

第 VI 族元素半导体纳米线的可控合成及其纳米电子学器件研究

Controlled Synthesis of VI Group Element Semiconductor Nanowires and Their Nanoelectronic Properties

覃东欢, 刘红梅, 陶 洪, 兰林峰, 陈军武, 曹 镭

(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, 广州 510641)

QIN Dong-huan, LIU Hong-mei, TAO Hong, LAN Lin-feng, CHEN Jun-wu, 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 510641, China)

摘要: 采用化学液相反应, 以亚硒酸或者原碲酸为原料, 合成出尺寸均匀、高结晶度的硒、碲纳米线。高分辨电镜分析结果表明: 合成的硒、碲纳米线均为三方晶单晶结构, 生长方向沿其螺旋轴即[001]方向生长。结合光刻、电子束刻蚀技术, 分别制备了硒、碲纳米线场效应晶体管器件(FET)。对器件测试的结果显示: 硒和碲纳米线均为 p 型半导体, 其相应的空穴迁移率分别为 $30.7, 70\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。这对新型纳米线电子学器件的开发应用具有重要意义。

关键词: VI 族半导体; 纳米线; 场效应晶体管

中图分类号: 0472+.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)10-0076-04

Abstract: Homogeneous, highly crystalline Se and Te nanowires (NWs) were prepared by a chemical solution process using selenious acid and orthotelluric acid as precursor materials. HRTEM images show that the Se or Te NW are single crystalline with their growth direction along the [001], with the helical chains of Se or Te atoms parallel to the longitudinal axis. Se and Te NWs field effective transistor device were prepared by photolithography or e-beam lithography. The device performance show that Se or Te is p type semiconductor with hole mobility about $30.7, 70\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ respectively. This result is very important to the application of nanoscale electronic device.

Key words: VI group semiconductor; nanowire; field effective transistor

由于半导体纳米线具有许多独特的物理特性如小尺寸、量子限域、场效应等等, 近年来引起了研究人员的普遍关注。另一方面, 半导体纳米线是实现纳米材料自下而上构造纳米电子学器件必不可少的材料。因此, 深入研究半导体纳米线的电子学特性为人们进一步了解低维半导体材料的传输特性并开发新型纳米电子学器件奠定了必要的基础。目前, 已有许多文献报导利用这些半导体纳米线制备了纳米晶体管、纳米线路、激光器以及传感器等等^[1-5]。其中, 纳米线场效应晶体管的研究最近得到了很多的关注, 这些研究使人们进一步了解低维材料的载流子传输特性并为发展将来的高性能纳米电子学器件提供了详尽的数据。目前, 利用 IV、III-V 以及 II-VI 族半导体纳米线制备的场效应晶体管取得了很好的结果^[6-9], 而 Si, InAs 的载流子迁移率分别达到了 $6000\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, 甚至超过

了其块体材料的迁移率。然而, 据文献调研, 尚未有 VI 族半导体硒或者碲纳米线场效应晶体管的报道。

硒(Se)和(Te)碲作为重要的元素半导体, 其室温下禁带宽度分别为 1.77eV 和 0.32eV, 由于其具有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, 其光电特性也应用于静电复印技术中制作某些复印机的硒鼓。在 Se, Te 及其合金纳米晶的合成方面已经有许多文献报道, Ma 等首次报道了用色素 C3 还原硒酸盐制备 Se 纳米线^[10], 夏有南^[11-13]利用水合肼作为还原剂, 以亚硒酸为原料, 通过室温回流成功制备了直径在 10~200nm 之间、尺寸分布均匀的 Se 纳米线, 在反应体系中加入原碲酸, 获得了尺度可控的 Se/Te 合金纳米线, 其晶型与硒纳米线一样, 均为单晶结构, 直径在 50~150nm 之间; 在此基础上, 该研究小组通过改变溶剂及反应温度, 合成了具有针状、线状、

管状等形貌的 Te 纳米晶^[14]。本课题组利用十二烷基苯磺酸钠作为表面活性剂,首次合成了尺寸可控的 Se,Te 合金纳米线^[15]。虽然 Se,Te 纳米线的合成已经有很多报道,但是目前尚未有相关利用 Se,Te 纳米线制成晶体管的报道,本工作通过两种相似的溶液法,合成了单晶 Se,Te 纳米线,高分辨电镜证实合成的 Se,Te 纳米线均为三方晶结构,其生长方向沿其螺旋轴即[001]方向。结合先进的光刻、电子束刻蚀技术,成功制备了 Se,Te 纳米线场效应晶体管电子学器件,器件测试的结果表明:Se,Te 中传输的为空穴,为 p 型半导体,其空穴迁移率分别达到 $30, 70 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 这些研究结果对于将来纳米线电子学器件的开发应用具有很高的参考价值。

1 实验

1.1 化学试剂

原料:原碲酸(H_6TeO_6 , 99.999 %)、亚硒酸(H_2SeO_3 , 99.999 %)从 Alfa 公司购买; β -环糊精、抗坏血酸(维生素 C)、水合肼、甲氧基乙醇均为分析纯,由中国广州化学试剂公司提供,去离子水为本实验室自行制备。

1.2 Se,Te 纳米线的制备

Se 纳米线的制备:称量 0.258g H_2SeO_3 以及 0.222g β -环糊精,加入一个烧杯中,并倒入 40mL 去离子水,常温下搅拌 1h;在另一个烧杯中配制 0.1112mol/L 的抗坏血酸溶液,总共 40mL。将第一个烧杯中的溶液慢慢倒入到含有抗坏血酸溶液的烧杯中并搅拌 30min 左右。反应体系在室温下陈化 4h,然后放入离心管中离心分离出沉淀物,并用乙醇多次清洗。

Te 纳米线的制备:将 8mmol 原碲酸以及 10mL 甲氧基乙醇加入一个三口反应瓶中,利用油浴加热至 80°C 并搅拌,直到溶液变透明;然后将温度升高至 190°C 左右,在加热过程中,需要通入氩气保护,防止新合成的 Te 纳米晶氧化,这时,通过进气口往溶液中快速注入 0.5mL 水合肼(98%)及 1mL 甲氧基乙醇的混合物,可以看到溶液迅速变黑,在此温度下反应 10min 后冷却至室温。然后放入离心管中离心分离出沉淀物,并用乙醇多次清洗。

1.3 Se,Te 纳米线场效应晶体管制备

将合成的 Se 或者 Te 纳米线分散在乙醇溶液中,超声分散并使其浓度达到 0.5 mg/mL ,利用旋涂的方法将 Se 或者 Te 纳米线分散在 $\text{ZrO}_2/\text{Si}^{++}$ 基体上;将表面附着纳米线的基体放入真空烧结炉中, 120°C 下

热处理 20min 左右以除去纳米线表面的溶剂及部分杂质;最后利用光刻或者电子束刻蚀在纳米线两端镀上 20nmNi/80nmAu 的电极。整个器件的制备过程均在加州大学圣地亚哥分校微纳电子学器件中心由 Keith Chan 博士完成(UCSD nano3 clean room),其中电子束刻蚀的精度为 2nm,光刻的精度为 $1\mu\text{m}$ 。

1.4 Se,Te 纳米线形貌结构特征及场效应晶体管的表征

Se 及 Te 纳米线的形貌用透射电镜(TEM JEM200CX)及光学显微镜观察。其结构由 X 射线衍射仪表征(XRD, Rigaku, Model D/max 2400; Cu K α radiation, $k=1.5418$)分析;微观结构由高分辨电镜观察;器件的 FET 性能利用专业的弱电信号测试系统测量(HP4192A, 美国惠普公司)。

2 结果与讨论

图 1 是 Se 和 Te 纳米线的 X 射线衍射图,将衍射图与三方晶硒、碲标准的结构谱图对照可知,Se,Te 纳米线为三方晶结构,这些主要的衍射峰可以归类为三方晶硒的(100), (101), (110), (102), (111), (201), (003), (202) 及 (210) 衍射面以及碲的(100), (101), (102), (111), (201), (003), (112), (103), (113) 及 (210) 衍射面。没有发现其他的杂质峰,说明合成的硒、碲纳米线有很高的纯度。

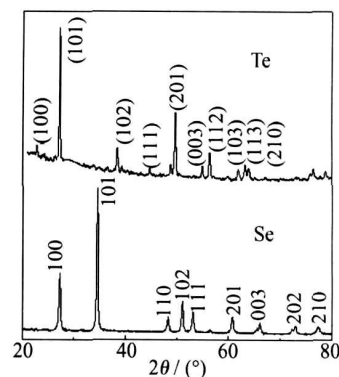


图 1 Se,Te 纳米线的 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD pattern of Se and Te nanowires

图 2 为 Se,Te 纳米线的透射电镜图、扫描电镜图、高分辨电镜图,从图 2a 可以看出,所合成的硒纳米线,分布均匀;其直径约为 160nm 左右,而长度在 $10\mu\text{m}$ 左右;快速傅里叶变换图表明 Se 纳米线为单晶结构,其中的三个衍射面(图 2b)可以归类为三方晶的(100), (101), (001)。图 2c 的高分辨电镜图进一步证实了 Se 纳米线为三方晶结构,其面间距为 0.5nm,对应于(100)面的面间距,说明 Se 纳米线沿其(100)面生

长,即沿其三方晶螺旋轴的方向生长。图 2d 为 Te 纳米线的 SEM 图,可以看出,Te 纳米线的直径约为 200nm,长度在 3~30 μ m 之间分布,与 Se 纳米线结构完全相同,选区电子衍射表明 Te 纳米线为三方晶结构,从高分辨透射电镜图(取自纳米线的末端,其他地

方也一样)可以看到,晶面间距为 0.59nm,与 Te 三方晶结构完全一样,说明 Te 纳米线沿其(100)面生长。由于获得的纳米线均为具有半导体性质优良的三方晶结构,这为获得高性能的纳米线场效应晶体管奠定了基础。

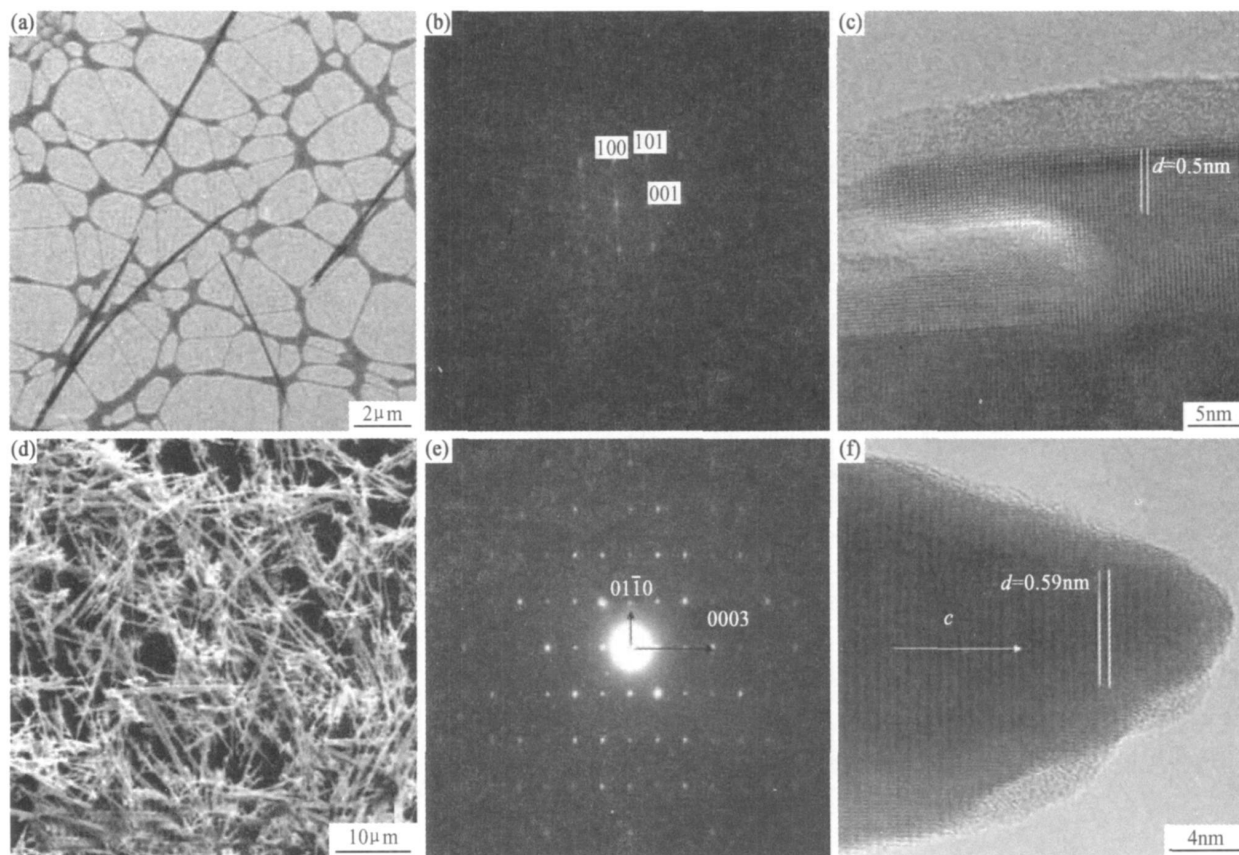


图 2 Se 纳米线的电镜(a),选区衍射图(b),高分辨照片(c)以及 Te 纳米线的,电镜(d),选区衍射图(e),高分辨照片(f)

Fig. 2 TEM (a); SAED (b); HRTEM (c) image of Se NWs and TEM (d); SAED (e); HRTEM (f) image of Te NWs

通过光刻、电子束刻蚀、蒸镀等工艺在纳米线的两端镀上 20nm/Ni 80nm/Au 的电极,之所以选择 Ni 作为与纳米线接触的金属,是因为金属 Ni 与 ZrO₂ 介电层的结合能力是非常强的,不容易脱落,而金结合能力相对来说弱很多,这样就保证了硒纳米线与金属 Ni 有很好的接触,同时由于上层采用了金电极,降低接触电阻。图 3 是 Se 纳米线场效应晶体管的电子学特性,其中图 3a 的小图是器件的 SEM 图,可以看到纳米线与电极是完全紧密接触的,通过改变施加在 Se 纳米线的门电压,而测量其在相应门电压下的 I - V 特性。明显可以看到,当门电压 $V_g = 0V$ 时, I - V 曲线是一条过原点的直线,说明 Se 纳米线与电极之间有很好的欧姆接触。可以看到随着门电压的升高, I - V 曲线逐渐下移,在 $V_g = 25V$ 时,电流几乎为 0,说明器件有很好的开关特性,同时也表明在 Se 纳米线中传导

的是 p 型载流子(即空穴),纳米线为 p 型半导体。从图 3b 的漏电流与门电压的关系曲线 I_d - V_g 明显看到,随着门电压的升高,漏电流逐渐下降,进一步说明 Se 纳米线为 p 型半导体。通过公式^[16] $\mu_{FE} = g_m / (2\pi\epsilon L V_{DS} / \ln(2t/r))$,可以计算 Se 纳米线的空穴迁移率,其中 g_m 是跨导,可以从 I_d - V_g 曲线算出, $\epsilon(9.0)$ 是 ZrO₂ 的介电常数, $L(5.0\mu m)$ 是纳米线两电极之间的长度, $r(88nm)$ 为纳米线的半径,而 t 是介电层 ZrO₂ (600nm) 的厚度,跨导通过公式 $g_m = dIDS/dV_{GS}$ 可以算出为 $-9.21E-07A/V$,相应的载流子迁移率达到 $30.7cm^2 V^{-1}S^{-1}$ 。

与此同时,利用电子束刻蚀等工艺制备了 Te 纳米线场效应晶体管器件。图 4 是 Te 纳米线场效应晶体管的电子学特性,其中图 4a 的小图是器件的 SEM 图,可以看到纳米线在两个电极之间的距离约为

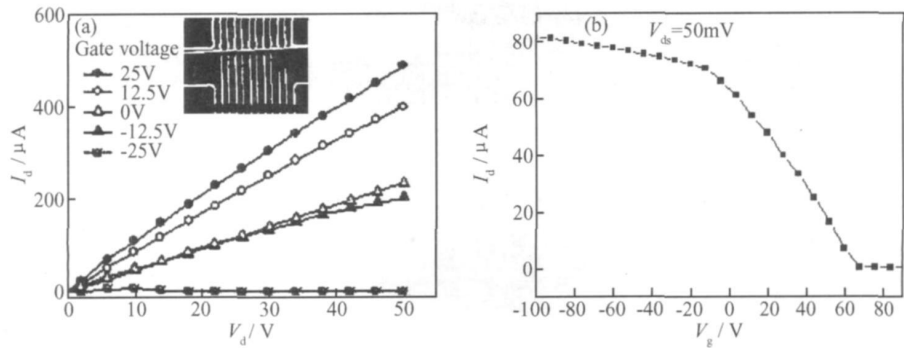


图 3 Se 纳米线场效应晶体管的源-漏电压/电流曲线(a) 以及门电压-漏电流曲线(b)

Fig. 3 Field effective transistor properties of Se Nanowire (a) I_d - V_d ; (b) I_d - V_g

2.6 μm , 半径约为 113 nm, 纳米线和电极接触比较好。与 Se 纳米线在不同门电压下的 I - V 特性比较类似, 但也有些差别, Te 纳米线的导电性能要比 Se 纳米线更好, 这与 Te 的带隙比较小有关。同时可以看到, 当门电压 $V_g = 0\text{ V}$ 时, I - V 曲线是一条过原点的直线, 说明 Te 纳米线与电极之间有很好的欧姆接触。随着门电压的升高, I - V 曲线逐渐下移, 说明 Te 纳米线中传导的是 p 型载流子(即空穴), 纳米线为 p 型半导体。从

图 4b 的漏电流与门电压的关系曲线 I_d - V_g 明显看到, 随着门电压的升高, 漏电流逐渐下降, 进一步说明 Te 纳米线为 p 型半导体。通过公式, 可以计算出 Te 纳米线的空穴迁移率为 $70\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ S}^{-1}$, 比 Se 纳米线的迁移率要高一倍以上, 载流子的浓度为 $2.0 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ 。晶体管的开关比非常小, 即使加更大的门电压也无法将电流关闭, 这可能与碲带隙太窄, 只有 0.3 eV, 导电性较好有很大关系, 当然纳米线表面的缺

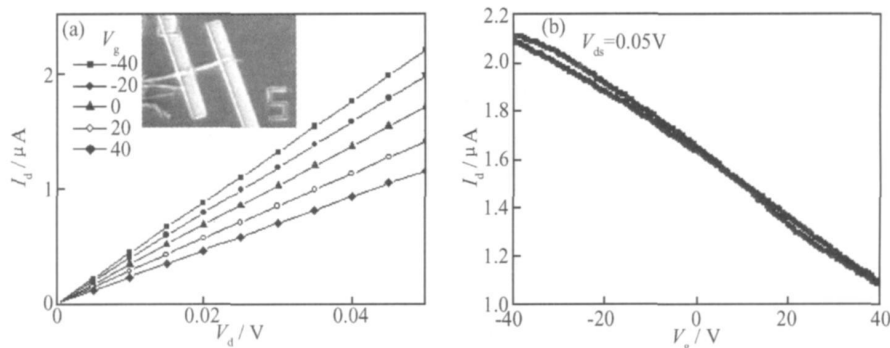


图 4 Te 纳米线场效应晶体管的源-漏电压/电流曲线(a) 以及门电压-漏电流曲线(b)

Fig. 4 Field effective transistor properties of Te Nanowire (a) I_d - V_d ; (b) I_d - V_g

陷也有一定的关系, 相关的研究目前还在进行中。

3 结论

(1) 利用简单的溶液法大面积合成了 Se, Te 纳米线, XRD, HRTEM 的分析结果表明, Se 和 Te 纳米线均为三方晶结构, 其生长方向沿其螺旋轴(100)方向。

(2) 结合光刻技术、电子束刻蚀技术、蒸镀等纳米加工技术, 首次成功制备了 Se, Te 纳米线场效应晶体管, Se, Te 纳米线均为 p 型半导体, 其中 Se 纳米线的载流子迁移率为 $30.7\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ S}^{-1}$, 开关比在 1000 以上; Te 纳米线的迁移率要比 Se 纳米线高出一倍, 达到 $70\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ S}^{-1}$, 但是开关比较小, 主要与纳米线表

面缺陷以及 Te 本身带隙过窄有关。

参考文献

[1] QIN Y, WANG X, WANG Z. Microfibre nanowire hybrid structure for energy scavenging[J]. Nature, 2008, 451: 809- 813.

[2] WANG Z. Oxide nanobelts and nanowires growth, properties and applications[J]. Nanosci Nanotechnology, 2008, 8: 27- 55.

[3] CUI Y, ZHONG Z, WANG D, et al. High performance silicon nanowire field effect transistors [J]. Nano Letters, 2003, 3: 149 - 152.

[4] DAYEH S A, APLIN D P, ZHOU X, et al. High electron mobility InAs nanowire field-effect transistors [J]. Small, 2007, 3: 326- 332.

性铁氧体粒子的晶体类型为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

(2) 熟化方式对木棉纤维的复合效果有较大影响, 静磁场熟化和超声波熟化均比机械搅拌熟化效果好, 其中静磁场熟化复合的铁含量最高为 7.54%。

(3) SQUID 测定的磁化曲线显示制备的木棉/磁性纳米复合纤维具有超顺磁性。

参考文献

- [1] ZUGENMAIER P. Crystalline cellulose and derivatives: characterization and structures[M]. Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008. 1- 2.
- [2] BERTHOLD J, SALMÉN L. Inverse size exclusion chromatography(ISEC) for determining the relative pore size distribution of wood pulps[J]. *Holzforstung*, 1997, 51(4): 361- 368.
- [3] MWAIKAMBO L Y, ANSELL M P. The determination of porosity and cellulose content of plant fibers by density[J]. *J Materials Sci*, 2001, 20: 2095- 2096.
- [4] RAYMOND L, REVOLD H, MARCHESSAULT R H. In situ synthesis of ferrites in celluloses[J]. *Chem Mater*, 1994, (6): 249- 255.
- [5] SUBER L, FOGLIA S, INGO G M. Synthesis, and structural and morphological characterization of iron oxide ion exchange resin and cellulose nanocomposites[J]. *Appl Organometal Chem*, 2001, 15: 414- 420.
- [6] CARRAZANA-GARCIA J A, LOPEZ-QUINTELA M A, REVASREY J. Characterization of ferrite particles synthesized in presence of cellulose fibers[J]. *Colloids and Surfaces A: Physico-*

chemical and Engineering Aspects, 1997, 121: 61- 66.

- [7] 肖红, 于伟东, 施桐梧. 木棉纤维的特征与应用前景[J]. *东华大学学报(自然科学版)*, 2005, 4(31): 121- 125.
- [8] MAXIMA K H, FLAVIER E, KUGA S. Excellent oil absorbent kapok fiber: fiber structure, chemical characteristic, and application[J]. *J Wood Sci*, 2000, 46: 401- 404.
- [9] 唐爱民, 张宏伟, 陈港, 等. 原位复合法制备纤维素/磁性纳米复合材料的初步研究[J]. *中国造纸学报*, 2006, (4): 66- 69.
- [10] 石淑兰, 何福望. 制浆造纸分析与检测[M]. 北京: 中国轻工业出版社. 2003.
- [11] GUSTAFSSON J, CIOVICA L, PELTONEN J. The ultrastructure of spruce kraft pulps studied by atomic force microscopy (AFM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) [J]. *Polymer*, 2003, 44: 661- 662.
- [12] SIMOLA A J, MALKAVARAB P, ALNB R, et al. Scanning probe microscopy of pine and birch kraft pulp fibres [J]. *Polymer*, 2000, 41: 2121- 2122.
- [13] YANG X T, XU L, NG SIU C, et al. Magnetic and electrical properties of polypyrrole coated $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocomposite particles [J]. *Nanotechnology*, 2003, 14: 624- 629.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50573022)

收稿日期: 2008-06-10; 修订日期: 2008-08-12

作者简介: 唐爱民(1965—), 女, 博士, 副教授, 主要从事天然高分子、纳米复合材料、特种纸与功能纸研究, 联系地址: 广州市五山路 381 号华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室(510640)。E-mail: amtang@scut.edu.cn

(上接第 79 页)

- [5] 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: 2432- 2434.
- [6] GOLDBERGER J, SIRBULY D J, LAW M, et al. ZnO nanowire transistor [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 9- 14.
- [7] LIANG G, XIANG J, KHARCHE N, et al. Performance analysis of a Ge/Si core/shell nanowire field effect transistor [J]. *Nano Lett*, 2007, 7: 642- 646.
- [8] MA R M, DAI L, QIN G G. High Performance nanoschottky diodes and nanos MESFETs made on single CdS nanobelts [J]. *Nano Lett*, 2007, 7: 868- 873.
- [9] NG H T, HAN J, YAMADA T, et al. Single crystal nanowire vertical surround gate field effect transistor [J]. *Nano Lett*, 2004, 4: 1247- 1252.
- [10] LI Q, YAM V W. High yield synthesis of selenium nanowires in water at room temperature [J]. *Chem Commun*, 2006, 1: 1006- 1008.
- [11] 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 10-30nm [J]. *Am Chem Soc*, 2000, 122 (50): 12582- 12583.

- [12] GATES B, MAYERS B, CATTLE B, et al. Synthesis and characterization of uniform nanowires of trigonal selenium [J]. *Adv Funct Mater*, 2002, 12: 219- 227.
- [13] GATES B, MAYERS B, GROSSMAN A, et al. A Sonochemical approach to the synthesis of crystalline selenium nanowires in solutions and on solid supports [J]. *Adv Mater*, 2002, 14: 1749- 1752.
- [14] MAYERS B, XIAY N. One dimensional nanostructures of trigonal tellurium with various morphologies can be synthesized using a solution phase approach [J]. *J Mater Chem*, 2002, 12: 1875- 1881.
- [15] QIN D, ZHOU J, LUO C, et al. Surfactant assisted synthesis of size controlled trigonal Se/Te alloy nanowires [J]. *Nanotechnology*, 2006, 17: 674- 679.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50703012)

收稿日期: 2008-07-15; 修订日期: 2008-08-15

作者简介: 覃东欢(1974—), 男, 博士, 副教授, 主要从事低维纳米材料合成以及无机-有机复合光电池研究, 联系地址: 华南理工大学材料学院光电所。E-mail: qindh@scut.edu.cn