

外加载荷对镀Pt探针与ZnO纳米棒接触电学特性的影响

姜燕 沈坚 张伟

(江苏大学材料科学与工程学院, 镇江, 212013)

摘要:利用原子力显微镜研究了镀Pt探针与生长在银基底上的单根ZnO纳米棒接触的电学特性。实验测得的 $I-V$ 特性曲线呈基本对称的非线性形状,表明镀Pt针尖与ZnO纳米棒顶端形成了良好的肖特基接触。同时,研究发现随着外加载荷的增加,针尖与样品间接触面积增大,使得反向截止电压和正向导通电压均有所升高,而理想因子降低。

关键词:氧化锌纳米棒; $I-V$ 特性; 肖特基; 原子力显微镜

中图分类号: TN303; TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-2615(2011)06-0837-04

Effect of Load on Electrical Characteristics of Contacts Between Pt-coated Tip and ZnO Nanorods

Jiang Yan, Shen Jian, Zhang Wei

(College of Materials Science & Engineering, Jiangsu University, Zhengjiang, 212013, China)

Abstract: The electrical characteristics of Pt-coated tip contact to single ZnO nanorod are studied with atomic force microscopy. The measured $I-V$ curves are nonlinear and near symmetric, which indicates a good Schottky contact between Pt tip and ZnO nanorod. When the load is increased, the contact area between the tip and sample gets large. Therefore, the reverse breakdown voltage and the forward voltage go up, and the ideality factor decreases.

Key words: ZnO nanorod; $I-V$ characteristics; Schottky; atomic force microscope

ZnO 纳米结构材料有着优异的电学和光学特性^[1],在纳电子器件^[2]、光子器件^[3]、化学传感^[4]等方面有着巨大的潜在应用。在这些纳器件的应用中,稳定可靠的纳尺度电接触是必不可少的,其中大多数都是基于金属-半导体的肖特基接触^[5-7]。由于肖特基二极管有较快的开关速度以及较低的开启电压,因此在电子和光电子器件中有很大的用途。纳尺度的金属-半导体肖特基接触特性不同于宏观大面积的接触^[8-9],其势垒高度和理想因子与金属-半导体纳米接触界面的尺寸大小和形状有关^[10-11]。由于在实际的实验中,金属-半导体接触界面的形成和大小难以控制,因而对 ZnO 与金属接

触界面状况影响电流传输特性的研究并不多。Park 等^[12]通过对比研究镀 Au 的针尖分别与 ZnO 纳米棒、Au/ZnO 复合结构纳米棒接触电学特性,间接表明了金属-半导体接触面积大小对肖特基二极管电流传输特性的影响。最近,Beatriz 等^[13]利用原子力显微镜同时研究了镀 Pt 针尖与 ZnO 纳米柱间接触形成和断开过程中的力学和电学特性,发现接触过程中载荷大于一定值后,电流传输特性与大尺度肖特基接触类似。

本文中,首先采用水热法在镀 Ag 薄膜上制备了氧化锌纳米棒阵列,然后利用导电原子力显微镜研究了镀 Pt 针尖与氧化锌纳米棒接触的电学特

基金项目:国家自然科学基金(11102075)资助项目;江苏省自然科学基金(BK2011490)资助项目;江苏大学科研启动基金(10JDG036)资助项目。

收稿日期: 2011-03-22; **修订日期:** 2011-08-27

通讯作者:姜燕,女,博士,讲师,1978年3月生,E-mail:jiangy@uj.su.edu.cn。

性,通过同时记录接触过程中的作用力和电流电压信号,得到不同载荷下镀Pt针尖与氧化锌纳米棒接触的电学行为,并对结果进行了详细分析。

1 实验部分

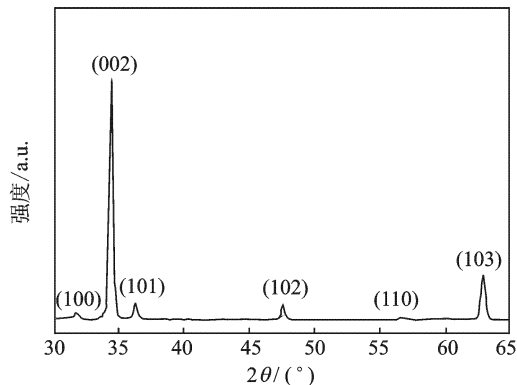
实验所用ZnO纳米棒阵列通过水浴法制备。首先将医用盖玻片、铝箔分别放在丙酮和酒精中超声清洗10 min后取出,用去离子水冲净后自然晾干,然后通过磁控溅射法在盖玻片上镀一层几十纳米厚的Ag膜。再将镀有Ag膜的盖玻片和铝箔置于称量瓶中,加入10%浓度的甲酰胺水溶液,将称量瓶放入水浴加热装置,控制温度在65℃,反应6 h,在盖玻片上生长得到ZnO纳米阵列。

ZnO纳米棒阵列的形貌和电学特性利用原子力显微镜(MFP-3D)进行测试,实验采用镀有Pt膜针尖的导电探针,弹性常数为1.6 N/m,曲率半径小于10 nm。以上实验均在室温空气环境下进行。

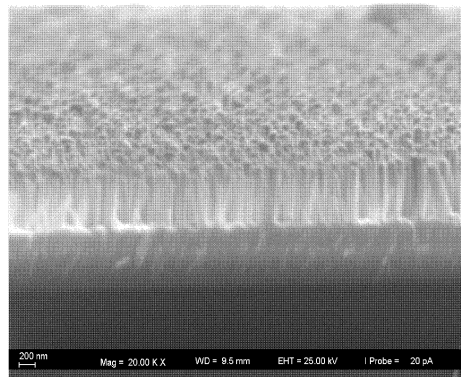
2 结果与讨论

样品的X射线衍射谱图如图1(a)所示,可看出所制得的ZnO纳米棒为六方纤维矿结构,X射线衍射峰在34.6°有很强的(002)纤维矿衍射峰(其对应的半高宽分别为0.327°和0.318°),该峰表明衬底上有高度C轴取向的大面积纳米棒阵列和较好的结晶质量,而其他氧化锌峰相对都比较弱。图1(b)为ZnO纳米棒的SEM图,可看出ZnO纳米棒在基底表面成阵列整齐排列,纳米棒长度约为800 nm。利用AFM轻敲模式扫描得到ZnO纳米棒阵列形貌,如图1(c)所示,纳米棒端部近似呈正六边形结构,平均直径约为200 nm。

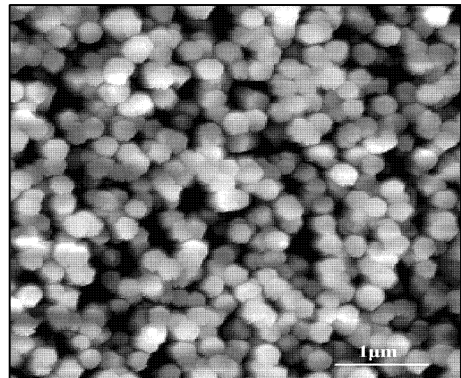
ZnO纳米棒的电学测试在其顶部,也即形貌图中凸起位置进行。将针尖移动至要测量的ZnO纳米棒顶端,镀Pt针尖与纳米棒间形成金属-半导体型点接触,ZnO纳米棒底端与Ag基底接触,通过基底与AFM电学测试模块连接形成电流回路(图2(a))。图2(b)显示了针尖与样品相互作用力随扫描管位移变化的曲线,即力-位移曲线,同时检测得到施加-5 V电压时电流的变化曲线。从图中可看出,在力-位移曲线上a点处,针尖开始接触ZnO纳米棒,对应的电流曲线中电流开始增大,表明此时针尖与ZnO纳米棒间形成了良好的点接触。在整个接触过程中,尽管所施加的电压大小是恒定的,但电流并不恒定,而是发生了不规则的波动。由于在测定力-位移曲线时,针尖与样品接触后要继续下压到一定位置,然后再抬起,直至与样品分离,这个过程中,



(a) ZnO纳米棒的XRD图



(b) ZnO纳米结构的SEM谱图



(c) AFM扫描得到的ZnO形貌图

图1 ZnO纳米棒的结构及形貌测试结果

针尖与样品间的接触状况及压力大小随着针尖的运动发生了改变,因而导致了电流的波动。

实验还对不同外加压力下ZnO纳米棒的I-V特性进行测试,发现所有曲线呈现基本对称的非线性形状(图3(a))。镀Pt针尖与ZnO纳米棒的接触是一个典型的金属-半导体接触,由于Pt的功函数高达6.1 eV^[14],而ZnO的电子亲和能为4.35 eV^[15],镀Pt针尖与ZnO纳米棒顶端接触后,存在一定的势垒,两者形成一个肖特基结二极管。ZnO纳米棒底部与Ag层接触,Ag的功函数为4.26 eV^[16],与ZnO的电子亲和能接近,因此在Ag基底和ZnO纳米棒的接触界面处的势垒可以忽略。因而在整个电测试过程中,镀Pt针尖与ZnO纳米棒

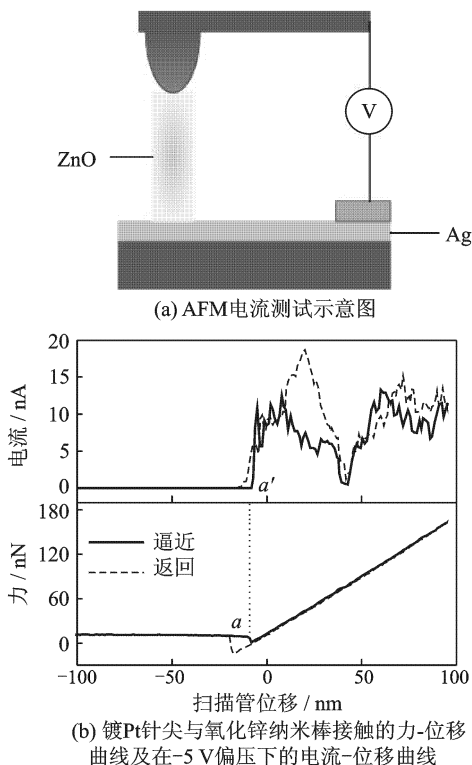
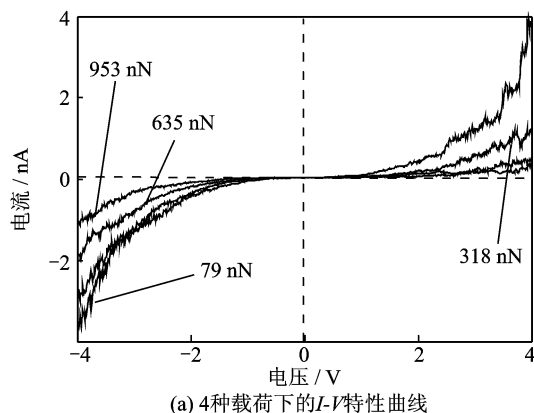
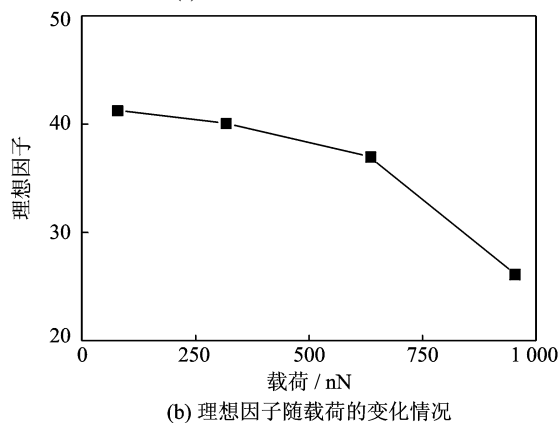


图2 镀Pt 针尖与ZnO 纳米棒接触的力和电流随扫描管位移变化的测试结果



(a) 4种载荷下的 I - V 特性曲线



(b) 理想因子随载荷的变化情况

图3 不同载荷下镀Pt 针尖与ZnO 纳米棒接触的电学特性

间形成的肖特基接触对电流传输起着重要作用。同时,从图中可看出,随着所施加压力增大, I - V 曲线发生偏移,其正向导通电压和反向截止电压均随之增大。这表明外加压力大小对Pt 针尖与ZnO 纳米棒接触的电学特性有重要影响。

一个典型的肖特基结的 I - V 特性,在正向电压下的电流可用下式来描述^[13]

$$I(V_{\text{bias}}) = I_s \left[\exp\left(\frac{qV_{\text{bias}}}{nk_B T}\right) - 1 \right] \quad (1)$$

式中: q 为电子电量; k_B 为波尔兹曼常数; T 为绝对温度; V_{bias} 为所加电压; n 为理想因子; I_s 为饱和电流。当 $V_{\text{bias}} \gg k_B T/q$ 时,式(1)可简化为

$$I(V_{\text{bias}}) = I_s \left[\exp\left(\frac{qV_{\text{bias}}}{nk_B T}\right) \right] \quad (2)$$

进一步可得到理想因子的表达式为

$$n = \frac{q}{k_B T} \frac{\Delta V}{\Delta \ln I} \quad (3)$$

式中: ΔV 和 $\Delta \ln I$ 是指将 $\ln I$ 对 V 作图得到临近开启电压的线性区域。因此,理想因子可直接通过对实验测得的 V - $\ln I$ 数据进行线性拟合的斜率得到。

实验测得镀Pt 针尖与ZnO 纳米棒接触的理想因子随外加载荷变化情况如图3(b)所示。通常情况下,Pt-ZnO 接触的理想因子为1左右,但在本实验所加载荷下,所得到的理想因子远大于1,表明该

Pt-ZnO 纳米肖特基势垒的 I - V 特性与传统的肖特基二极管有很明显的不同。同时,从图中可看出,随着外加载荷增大,理想因子明显变小。

由于针尖半径相对于ZnO 纳米棒端面较小,它们间的接触可视为一个球体与平面的接触,根据JKR 接触力学模型^[17],针尖与样品的接触面积与外加压力间存在如下关系

$$A(F_N) \propto (F_N - F_{\text{ad}})^{2/3} \quad (4)$$

式中: A 为接触面积; F_N 为外加压力; F_{ad} 为针尖与基底间的粘附力。因此当外加载荷较低时,针尖与ZnO 纳米棒的接触面积较小,由于针尖曲率半径的影响,在接触点下方的ZnO 纳米棒顶部表面会诱导产生较高的电场,使得肖特基势垒厚度降低,导致电子容易穿过针尖与ZnO 纳米棒顶部形成金属半导体界面。随着外加载荷的增加,针尖与ZnO 纳米棒的接触面积增大,电场在ZnO 顶部端面趋向于均匀分布,使得隧穿电流降低^[12],反向截止电压和正向导通电压升高,而理想因子降低。此外,由于ZnO 纳米棒本身的压电特性,当单根ZnO 纳米棒受到AFM 针尖挤压时,其内外表面分别形成正应力和外应力,相应地在两个表面间形成电势差^[18]。外加载荷增大时,产生的电势差也随之增

大,因而对测得的 I - V 特性也会产生一定的影响。

3 结束语

通过水热法在镀 Ag 衬底上生长得到了 ZnO 纳米棒阵列,并利用原子力显微镜对镀 Pt 针尖与单根 ZnO 纳米棒接触的电学特性进行了测试,测得的 I - V 曲线呈基本对称的非线性形状,表明镀 Pt 针尖与 ZnO 纳米棒间形成了良好的肖特基接触。随着外加载荷的增加,针尖与样品间接触面积增大,使得反向截止电压和正向导通电压均有所升高,而理想因子降低。

参考文献:

- [1] Wang Zhonglin. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications[J]. *J Phys:Condens Matter*, 2004,16(25): R829-R858.
- [2] Wang Xudong, Zhou Jun, Song Jinhui, et al. Piezoelectric field effect transistor and nanoforce sensor based on a single ZnO nanowire [J]. *Nano lett*, 2006, 6(12): 2768-2772.
- [3] Ravirajan P, Peiro A M, Nazeeruddin M K, et al. Hybrid polymer/zinc oxide photovoltaic devices with vertically oriented ZnO nanorods and an amphiphilic molecular interface layer[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(15):7635-7639.
- [4] Wagh M S, Jain G H, Patil D R, et al. Modified zinc oxide thick film resistors as NH_3 gas sensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chem*, 2006, 115(1): 128-133.
- [5] Lao Changshi, Liu Jin, Gao Puxian, et al. ZnO nanobelt/nanowire schottky diodes formed by dielectrophoresis alignment across Au electrodes[J]. *Nano Lett*, 2006, 6(2): 263-266.
- [6] Zhou Jun, Gu Yudong, Hu Youfan, et al. Gigantic enhancement in response and reset time of ZnO UV nanosensor by utilizing Schottky contact and surface functionalization [J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 94(19): 191103.
- [7] Heo Y W, Tien L C, Norton D P, et al. Pt/ZnO nanowire Schottky diodes [J]. *Appl Phys Lett*, 2004,85(13):3107.
- [8] Hagglund C, Zhdanov Vladimir P. Charge distribution on and near Schottky nanocontacts[J]. *Phys E*, 2006, 33(1):296-302.
- [9] Osvald J. Intersecting behaviour of nanoscale Schottky diodes I - V curves [J]. *Solid State Commun*, 2006, 138(1): 39.
- [10] Smit G D J, Rogge S, Klapwijk T M. Enhanced tunneling across nanometer-scale metal-semiconductor interfaces [J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 80(14): 2568.
- [11] Smit D J, Rogge S, Klapwijk T M. Scaling of nanoschottky-diodes[J]. *Appl Phys Lett*, 2002,81(20): 3852.
- [12] Park W I, Yi G C, Kim J W, et al. Schottky nanocontacts on ZnO nanorod arrays[J]. *Appl Phys Lett*, 2003, 82(24): 4358.
- [13] Garcia B P, Perez J Z, Sanjose V M, et al. Formation and rupture of Schottky nanocontacts on ZnO nanocolumns [J]. *Nano Lett*, 2007, 7(6): 1505-1511.
- [14] Derry G N, Zhang Jizhong. Work function of Pt(111)[J]. *Phys Rev B*, 1989, 39(3): 1940-1941.
- [15] Cagin E, Chen D Y, Siddiqui J J, et al. Hysteretic metal-ferroelectric-semiconductor capacitors based on PZT/ZnO heterostructures[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2007, 40(8): 2430-2434.
- [16] Michaelson Herbert B. The work function of the elements and its periodicity[J]. *J Appl Phys*, 1977, 48(11): 4729-4733.
- [17] Gnecco E, Bennewitz R, Gyalog T, et al. Friction experiments on the nanometer scale [J]. *J Phys: Condens Matter*, 2001, 13(31): R619-R642.
- [18] Wang Y W, Zhang L D, Wang G Z, et al. Catalytic growth of semiconducting zinc oxide nanowires and their photoluminescence properties [J]. *J Cryst Growth*, 2002, 234(8):171-175.