性, 一直以来都是科研工作者关注的焦点^[10]. 目前, 关于一维纳米材料 SnO₂ 的研究主要是在传感性能方面^[3,11], 而在电输运性能方面的研究相对比较少.

为制备性能稳定、可靠性强的纳米电子器件, 开展单根 SnO₂ 纳米线的电输运性能的研究工作显得非常必要. 一些研究表明, 因表面尺寸效应, 单根 SnO₂ 纳米线暴露于空气中时, 会出现氧的吸附; 在真空或还原性气体环境中时, 会发生氧的解吸附或还原反应, 这些将改变 SnO₂ 纳米线表面原子状态, 进而影响体系的电输运性质^[12-14]. 但是, SnO₂ 纳米线表面原子状态如何影响其电输运特性的物理机制还不甚清楚. 目前, 科研工作者普遍认同的观点是 SnO₂ 纳米线中的氧空位是引起其电学性能显著变化的一个非常重要的因素^[15-17]. 对于 O₂ 分子来说, SnO₂ 纳米材料表面的氧空位相当于一个活性位点, 氧原子从纳米材料体内捕获电子成为吸附氧离子, 材料表面形成电子耗尽层, 其电导率

* 国家自然科学基金(批准号: 11574080)和湘南学院校级科研项目(批准号: 2016XJ31)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: gangouy@hunnu.edu.cn

共同第一作者

随之降低;当SnO₂纳米材料置于还原性气体中时,还原性气体与吸附氧离子发生脱吸附反应,释放电子,表面电子耗尽层变薄,电导随之升高^[18].也有研究表明,SnO₂纳米线表面发生的氧吸附或脱吸附反应会改变其氧空位浓度.例如,Slater等^[19]通过理论计算,得出O₂分子在SnO₂(110)面上的桥氧空位放热分离,一个氧原子会占据桥氧缺陷位置,另一个氧原子会形成吸附氧.Yuan等^[20]将SnO₂纳米晶置于H₂氛围中进行退火处理,纳米材料表面的氧离子会与H₂发生还原反应,氧空位浓度增加.Batzill等^[21]认为在SnO₂(101)面通过气体吸附占据和解吸附空出桥氧位置,可以实现化学计量比Sn⁴⁺O₂²⁻表面与Sn²⁺O₂²⁻表面之间的相互转换.由于氧空位在一维纳米材料SnO₂的电输运性能中扮演着重要角色,一些研究者通过退火等方式,改变材料的氧空位浓度,以期达到调控其电输运性能的目的,如Keiper等^[22]构筑了基于单根SnO₂纳米带的场效应晶体管器件,并对器件进行O₂气氛退火处理,改变SnO₂纳米带表面氧缺陷浓度,发现退火后,其电导率增加了5个数量级,加门电压可以调控器件从“开”状态到“关”状态,且室温下“开/关”比率达10³.Neih等^[23]在气-液-固法合成的单根SnO₂纳米线器件中观察到电阻切换现象,并推测这种现象与氧空位浓度变化有关.

氧缺陷是实验制备SnO₂纳米材料的固有缺陷,其表面氧缺陷浓度与周围环境氛围息息相关^[24,25],空气是纳米器件所处的一个常态环境,为了进一步研究氧空位对单根SnO₂纳米线电输运性能的影响,探讨其物理机制,本文采用化学气相沉积法合成了SnO₂纳米线,构筑了Au/单根SnO₂纳米线/Au二端纳米器件,并对器件进行氢化处理,测试研究其在空气与真空中的伏安特性曲线,得出环境气氛的改变会引起的其表面氧缺陷浓度的改变,进而使得Au电极与SnO₂纳米线之间的接触方式也随之发生改变.同时,采用第一性原理进行了模拟计算,进一步分析了氧空位对单根SnO₂纳米线电输运性能的物理机制.

2 实验

2.1 实验表征

实验中所用样品SnO₂纳米线采用化学气相沉积法制备^[26],通过型号为NOVA NANOSEM

450的扫描电子显微镜(SEM)表征材料的形貌和微结构,用辽宁省生产的奥龙Y2000型X射线衍射(XRD)分析仪(Cu K_α, λ = 0.15405 nm)表征材料的物相和晶体结构.

2.2 器件构筑及电学测试

将SnO₂纳米线置于酒精溶液中进行超声分散,再滴在重掺杂的N型硅晶片(100 nm厚氧化层)上,利用光刻工艺、镀膜技术、化学剥离,将100 nm厚度的Au电极沉积在SnO₂纳米线的两端,构筑二端Au/单根SnO₂纳米线/Au器件.将纳米器件置于水平式高温炉,抽真空,通入H₂, Ar混合气体,体积流量都设置为50 mL/min,设置退火温度为150 °C,退火1 h,氢化处理后,纳米器件放置空气中,并利用Keithley 2602搭建的测试平台采集数据.

3 结果与讨论

3.1 实验部分

图1(a)为SnO₂纳米线SEM图,由图可知所制备的纳米线粗细比较均匀,长度可达数十微米,比表面积较大.图1(b)为SnO₂纳米线的XRD图,图中所有峰位与体材料SnO₂标准峰(卡片号41-1445)一致,说明SnO₂纳米线为四方金红石结构.图2给出的是氢化处理前后Au/单根SnO₂纳米线/Au器件在室温下空气中的I-V曲线图.由图可知,未经氢化处理之前,器件两端加1 V电压信号进行测试,几乎测不到电流信号;经氢化处理之后,所得伏安曲线呈非线性,SnO₂纳米线与Au电极形成肖特基接触,且接触势垒比较小,约为0.1 eV.纳米材料经氢化处理后,其表面原子状态会发生明显变化^[20,27],这表明氢化处理后的单根SnO₂纳米线器件,其伏安特性的改变是由表面原子状态的变化所引起的.增大扫描电压至5 V,设置扫描速率657 mV/s,再逐次降低电压扫描速率,得到如图3(a)和图3(b)的I-V曲线.由图可知扫描电压速率为657 mV/s时,电流值最大.当扫描速率逐渐变小时,电流明显变小,Au电极与SnO₂纳米线接触势垒增大.

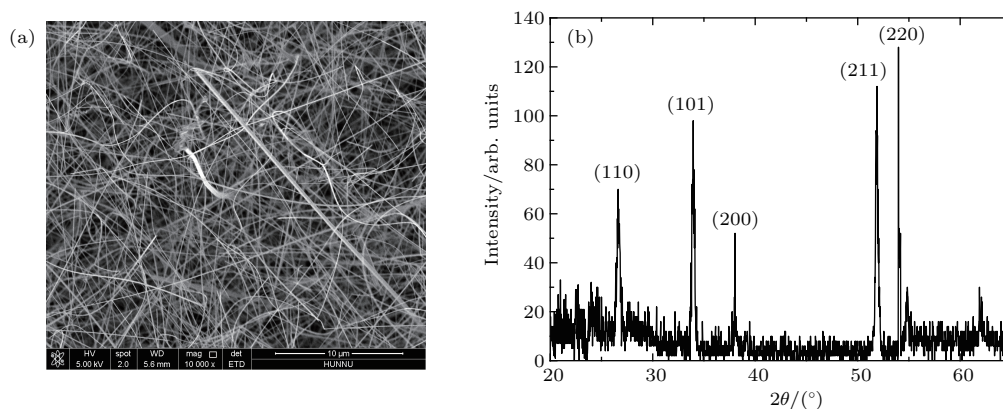


图1 (a) SnO₂ 纳米线 SEM 图; (b) SnO₂ 纳米线 X 射线衍射图

Fig. 1. (a) SEM image; (b) XRD pattern of synthesized SnO₂ nanowires.

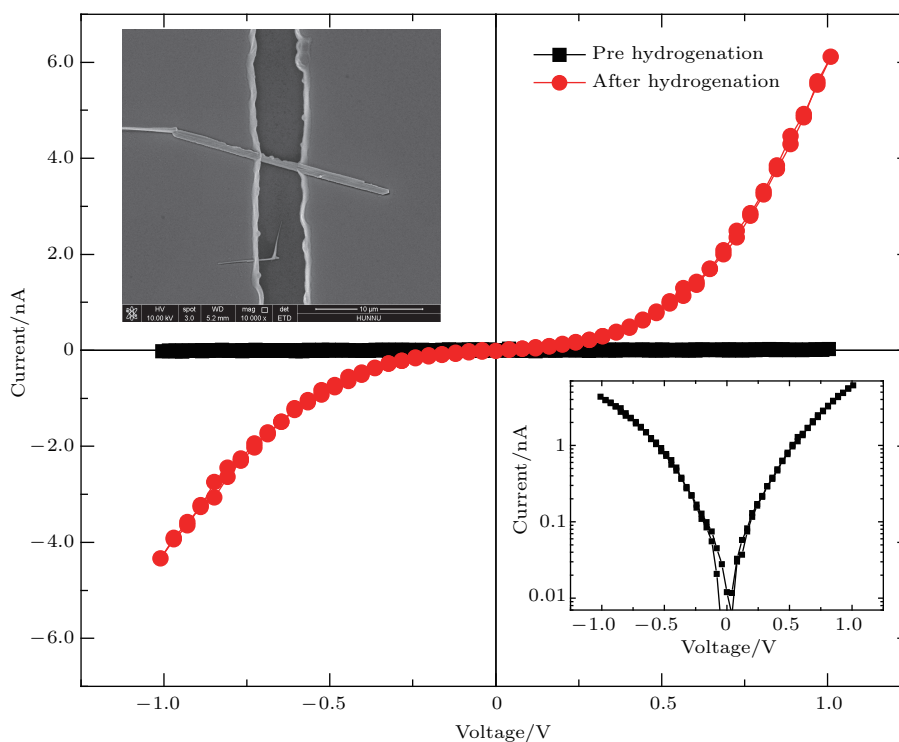


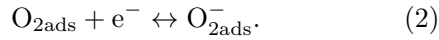
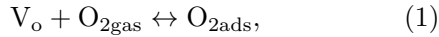
图2 氢化处理前后 Au/单根 SnO₂ 纳米线/Au 器件的伏安特性曲线, 其中左上插图 of Au/单根 SnO₂ 纳米线/Au 二端纳米器件 SEM 图, 右下插图 of 氢化处理后 I-V 曲线的对数图

Fig. 2. *I-V* curves of Au/SnO₂ nanowire/Au device before and after hydrogenation. Higher left insert, SEM image of Au/SnO₂ nanowire/Au device; lower right insert, log-scale *I-V* curves after hydrogenation.

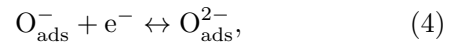
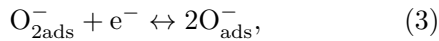
用 450 nm 蓝紫激光辐照纳米器件, 再抽真空, 设置初始电压扫描速率为 657 mV/s, 逐次降低电压扫描速率, 得到图 3(c) 所示的伏安特性曲线. 由图可知, 抽真空后, Au 电极与 SnO₂ 纳米线的接触势垒先是显著增加至 1 eV 左右, 电流减为原来的 1/10 左右. 降低电压扫描速率再次扫描, 我们发现纳米器件的伏安曲线基本没有变化. 继续降低电压扫描速率至 173 mV/s 扫描, 这时 Au 电极与 SnO₂ 纳米线的接触势垒显著减小, 接触方式由肖特基接

触转变为近似欧姆接触, 同时通过器件的电流增大. 降低电压扫描速率至 117 mV/s, 接触势垒略微减小, 电流略微增加. 真空中多次加电压扫描后, 若把 Au/单根 SnO₂ 纳米线/Au 器件再次置于空气中, 加电压扫描, 发现 Au 电极与 SnO₂ 纳米线的接触方式又会由欧姆接触转变为肖特基接触, 如图 3(d). 对比空气与真空环境中单根 SnO₂ 纳米线器件的伏安特性曲线, 我们认为环境中氧气浓度的变化是引起其电输运特性变化的主要因素. 当纳米器件置于

空气中时, 由于经氢化处理后的单根 SnO₂ 纳米线器件的表面氧缺陷浓度增加, 化学活性增强^[20], 因而 SnO₂ 纳米线表面主要会发生如下反应^[16]:



(1) 和 (2) 式反应的进行会使 SnO₂ 纳米线中的氧空位浓度减小, 通过纳米线的电流变小, 接触势垒略有增加. 抽真空后, 环境中氧气分子的浓度减小, SnO₂ 纳米线表面开始发生 (1) 和 (2) 式的逆反应, 但这时纳米材料表面集聚的 O₂⁻ 浓度可能依然比较大, 同时, 由于 SnO₂ 纳米线与 Au 电极的接触势垒比较小, 在偏压作用下, Au 电极中的电子可以通过热电子场发射机制注入到 SnO₂ 纳米线中, 因此, 抽真空后, 在蓝紫光辐照热效应的影响下, O₂⁻ 会继续捕获纳米线中的电子, 发生如下反应^[16]:



经过此过程后, 纳米线中的氧空位浓度会继续减小, 并出现了抽真空后 SnO₂ 纳米线与 Au 电极的接触势垒显著增加至 1 eV 左右, 电流急剧减小的现象. 随后, (1) 和 (2) 式逆反应的持续, O₂⁻ 浓度持续降低, 纳米材料表面会依次产生 (3), (4), (5) 式的逆反应. 同时, 器件在大偏压作用下, SnO₂ 纳米线中会产生更多的氧空位^[23], 氧空位浓度的增加, 使 Au 电极与 SnO₂ 纳米线之间的接触电阻显著减小, 其接触方式由肖特基接触转变为近似欧姆接触.

图 4 是纳米器件在真空中经过多次电压扫描后所测得的伏安曲线. 由图中的插图可以看出这条曲线在零偏压附近呈线性, 说明 Au 电极与 SnO₂ 纳米线之间的接触方式为欧姆接触. 对曲线进行拟合,

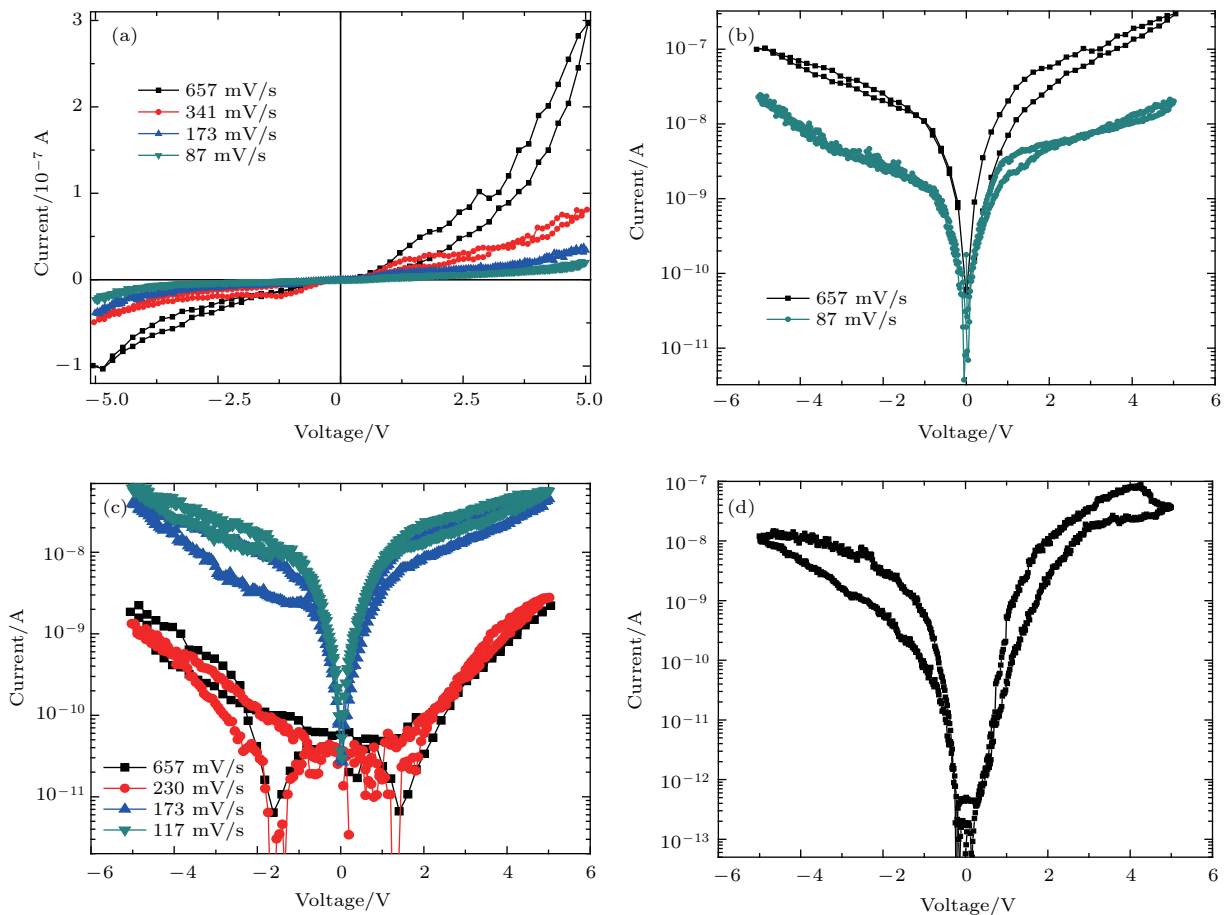


图 3 单根 SnO₂ 纳米线器件在空气中 (a) *I-V* 曲线图, (b) *I-V* 曲线的对数图; 单根 SnO₂ 纳米线器件在真空中 (c) *I-V* 曲线对数图; (d) 再次置于空气中单根 SnO₂ 纳米线器件的伏安特性曲线

Fig. 3. (a) *I-V* curves, (b) log-scale *I-V* curves of Au/SnO₂ nanowire/Au device in air; (c) log-scale *I-V* curves of Au/SnO₂ nanowire/Au device in vacuum; (d) *I-V* curves of Au/SnO₂ nanowire/Au device in air again.

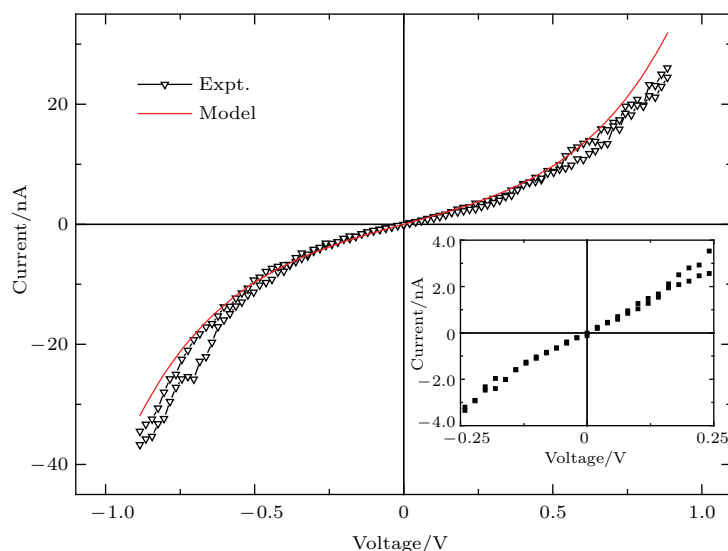


图4 单根SnO₂纳米线器件在真空中低偏压下的*I-V*曲线图, 插图为*I-V*曲线在接近零偏压区域部分
 Fig. 4. *I-V* curve and its theoretical fitting curve of Au/SnO₂ nanowire/Au device in vacuum.
 Inset shows the close view of the *I-V* curve near zero-bias.

我们发现该曲线与电子隧穿的典型指数函数 $I \approx \beta \sinh(\alpha V)$ [28] 的曲线很符合 (式中 β , α 为拟合常数), 这可解释为真空中 SnO₂ 纳米线表面的氧脱吸附后, 其氧空位浓度增加, Au 电极与 SnO₂ 纳米线的接触势垒区宽度变薄, 电子通过隧道效应贯穿势垒产生电流, 形成欧姆接触。

因此, 通过上面的分析, 我们认为 SnO₂ 纳米线表面氧原子吸附与脱吸附会影响材料中氧空位浓度的大小, 在空气中, 加偏压注入电子会使 SnO₂ 纳米线表面的氧原子吸附能力增强, 氧空位浓度减小, 通过单根 SnO₂ 纳米线器件的电流减小, Au 电极与 SnO₂ 纳米线的接触势垒增大; 抽真空后, 在偏压的影响下, SnO₂ 纳米线表面氧原子脱吸附, 氧空位浓度增加, 通过器件的电流会增大, 且 Au 电极与 SnO₂ 纳米线的接触方式会由肖特基接触转变为欧姆接触。

3.2 计算模拟

Au/单根 SnO₂ 纳米线/Au 二端器件在结构上可以等效为两个 Au/SnO₂ 界面接触与 SnO₂ 纳米线的串联, 器件中 SnO₂ 纳米线的直径约为 400 nm, 其电学性能与体材料比较接近, 因而本文利用 ATK (Atomistix ToolKit) 软件包分别计算了金红石结构 SnO₂ 晶体的能带、态密度及 Au/SnO₂ 接触界面的 *I-V* 特性曲线和透射谱, 以深入理解氧空位对器件电输运性能的影响。

3.2.1 含氧空位的 SnO₂ 晶体电子特性分析

计算模拟研究使用基于原子轨道线性组合的密度泛函理论计算方法, 电子间交换关联势采用广义梯度近似 (GGA) 下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 交换泛函形式 [29]. 计算模型选取包含 16 个 Sn 原子和 32 个 O 原子的 $2 \times 2 \times 2$ 超胞, 并通过去除超胞中不同位置的 1 个和两个 O 原子形成含氧空位缺陷浓度分别为 2.1% 和 4.2% 的 Sn₁₆O₃₁ 和 Sn₁₆O₃₀ 结构. 根据 Trani 等对其形成能的计算, 氧空位可稳定地存在于 SnO₂ 结构中 [12]. 以下所有计算均在充分优化后进行。

图 5(a) 为本征 SnO₂ 能带结构图, 从图中可以看出其价带顶和导带底都位于布里渊区的 Γ 点, 为直接带隙半导体, 带隙宽度为 0.54 eV, 这与 Godinho 等 [30] 报道的结果相近. 但带隙宽度的理论计算值与文献报道值 3.6 eV (300 K) [26,31] 相差较大, 这是因为广义梯度近似低估了 Sn 原子 d 轨道电子的交换关联能造成的. 虽然 GGA-PBE 方法计算的带隙值远小于实验值, 但能带结构形状和变化趋势与实际情况一致, 不影响对电子特性的进一步分析. 图 5(b) 和图 5(c) 为引入氧空位后的能带结构图, 显然, 氧空位引入后破坏了原有的周期势场, 出现了由未配对电子占据的缺陷能级 [32], 说明带氧空位 SnO₂ 块体是 N 型半导体. 随着氧空位浓度增大, 禁带中出现的施主缺陷能级越多, 带隙宽度由 0.39 eV 变小为 0.17 eV. 图 6 分别为 SnO₂, Sn₁₆O₃₁ 和 Sn₁₆O₃₀ 的电子投影

态密度(PDOS)图. 对于SnO₂的电子态密度分布, O的2s轨道靠近原子核主要形成芯能级, 不予考虑. 在-4.0 eV到费米能级附近形成了多个由O的2p轨道贡献的尖锐峰, 说明O的2p轨道发生能级劈裂. 从导带底到4.0 eV区域态密度变化

比较平缓, 主要由Sn的5s和5p轨道贡献, 当引入氧空位后出现了由Sn的5s轨道和O的2p轨道贡献的缺陷能级, 并随着浓度增大峰值逐渐变高, 价带和导带也随之发生红移, 费米能级不断靠近导带底.

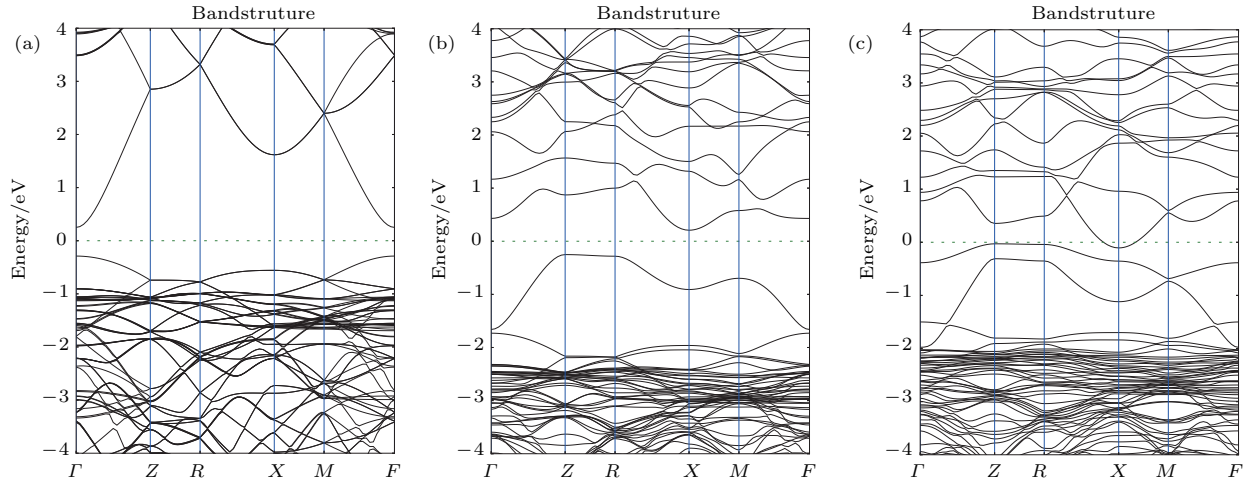


图5 (a) SnO₂, (b) Sn₁₆O₃₁, (c) Sn₁₆O₃₀ 的能带结构

Fig. 5. Bandstructure of (a) SnO₂, (b) Sn₁₆O₃₁ and (c) Sn₁₆O₃₀.

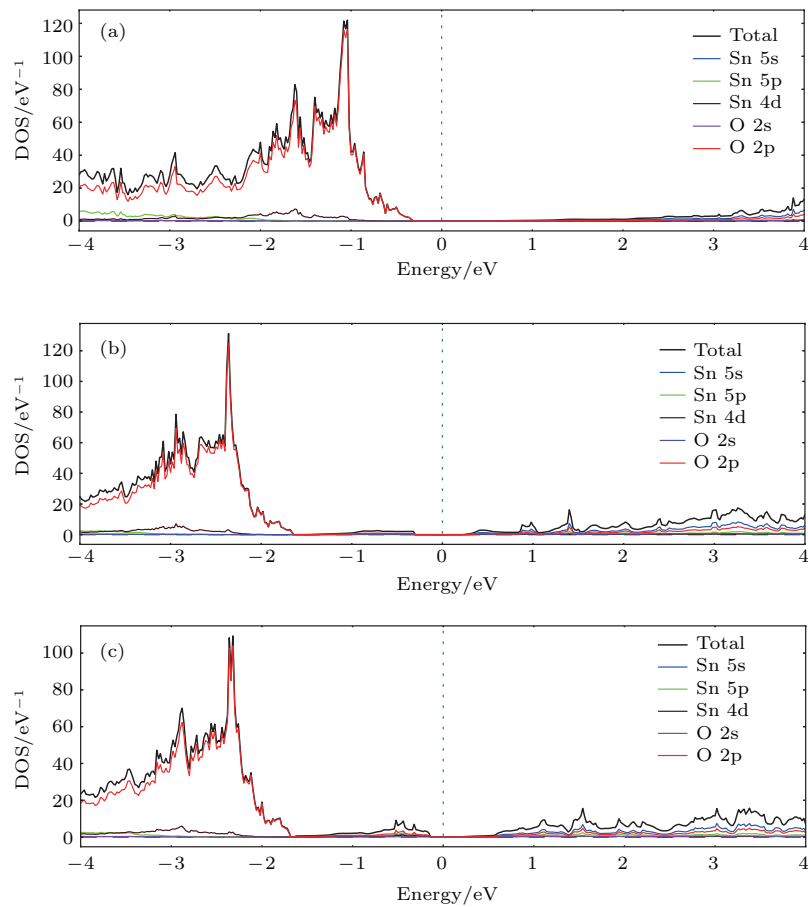


图6 (a) SnO₂, (b) Sn₁₆O₃₁, (c) Sn₁₆O₃₀ PDOS 图

Fig. 6. The projected density of states (PDOS) of (a) SnO₂, (b) Sn₁₆O₃₁ and (c) Sn₁₆O₃₀.

理论上 [33], 半导体电导率表示为 $\sigma = ne\mu_e + pe\mu_h$, 式中 n 为电子载流子浓度, p 为空穴载流子浓度, e 为电子电荷量, μ_e 和 μ_h 分别为电子迁移率和空穴的迁移率. 因为含氧空位 SnO_2 为 N 型半导体, 所以电导率主要由前面一项所贡献. 显然, 因为氧空位浓度增大造成带隙的减小, 未配对的电子更容易通过缺陷能级跃迁到导带中, 使导带中电子载流子浓度 n 增大. 此外电子迁移率 $\mu_e = e\tau_i/m_e$, m_e 为导带底电子的有效质量, τ_i 为电子散射弛豫时间. 导带底电子有效质量 m_e 与能量函数 $E(k)$ 对 k 的二次微商成反比, 对宽窄不同的各个能带, 能带越窄, 二次微商越小, 有效质量越大. 从图 5 可以看出, 随氧空位浓度的变化, 导带底电子的有效质量也发生变化. 弛豫时间 τ_i 与缺陷浓度 N_i 成反比, 与温度 $T^{3/2}$ 成正比 [34], 当氧空位浓度增大时, 弛豫时间 τ_i 也随之增大. 由此可见, 随着氧空位浓度升高, SnO_2 晶体材料的能带带隙减小, 其电子散射几率增大, 同时, 氧空位通过对能带结构的影响还会改变导带底的电子有效质量, 从而影响 SnO_2 纳米线的电输运性能.

3.2.2 Au/ SnO_2 接触界面电输运特性分析

为了研究金电极与 SnO_2 纳米材料接触体系的电输运性质, 建立起 Au(111) 和 $\text{SnO}_2(001)$ 接触界

面器件结构如图 7, 左边为 Au 晶体右边为 SnO_2 晶体, 中间的散射区域长度为 1.8 nm. 电输运特性计算采用结合非平衡格林函数理论的 DFT 第一性原理计算方法 [35]. 经过优化后计算得到体系的 I - V 特性曲线如图 8, 在没有引入氧空位时, Au/ SnO_2 接触界面为肖特基接触. 偏压在 1 V 到 -1 V 之间出现电流零点平台, 在 -1 V 到 -2 V 之间电流急剧增大, 而在 1 V 到 2 V 之间则变化较为平缓. 当在散射区内引入高浓度的氧空位时, 电流零点平台消失, 肖特基接触转换成欧姆接触, 电流急剧增大, SnO_2 晶体材料的电导也随之变大. 根据 Landauer-Büttiker 公式 [36],

$$I = (2e/h) \int_{-\infty}^{+\infty} T(E, V) [f(E - \mu_L) - f(E - \mu_R)] dE, \quad (6)$$

$T(E, V)$ 为透射谱; μ_L, μ_R 分别为左右电极的化学势; $f(E - \mu_L), f(E - \mu_R)$ 为左右电极电子费米分布, 在一定偏压 V 下只有电子能量为 $[-0.5 \text{ eV}, 0.5 \text{ eV}]$ 之间的透射才对电流 I 有贡献. Au/ SnO_2 界面体系不同偏压下的透射谱如图 9, 在图中白色交叉线左右两边三角形便是对应的偏压窗. 显然, 在体系没有引入氧空位时整个偏压窗内只有在较大偏压才出现明显的电子透射, 在较小偏

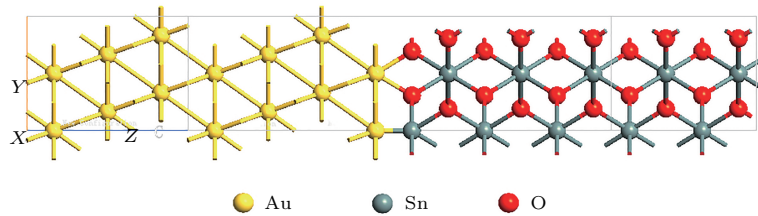


图 7 Au/ SnO_2 界面器件
Fig. 7. Au/ SnO_2 device.

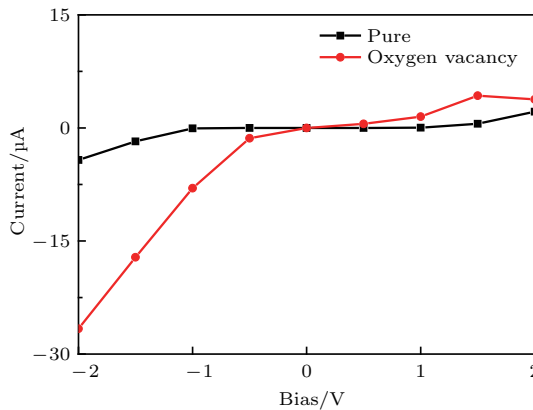
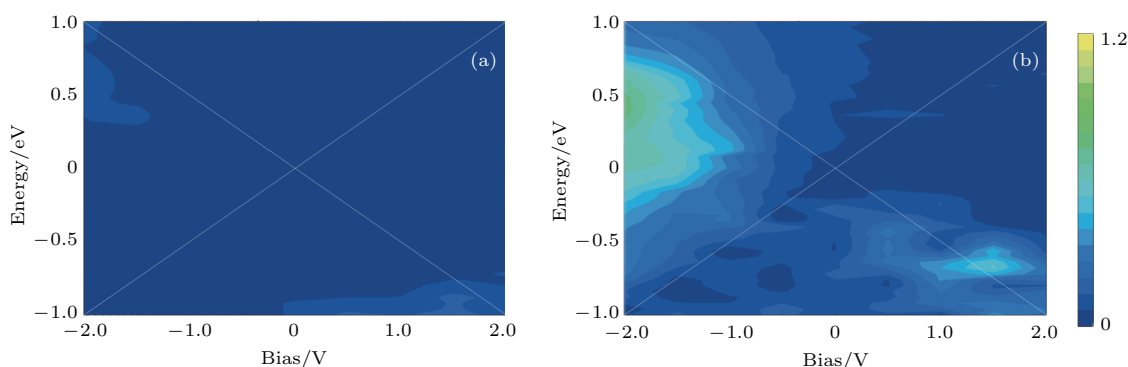


图 8 Au/ SnO_2 界面器件 I - V 特性曲线图
Fig. 8. I - V curves of the Au/ SnO_2 device.

图9 (a) Au/SnO₂, (b) Au/含氧空位的SnO₂界面在不同偏压下的透射谱图Fig. 9. Transmission spectra of (a) Au/SnO₂, (b) Au/SnO₂ containing oxygen vacancies device under different bias.

压时几乎没有电子透射, 所以 I - V 曲线出现对应的电流零点平台. 而当引入氧空位后, 左右三角形内出现明亮的透射区域, 零偏压附近也出现电子透射, 导致了电流零点平台消失, 体系电流也变大. 因此, 计算模拟结果表明随氧空位浓度的增加可以使 Au/SnO₂ 交界面的接触方式由肖特基接触转变为欧姆接触, 通过体系的电流增大, 这与实验结果吻合.

4 结 论

本文基于 Keithley 2602 测试平台研究了 Au/单根 SnO₂ 纳米线/Au 两端纳米器件在空气与真空中的电输运特性, 并从理论上深入分析了氧空位对 SnO₂ 纳米线电输运性能的物理机制. 研究表明, 在空气中, 加偏压注入电子会使 SnO₂ 纳米线表面的氧原子吸附能力增强, 氧空位浓度减小; 抽真空后, 在偏压的影响下, SnO₂ 纳米线表面发生氧脱吸附反应, 氧空位浓度增加. 氧空位浓度的变化会改变 SnO₂ 纳米材料的能带结构, 当氧空位浓度增加时, SnO₂ 纳米线的带隙会减小, 载流子浓度增大, 通过单根 SnO₂ 纳米线器件的电流也随之增大. 同时, SnO₂ 纳米线表面氧缺陷浓度的增加, 会提高 Au 电极与 SnO₂ 纳米线接触体系的电输运性能, 使 Au/SnO₂ 交界面的接触方式由肖特基接触转变为欧姆接触, 且 Au 电极与 SnO₂ 纳米线之间接触方式的转变是可逆的. 这一结果将为基于一维材料的集成纳米功能器件的设计提供一种新思路.

参考文献

- [1] Wen B, Cao M S, Lu M M, Cao W Q, Shi H L, Liu J, Wang X X, Jin H B, Fang X Y, Wang W Z, Yuan J 2014 *Adv. Mater.* **26** 3484
- [2] Fang X Y, Yu X X, Zheng H M, Jin H B, Wang L, Cao X M 2015 *Phys. Lett. A* **379** 2245
- [3] Zhao Y L, Zhang W L, Yang B, Liu J Q, Chen X, Wang X L, Yang C S 2017 *Nanotechnology* **28** 452002
- [4] Dang T V, Hoa N D, Duy N V, Hieu N V 2016 *ACS Appl. Mater. Inter.* **8** 4828
- [5] Rao K R, Pishgar S, Strain J, Kumar B, Atla V, Sudesh K, Spurgeon M 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 1736
- [6] Cao M S, Wang X X, Cao W Q, Fang X Y, Wen B, Yuan J 2018 *Small* **14** 1800987
- [7] Gong P, Li Y J, Jia Y H, Li Y L, Li S L, Fang X Y, Cao M S 2018 *Phys. Lett. A* **382** 2484
- [8] Joo M K, Huh J, Mouis M, Park S J, Jeon D Y, Jang D, Lee J H, Kim G T, Ghibaudo G 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 053114
- [9] He Y, Zhao Y P, Quan J, Ouyang G 2016 *J. Appl. Phys.* **120** 144302
- [10] Chen Z W, Pan D Y, Li Z, Jiao Z, Wu M H, Shek C H, Wu C M L, Lai J K L 2014 *Chem. Rev.* **114** 7442
- [11] Dang T V, Hoa N D, Duy N V, Hieu N V 2016 *ACS Appl. Mater. Inter.* **8** 4828
- [12] Kuang Q, Lao C S, Wang Z L, Xie Z X, Zheng L S 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 6070
- [13] Sysoev V V, Strelcov E, Kar S, Kolmakov A 2011 *Thin Solid Films* **520** 898
- [14] Lupan O, Wolff N, Postica V, Braniste T, Paulowicz I, Hrkac V, Mishra Y K, Tiginyanu I, Kienle L, Adelung R 2018 *Ceram. Int.* **44** 4859
- [15] Trani F, Causa M, Ninno D, Cantele G, Barone V 2008 *Phys. Rev. B* **77** 245410
- [16] Cheng Y, Yang R, Zheng J P, Wang Z L, Xiong P 2012 *Mater. Chem. Phys.* **137** 372
- [17] Castro-Hurtado I, Gonzalez-Chavarri J, Morandi S, Sama J, Romano-Rodriguez A, Castano E, Mandayo G G 2016 *RSC Adv.* **6** 18558
- [18] Wang K 2013 *Ph. D. Dissertation* (Jinan: Shandong University) (in Chinese) [王康 2013 博士学位论文 (济南: 山东大学)]
- [19] Slater B, Catlow C R A, Williams D E, Stoneham A M 2000 *Chem. Commun.* **14** 1235

- [20] Yuan Y, Wang Y, Wang M, Liu J, Pei C, Liu B, Zhao H, Liu S, Yang H 2017 *Sci. Rep.* **7** 1231
- [21] Batzill M, Chaka A M, Diebold U 2004 *Europhys. Lett.* **65** 61
- [22] Keiper T D, Barreda J L, Zheng J P, Xiong P 2017 *Nanotechnology* **28** 055701
- [23] Nieh C H, Lu M L, Weng T M, Chen Y F 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 213501
- [24] Kwoka M, Krzywiecki M 2017 *Beilstein J. Nanotechnol.* **8** 514
- [25] Makkonen I, Korhonen E, Prozheeva V, Tuomisto F 2016 *J. Phys.: Condens. Matter* **28** 224002
- [26] Zeng C L, Tang D S, Liu X H, Hai K, Yang Y, Yuan H J, Xie S S 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6531 (in Chinese) [曾春来, 唐东升, 刘星辉, 海阔, 羊亿, 袁华军, 解思深 2007 物理学报 **56** 6531]
- [27] Li Y J, Li S L, Gong P, Li Y L, Fang X Y, Jia Y H, Cao M S 2018 *Phys. B: Condens. Matter* **539** 72
- [28] Yang J J, Pickett M D, Li X M, Ohlberg D A A, Stewart D R, Williams R S 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 429
- [29] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [30] Godinho K G, Walsh A, Watson G W 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 439
- [31] Yu F 2010 *M. S. Thesis* (Changsha: Hunan Normal University) (in Chinese) [余芳 2010 硕士学位论文 (长沙: 湖南师范大学)]
- [32] Guo D L, Hu C G 2012 *Appl. Surf. Sci.* **258** 6987
- [33] Liu E K, Zhu B S, Luo J S 2008 *Semiconductor Physics* (7th Ed.) (Beijing: Electronic Industry Press) p117 (in Chinese) [刘恩科, 朱秉升, 罗晋生 2008 半导体物理学 (第7版) (北京: 电子工业出版社) 第117页]
- [34] Hou Q Y, Wu Y G R L, Zhao C W 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 167201 (in Chinese) [侯清玉, 乌云格日乐, 赵春旺 2013 物理学报 **62** 167201]
- [35] Stradi D, Martinez U, Blom A, Brandbyge M, Stokbro K 2016 *Phys. Rev. B* **93** 155302
- [36] Datta S 1997 *Electronic Transport in Mesoscopic Systems* (Cambridge: Cambridge University Press) pp102–112

Electrical transport properties and related mechanism of single SnO₂ nanowire device*

Chen Ya-Qi^{1)2)#} Xu Hua-Kai^{2)#} Tang Dong-Sheng²⁾ Yu Fang²⁾
 Lei Le²⁾ Ouyang Gang^{2)†}

1) (School of Electronic Information and Electrical Engineering, Xiangnan University, Chenzhou 423000, China)

2) (Key Laboratory of Low Dimensional Quantum Structures and Quantum Control, School of Physics and Electronics, Hunan Normal University, Changsha 410006, China)

(Received 7 August 2018; revised manuscript received 8 October 2018)

Abstract

Defect engineering in a semiconductor nanowire-based device has aroused intensive attention due to its fascinating properties and the potential applications in nanoelectronics. Here in this work, in order to investigate the effect of oxygen defects on the electrical transport properties in a SnO₂-nanowire-based device under normal environment, we synthesize an individual SnO₂ nanowire, by a thermal chemical vapor deposition method and further construct a two-terminal Au/SnO₂ nanowire/Au device by using optical lithography. The electrical transport properties of a single SnO₂ nanowire device are measured under the condition of air and vacuum after hydrogen reduction. It is found that the transport performances in air are unusually different from those in vacuum. Strikingly, the reduction of electric current through the device and the increment of contact barrier of the Au/SnO₂ interface in air can be observed with the I - V scan times increasing. While in vacuum, the current increases and a change from Schottky contact to ohmic contact at the interface between Au and SnO₂ can be obtained by performing more scans. Our results demonstrate that the oxygen vacancy concentrations caused by the oxygen atom adsorption and desorption on the surface of nanowires play the key role in the transport properties. Furthermore, we calculate the relevant electronic properties, including energy band structure, density of states, as well as I - V characters and transmission spectrum at the interface of Au/SnO₂ within the framework of density functional theory. We find that the bandgap of SnO₂ nanowires decreases with oxygen vacancy concentration increasing. Also, the existence of oxygen defects enlarges the electron transmission at the interface of Au/SnO₂ and enhances electrical transport. Therefore, our results provide a new strategy for designing the integrated nano-functional SnO₂-based devices.

Keywords: two-terminal Au/SnO₂ nanowire/Au device, electrical transport, oxygen vacancy, first-principles calculations

PACS: 68.43.-h, 73.40.Sx, 73.63.-b

DOI: 10.7498/aps.67.20181402

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11574080) and the Scientific Research Project of Xiangnan University, China (Grant No. 2016XJ31).

† Corresponding author. E-mail: gangouy@hunnu.edu.cn

These authors contributed equally