

三方晶硒纳米线的大面积合成及其场效应晶体管特性

赵 云, 陶 洪, 兰林峰, 覃东欢, 曹 镛

(华南理工大学, 特种功能材料及其制备新技术教育部重点实验室, 广东 广州 510641)

摘 要: 采用液相反应成功制备了高质量硒纳米线。利用透射电镜 (TEM)、高分辨透射电镜 (HRTEM) 以及 X 射线衍射仪 (XRD) 研究了纳米的形貌结构特征。结果表明, 硒纳米线为单晶结构, 生长方向沿[001]面, 平行于螺旋轴。结合光刻技术及磁控溅射镀膜技术, 成功制备了硒纳米线场效应晶体管器件。初步测试表明, 这种硒纳米线为 p 型半导体。

关键词: 硒纳米线; 光刻; 场效应晶体管

中图分类号: TN15; O711⁺.4

文献标识码: A

文章编号: 1006-7086(2008)02-0068-05

FABRICATION OF TRIGANOL Se NANOWIRES AND ITS FIELD EFFECT TRANSISTOR PROPERTIES

ZHAO Yun, TAO Hong, LAN Lin-feng, QIN Dong-huan, CAO Yong

(Institute of Polymer Optoelectronic Materials and Devices, Key Laboratory of Special Functional Materials and Advanced Manufacturing Technology, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: We prepared triganol Se nanowires (NWs) by a chemical solution process. Transmission Electron Microscopy (TEM), High Resolution TEM (HRTEM) and X-Ray Diffraction (XRD) were used to characterize the morphology and structural characterization of the Se NWs. The results show that the Se NWs are single crystalline and grow along the c-axis, the direction parallel to the helical chains of Se atoms. Single Se NW field effect transistor (FET) devices were prepared through photolithographic patterning. Our research indicates that the single Se NW device is p-type semiconductors. This finding on the Se NW FETs have broad implications and provide very useful fundamental information necessary for future applications in the fabrication of high quality NW FETs and other electronic devices.

Key words: Se nanowires; photo-lithography; field effective transistor

1 引 言

近年来, 一维纳米结构材料包括纳米线、纳米棒、纳米带以及纳米管, 引起了科学家的关注。这些纳米结构材料在化学、物理、生物传感、材料科学与工程等领域有潜在的应用前景^[1-5]。对于半导体纳米线来说, 它在纳米电子学器件有特殊的应用, 因此对其形貌、结构以及性能的研究变得非常重要^[6-8]。例如, 近年来对纳米线场效应晶体管 (FETs) 的研究引起了科学家的兴趣, 因为此类纳米线与其相应的块体材料有许多不同的物理性质, 如量子限域效应等, 有望开发高性能的纳米线场效应晶体管。到目前为止, 研究人员先后制备了 IV^[9-11]、III-V^[12, 13]以及 II-VI^[14, 15] 半导体纳米线晶体管器件, 器件采用了背电极或者顶部电极。这方面的研究较多, 但对于 VI 族半导体纳米线 FET 的研究目前尚未见相关报道。

硒、碲及其合金都是半导体, 硒的单向导电性和光电特性早已应用于整流器和光电池的制造, 其光电特

收稿日期: 2008-02-25.

基金项目: 国家自然科学基金(50703012)及(50433030)项目资助。

作者简介: 赵云 (1984-), 男, 河南省周口市人, 硕士, 从事高分子光电材料的研究 (通讯联系人: 曹镛)。

性也应用于静电复印技术中制作的硒鼓。硒有 5 种同素异形体, 分别是三方灰硒、2 种 α 和 β 单斜硒、无定形硒和玻璃状黑硒、三方硒, 其中三方晶系的灰硒是单质热力学最稳定的一种晶型。第 VI 族半导体材料有许多重要的特性, 比如熔点比较低、有良好的光导以及非线性光学性质等^[16]。硒或碲的化学活性高, 能与许多化学试剂反应而生成重要的金属或者半导体材料, 如 Pt、CdSe、Ag₂Se^[17-19]等。

在硒纳米线的合成方面, 主要采用液相还原亚硒酸或者氧化硒的方法。也有利用 NaBH₄ 还原硒的配合物 $[(CH_3)_4N]_4Ge_4Se_{10}$ 制备了三方晶硒纳米线^[20]; Abdelouas 研究小组用维生素 C 作为还原剂, 与亚硒酸反应获得了无定形硒纳米球^[21]。夏幼南研究小组利用简单的液相水合肼还原方法, 在实验过程中改变热力学条件, 获得了大量的硒纳米线, 在此基础上还合成了硒-碲合金纳米线^[22]。李民奇等利用 Na₂SeSO₃ 在酸性环境下的酶化作用, 首次制备了硒纳米管^[23]。综上所述, 硒纳米线的液相合成方法已经成熟。但是据作者的文献调研, 目前尚未见到硒纳米线场效应晶体管器件制备的相关报道。由于纳米线的比表面积比较大, 其 FET 性能与表面及界面状态有很大的关系, 因此研究纳米线的传输性能对于开发其在电子学领域的应用有着重要的参考价值。

作者介绍了一种高效的合成硒纳米线的液相法, 首次利用光刻技术以及其他纳米加工技术, 将硒纳米线做成 FET 器件。研究结果表明, 这种纳米线为 p 型半导体, 这将为开发其在微观领域的应用提供必要的数据。

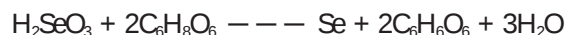
2 实验

2.1 原料

亚硒酸(H_2SeO_3 , 99.999%), β -环糊精, 抗坏血酸, 去离子水。这些药品均为分析纯。

2.2 硒纳米线的合成

硒纳米线的合成和先前报道的硒-碲纳米线类似^[24]。在溶液中的硒的还原化学反应方程式如下



实验过程为: 将 0.258 g H_2SeO_3 以及 0.222 g β -环糊精加入一个烧杯中, 并倒入 40 mL 去离子水, 常温下搅拌 1 h。在另一个烧杯中制备 0.111 2 mol/L 的抗坏血酸, 总共 40 mL。将第一个烧杯中的溶液倒入到盛有加入抗坏血酸溶液的烧杯中并搅拌 30 min 后, 可以看到溶液迅速变成砖红色, 这意味着无定形硒纳米颗粒的形成。反应体系在室温下陈化 4 h, 然后放入离心管中离心分离出沉淀物, 并用乙醇多次清洗。

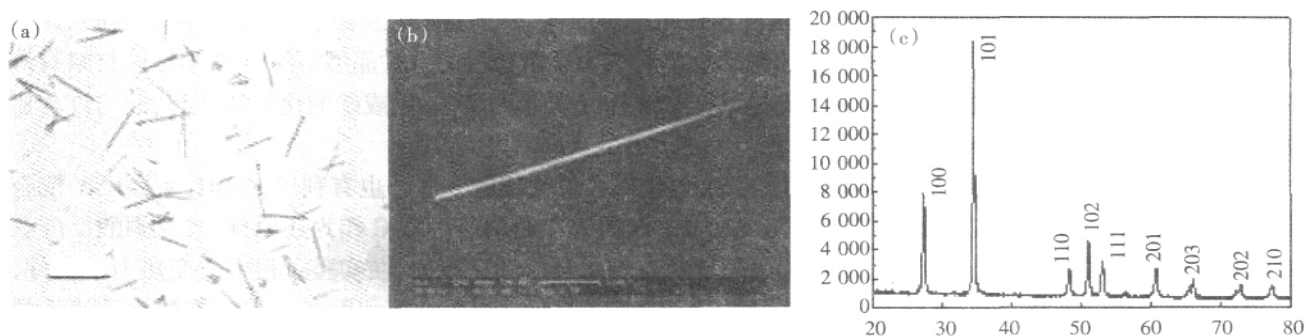
2.3 硒纳米线 FET 器件的制备

首先将合成的硒纳米线重新溶解到乙醇溶液中, 并稀释成 10^{-4} mol/mL 的溶液。通过磁控溅射镀膜的方法, 在高掺杂硅表面沉积一层 600 nm 的 ZrO_2 薄膜作为介电层。将硒纳米线溶液滴在基片上并用氮气枪吹干, 重复 2~3 次, 就将在基片表面形成硒纳米线。在此基片表面涂一层 S1813 光刻胶, 并利用光刻技术在纳米线的两端刻出两条线, 除去光刻胶后, 再用磁控溅射镀膜技术在基片上溅射沉积两层金属, 先镀 20 nm 的 Ni 然后再镀上 80 nm 的 Au, 最后将基片浸泡在丙酮溶液中除去光刻胶, 就可获得两端带有接触电极的硒纳米线器件。

硒纳米线的形貌用透射电镜 (TEM JEM200CX) 观察。结构由 X 射线衍射仪表征 (XRD, Rigaku, Model D/max 2400; Cu Ka radiation, $k=1.5418$)。微观结构由高分辨电镜观察。器件的 FET 性能用弱电信号测试系统测量 (HP4192A, 美国惠普公司)。

3 结果与讨论

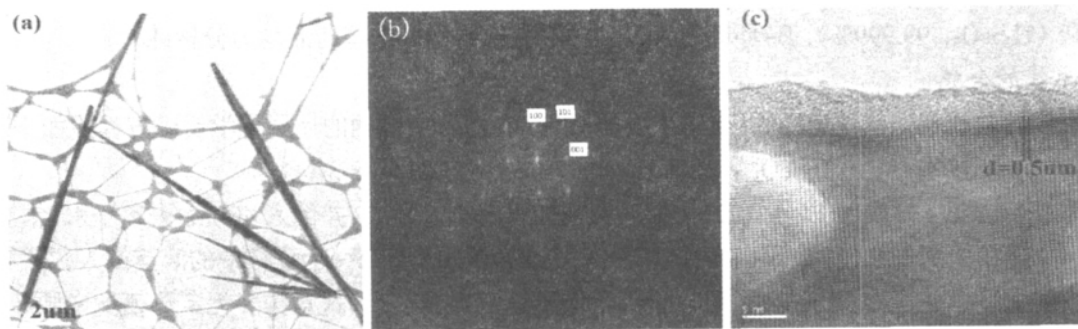
图 1 a) 和 c) 分别是硒纳米线显微镜照片和 XRD 衍射图。从图 1 a) 可以看出, 合成的硒纳米线直径均匀。单根硒纳米线 (图 1 b)) 的直径约为 160 nm, 长度大于 10 μ m。硒纳米线光滑且无缺陷, 说明这种方法合成的硒纳米线的结晶性好。将衍射图与三方晶硒标准的结构谱图对照可知, 硒纳米线为三方晶结构。主要的衍射峰归类为三方晶硒的 (100) (101) (110) (102) (111) (201) (003) (202) 及 (210) 衍射面。没有发现其他的杂质峰, 说明合成的硒纳米线的纯度高。



(a) 在 Si 基体上散布的硒纳米线的显微镜图像; (b) 单根硒纳米线的扫描电镜照片; (c) 硒纳米线的 X 射线衍射谱图。

图 1 表征图

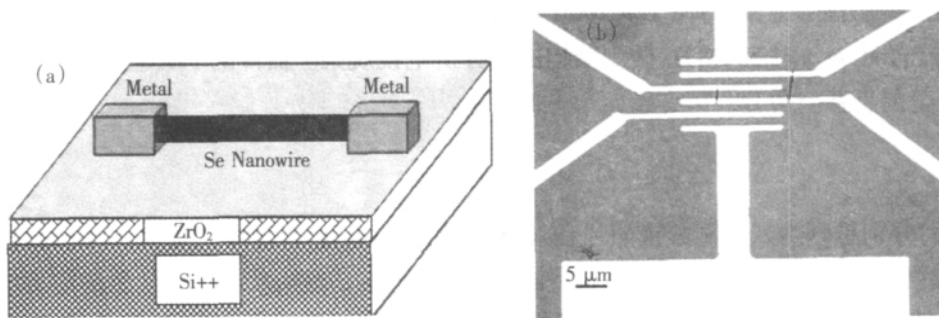
图 2 a) 是几根硒纳米线的透射电镜图。由图可见, 硒纳米线的直径约为 160 nm, 长度在 3~20 μm 之间。为了证实硒纳米线的单晶结构, 用高分辨电镜观察纳米线的末端 (在其他地方得到的结果是一样的) 并分析其选区电子衍射图。选区电子衍射图 (图 2 b)) 表明硒纳米线的衍射花样为规则的点状分布, 这是典型的单晶衍射花样, 衍射点可归类为硒的 (100) (101) 以及 (001) 衍射面。图 2 c) 的高分辨电镜图表明, 相邻原子层之间的间距约为 0.5 nm, 这与硒 (001) 面的晶格常数一致, 说明硒纳米线沿着 [001] 方向生长, 也就是说沿着三方晶硒螺旋链的方向生长, 与 XRD 的结果也是一致的。



(a) 硒纳米线的 TEM 图像; (b) 硒纳米线的选区电子衍射图; (c) 硒纳米线的高分辨透射电镜图像。

图 2 电镜图及衍射图

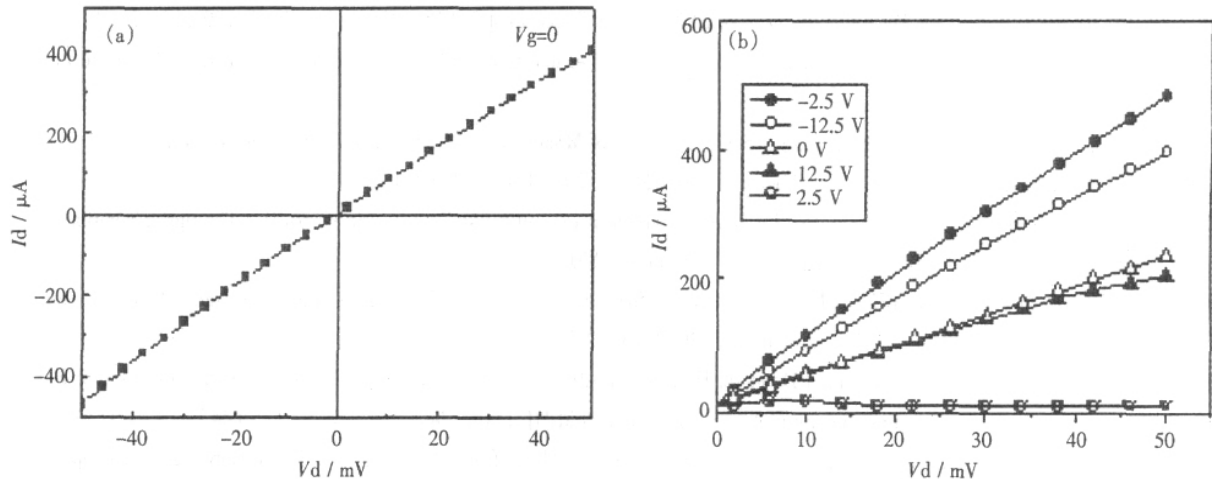
图 3 a) 是一根硒纳米线的 FET 器件结构示意图。以高掺杂硅作为背电极, 在硅上通过真空磁控溅射镀一层 600 nm 的 ZrO_2 作为介电层, 与纳米线的接触电极选择 80 nm Au/20 nm Ni。之所以选择 Ni 是因为 Ni 的功函数 (4.84 eV) 与硒的功函数 (5.11 eV) 接近。另一方面, 金属 Ni 与 ZrO_2 介电层的结合能力强, 而金结合能力弱, 这就保证了硒纳米线与金属 Ni 有很好的接触, 降低接触电阻。图 3 b) 是单根硒纳米线器件的显微镜图像, 由图可见硒纳米线附着在电极上, 每 2 个电极之间的距离为 2 μm 。



(a) 单根硒纳米线的器件结构示意图; (b) 硒纳米线 FET 器件的显微镜图像。

图 3 示意图及显微图

图 4 是硒纳米线的输出特性 I - V 曲线。图 4 a) 是在门电压为 0 时纳米线的 I - V 曲线。由图可以算出纳米线的电阻为 $7.327 \times 10^{-3} \Omega$, 将硒纳米线的长度和半径 ($L=5 \mu\text{m}$, $r=88 \text{ nm}$) 代入电阻的计算公式 $R=\rho \frac{L}{S}$ 得 $7.327 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$ (其中 ρ 为电阻率), 结果与硒块体材料一致。图 4 b) 是硒纳米线的场效应 I - V 曲线。由图所示, 随着场电压的升高 I - V 曲线下移, 说明在硒纳米线中传导的是 p 型载流子, 纳米线为 p 型半导体。纳米线的门电压 V_g 与电流 I 的关系曲线在此未给出, 主要是因为测量过程中发现曲线的重现性比较差, 这与纳米线熔点低、易受热变形甚至烧断有很大的关系。目前相关的研究仍在进行中。



(a) 当门电压为 0 时即 $V_g=0 \text{ V}$ 的 I - V 曲线; (b) 在不同门电压下的 I - V 曲线。

图 4 硒纳米线的 I - V 特性曲线

4 结 论

采用低温液相反应的方法, 合成了直径均匀的硒纳米线, 并将硒纳米线做成了 FET 器件。研究结果表明: 硒纳米线为三方晶结构, 其生长方向沿其单晶的螺旋轴方向。硒纳米线器件测量的结果表明, 硒纳米线为 p 型半导体, 电阻率为 $7.327 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$ 。

参考文献:

- [1] QIN Y, WANG XD, WANG ZL. Microfibre-nanowire hybrid structure for energy scavenging[J]. Nature, 2008, 451: 809-813.
- [2] WANG ZL. Oxide Nanobelts and Nanowires: Growth, Properties and Applications [J]. Nanoscience and Nanotechnology, 2008, 8: 27-55.
- [3] LIN YF, SONG JH, DING Y, et al. Piezoelectric nanogenerator using CdS nanowires [J]. Appl Phys Lett, 2008, 92: 022105-022108.
- [4] 黄义, 覃东欢, 力虎林. 利用扫描探针显微镜研究 Co 量子有序阵列的特性, 真空与低温, 2004, 10(1): 26-30
- [5] 周健伟, 覃东欢, 罗潺, 等. 纳米 ZnO-共轭聚合物 MEH-PPV 异质结太阳能电池的制备和研究[J]. 真空与低温, 2006, 12(1): 9-14.
- [6] KUYKENDALL T, ULRICH P, ALONI S, et al. Complete Composition Tunability of InGaN Nanowires using a Combinatorial Approach[J]. Nature Mater, 2007, 6: 951-954.
- [7] BRATLIE KM, LEE H, KOMVOPOULOS K, et al. Platinum Nanoparticle Shape Effects on Benzene Hydrogenation Selectivity [J]. Nano. Lett. 2007, 7: 3097-3101.
- [8] MORAKI T, ZHANG M, YANG P. Shape, size and assembly control of PbTe nanocrystals [J]. Am. Chem. Soc. 2007, 129: 9864-9865.
- [9] WANG Q, JAVEY A, TU R, et al. Germanium Nanowire Field-effect Transistors with SiO_2 and High- k HfO_2 Gate Dielectrics [J]. Appl Phys Lett, 2003, 83(12): 2432-2434.

- [10] WANG D, CHANG Y, WANG Q, et al. Surface Chemistry and Electrical Properties of Germanium Nanowires [J]. J Am Chem Soc, 2004, 126(37) : 11602~11611.
- [11] CUI Y, ZHONG Z, WANG D, et al. High Performance Silicon Nanowire Field Effect Transistors[J]. Nano Lett, 2003, 3(2) : 149~152.
- [12] DAYEH SA, YU ET, WANG D. Excess Indium and Substrate Effects on the Growth of InAs Nanowires[J]. small 2007, 3(10) : 1683~1687.
- [13] DAYEH SA, YU ET, WANG D. InAs Nanowire Growth on SiO_2 substrates: Nucleation, Evolution, and Role of Au Nanoparticles[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111: 13331~13336.
- [14] GOLDBERGER J, SIRBULY D, LAW M, et al. ZnO Nanowire Transistors[J]. J Phys Chem B, 2005, 109(1) : 9~14.
- [15] NG H T, HAN J, YAMADA T, et al. Single Crystal Nanowire Vertical Surround- Gate Field- Effect Transistor[J]. Nano Lett, 2004, 4(7) : 1247~1252.
- [16] MAYERS B, GATES B, YIN Y, et al. Large- Scale Synthesis of Monodisperse Nanorods of Se/Te Alloys Through a Homogeneous Nucleation and Solution Growth Process [J]. Adv Mater, 2001, 13(18) : 1380~1384.
- [17] GATES B, MAYERS B, WU Y, et al. Synthesis and Characterization of Crystalline Ag_2Se Nanowires Through a Template- Engaged Reaction at Room Temperature[J]. Adv Funct Mater, 2002, 12(10) : 679~686.
- [18] JIANG X C H, MAYERS B, HERRICKS T, et al. Direct Synthesis of Se@CdSe Nanocables and CdSe Nanotubes by Reacting Cadmium Salts with Se Nanowires[J]. Adv. Mater, 2003, 15(20) : 1740~1743.
- [19] MAYERS B, JIANG X C H, Sunderland D, et al. Hollow Nanostructures of Platinum with Controllable Dimensions Can Be Synthesized by Templating Against Selenium Nanowires and Colloids[J]. J Am Chem Soc, 2003, 125(44) : 13364~13365.
- [20] TENG X W, YANG H. Synthesis of Magnetic Nanocomposites and Alloys from Platinum- iron Oxide Core- shell Nanoparticles [J]. Nanotechnology, 2005, 16(7) : S554~S561.
- [21] CAO X B, XIE Y, ZHANG S, et al. Ultra- Thin Trigonal Selenium Nanoribbons Developed from Series- Wound Beads[J]. Adv Mater, 2004, 16(7) : 649~653.
- [22] GATES B, YIN Y, XIA Y. A Solution- Phase Approach to the Synthesis of Uniform Nanowires of Crystalline Selenium with Lateral Dimensions in the Range of 10- 30 nm[J]. J Am Chem Soc, 2000, 122(50) : 12582~12583.
- [23] MA Y, QI, SHEN W, et al. Selective Synthesis of Single- Crystalline Selenium Nanobelts and Nanowires in Micellar Solutions of Nonionic Surfactants[J]. Langmuir, 2005, 21: 6161~6164.

关于使用本刊 E- mail 的说明

本刊电子信箱开通以来, 无论是对编辑部, 还是对于广大读者、作者均提供了方便, 提高了工作效率, 简化了通讯程序。为了更好地使用 E- mail, 现向读者、作者作如下说明:

- 1、文件较大时, 请先压缩后再发送;
- 2、文稿中的插图需用扫描仪扫入时, 图中线条一定要清晰, 若为照片则最好邮寄原照片;
- 3、请附上联系电话、通讯地址、联系人姓名;
- 4、本刊 E- mail: zkdwbjb@tom.com。

本刊编辑部