

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

单根一维 TiO₂ 纳米线的电子输运性能

孙 岚 左 娟 赖跃坤 聂茶庚 林昌健*

(厦门大学化学化工学院化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用电化学诱导溶胶-凝胶法, 在多孔氧化铝模板(AAO)的纳米孔道内制备了直径分别为 60 和 20 nm 的锐钛矿型 TiO₂ 纳米线阵列. 利用原子力显微镜(AFM)技术, 在半接触模式下得到了 TiO₂ 纳米线的形貌像, 在接触模式下测量了单根 TiO₂ 纳米线的 I-V 曲线. TiO₂ 纳米线的电子输运性能表现为半导体的性质. TiO₂ 纳米线的导通电压值明显小于 TiO₂ 块体, 并且随着 TiO₂ 纳米线直径的减小, 导通电压值增大.

关键词: 单根一维纳米线; TiO₂; 电子输运性能; I-V 曲线

中图分类号: O649

Electrical Transport Properties of Individual TiO₂ Nanowire in One Dimension

SUN Lan ZUO Juan LAI Yue-Kun NIE Cha-Geng LIN Chang-Jian*

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: The anatase TiO₂ nanowire arrays with 60 nm diameter and 20 nm diameter were prepared within the nanochannels of anodic aluminum oxide (AAO) template by an electrochemically induced sol-gel method. Atomic force microscopy (AFM) technique was applied to map topographic image at half-contact mode and to measure current-voltage characteristics of individual TiO₂ nanowire at contact mode. The I-V characteristics of individual TiO₂ nanowire by AFM revealed semiconductor characteristics. The bias voltage resulting in a measurable current on individual TiO₂ nanowire was much lower than that on the bulk TiO₂ materials, and its value increased with the diameter of individual nanowire decreasing.

Key Words: Individual nanowire in one dimension; TiO₂; Electrical transport property; I-V curve

近年来, 以一维半导体纳米材料为基本单元构筑纳米激光器、纳米传感器等纳米原型器件, 已成为纳米科技领域的研究热点之一. 一维半导体纳米材料的特性对纳米器件的最终性能具有决定性影响, 因而对单根纳米线电子输运特性的研究无论从手段上还是从性能优化上都显得尤为重要. 半导体材料的电阻率是判断材料掺杂浓度的一个主要参数, 其测量方法通常有传统的二探针法、四探针法或扩展电阻法等^[1-3], 然而这些方法中所用探针的有效接触半径均为微米级, 并不适用于直接测量一维

半导体纳米线的电子输运性能. Bockrath^[4]和 Lee^[5]等人于 1997 年报道了碳纳米管束的电子输运性能, 他们在未经组装的情况下直接利用随机沉积的方法将碳纳米管分散于基体上, 任意选取一根碳纳米管束, 采用四探针法对纳米束进行电子输运性能的测量, 因而具有一定的偶然性和选择性, 并且这种随机测试的方法仅局限于单根纳米束或线状材料性能的测量. 为了制作纳米原型器件, 必须将一维纳米材料进行相应的组装. 倘若能直接测量一维纳米线阵列原型器件的电子输运性能, 将对实际应用具有重

Received: February 23, 2007; Revised: June 11, 2007; Published on Web: July 13, 2007.

*Corresponding author. Email: qjlin@xmu.edu.cn; Tel: +86592-2189354.

国家自然科学基金(50571085)资助项目

要的意义。

多孔氧化铝(AAO)是一种性能稳定的模板,能够提供孔径从 10 nm 至几百纳米的有序多孔结构.采用 AAO 模板辅助生长的方法可以有效地制备出尺寸均匀、排列有序的纳米线阵列及其复合体系,并且可以通过改变模板柱形孔径的大小和膜厚来调节纳米线的直径和长度,有利于对纳米线阵列的性能进行优化,为制备纳米原型器件提供了基础.二氧化钛(TiO_2)纳米线因其在气体传感器^[6]、湿度传感器^[7]、太阳能电池^[8]、纳米电子器件^[9]、锂电池^[10-11]等方面具有广阔的应用前景,引起人们极大的研究兴趣.但对 TiO_2 的电子输运性能的研究目前尚未见报道.本文以 AAO 为模板,采用电化学诱导溶胶-凝胶法制备了 TiO_2 纳米线.利用模板的空间限域效应,在室温下用原子力显微镜(AFM)的导电针尖,分别以半接触模式和接触模式观察纳米线的微观结构和直接测量纳米线阵列中单根 TiO_2 纳米线的 I-V 特性,对 TiO_2 纳米线的电子输运性能进行了分析和研究.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

磷酸、氢氧化钠、过氧化氢、氨水和硫酸均为分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司生产.氯化汞为分析纯,广东省汕头市西陇化工厂生产.采用 LEO 1530 型 SEM 观察 AAO 模板和 TiO_2 纳米线的形貌,采用英国 Renishaw R1000 型拉曼谱仪测量 TiO_2 纳米线的拉曼光谱.

1.2 TiO_2 纳米线阵列的制备

采用两步氧化法^[12]制备了不同孔径的多孔氧化铝模板.将 AAO 模板浸泡在饱和 HgCl_2 溶液中溶去未氧化的铝,在 30 °C 的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$ 溶液中浸泡约 10 min,除去模板底部的阻挡层,然后在模板的一面溅射一层 Au 膜以提供导电接触.用电化学诱导溶胶-凝胶法^[13],在多孔氧化铝模板孔内制得了 TiO_2 纳米线.具体的制备过程为:首先将钛粉溶

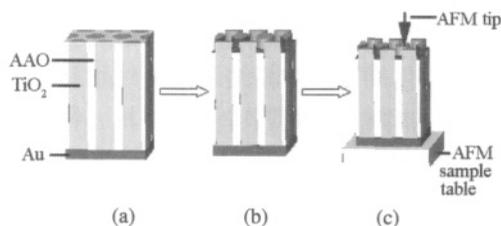


图 1 TiO_2 纳米线 I-V 特性测试示意图

Fig.1 An illustrative scheme for the measurement of I-V characteristics of TiO_2 nanowires

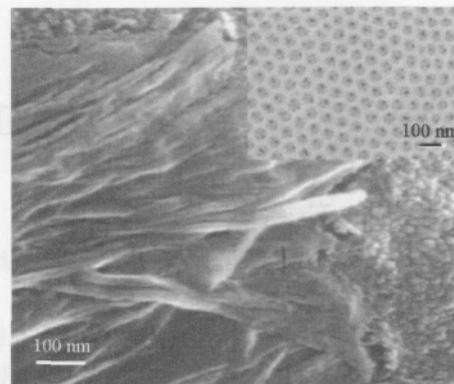


图 2 TiO_2 纳米线和所用氧化铝模板(插图)的 SEM 图像
Fig.2 SEM images of TiO_2 nanowires and its corresponding AAO template(inset)

解在体积比为 1:1 的过氧化氢和浓氨水的混合溶液中,得到黄色溶胶.然后加热除去多余的过氧化氢和浓氨水.在上述溶胶中加入 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液,得到红色凝胶.以一面覆盖有金膜层的模板为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂电极为辅助电极,红色凝胶为电解液,恒电位 (-0.9V - 1.2V) 沉积 TiO_2 .然后用三次蒸馏水对样品进行充分清洗.最后将样品在 450 °C 下焙烧 24 h,获得 TiO_2 纳米线阵列.

1.3 单根 TiO_2 纳米线的电子输运性能的测量

TiO_2 纳米线/AAO 阵列形貌和 TiO_2 纳米线 I-V 特性测试示意图见图 1.为了用 AFM 测定单根 TiO_2 纳米线的电子输运性能,将样品放入 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液中,部分溶去氧化铝模板,通过精确控制浸渍时间,可以得到长度约 100-200 nm 的露头部分的 TiO_2 纳米线.用三次蒸馏水清洗样品至中性,再进行超声清洗.单根 TiO_2 纳米线的电子输运性能用 NT-MDTP47 型扫描探针显微镜在大气中和室温

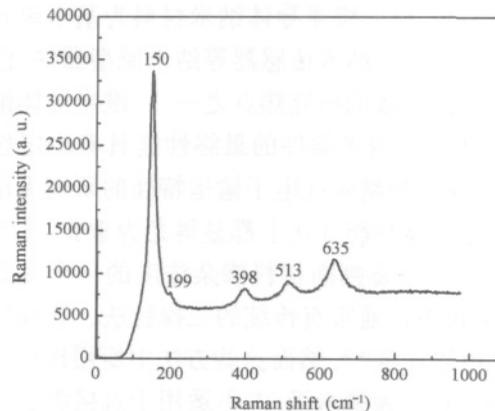


图 3 TiO_2 纳米线的拉曼光谱

Fig.3 Raman spectrum of TiO_2 nanowires

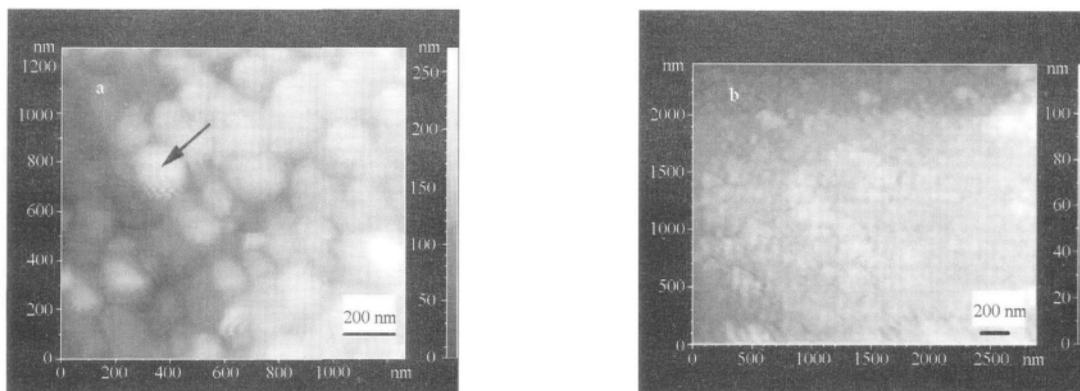


图4 直径为 60 nm (a)和 20 nm (b)的 TiO₂ 纳米线露头的 AFM 图像

Fig.4 AFM images of the top-terminal of 60 nm (a) and 20 nm (b) diameters of TiO₂ nanowires

下进行测量. 首先在半接触模式下测量露头的纳米线形貌, 然后切换为接触模式测量单根 TiO₂ 纳米线的 I-V 特性. 从 TiO₂ 纳米线的 AFM 形貌像上, 选择高度一致、彼此交界处有显著色差的单根纳米线进行测量, 以保证单根纳米线的独立性. 为了提高测量结果的准确性, 针尖需落在纳米线头的中央.

2 结果与讨论

图 2 为全部溶去 AAO 后 TiO₂ 纳米线的 SEM 图像, 其中插图制备 TiO₂ 纳米线所用 AAO 模板的 SEM 图像. 由图可见, TiO₂ 纳米线排列较为整齐, 尺寸均匀, 其直径(约 60 nm)与所用模板的孔径(约 60 nm)一致.

图 3 为 TiO₂/AAO 纳米线阵列的拉曼光谱. 图中显示, 大约在 150(E_g)、199(E_g)、398(B_{1g})、513(A_{1g} 和 B_{1g})和 635 cm⁻¹(E_g)处有五个谱峰, 分别与纯锐钛矿型 TiO₂ 的峰位相对应^[13], 这表明制得的 TiO₂ 纳米线为锐钛矿型结构.

AFM 半接触模式测得的 TiO₂ 纳米线形貌如图 4 所示. 可以看出, 实际直径为 60 和 20 nm 的纳米线露头, 在 AFM 形貌图像中看起来直径却分别为 90-100 nm 和 50-60 nm, 这是 AFM 针尖的放大效应所致.

将 AFM 针尖接触在 TiO₂ 纳米线头的中央(图 4a 中箭头所指), 在接触模式下, AFM 针尖作为一个电极, Au 基底作为另一个电极, 与 TiO₂ 半导体纳米线构成了两个 M-S 肖特基势垒. 在接触模式下测定的单根 TiO₂ 纳米线的 I-V 曲线如图 5 所示. 曲线显示出非线性的、对称的 I-V 特性, 这与 Muster 等^[14]采用随机沉积方法用四探针和二探针测得的单根 V₂O₅ 纳米线的 I-V 曲线类似.

块体 TiO₂ 的能带大约在 3.18 eV, 理论上需要较高的偏压(> 4 V)才有可能检测到电流的存在^[15], 而在本实验中, 直径为 60 和 20 nm 的单根 TiO₂ 纳米线分别在偏压为 0.5 和 0.7 V 处有一明显的电流值, 分别约为 0.068 和 0.065 nA. 表明一维纳米材料的电子输运特性与相应的块体材料相比, 具有显著差异.

据 Du 等^[16]报道, AAO 在加热过程中, 当未被完全氧化的铝与空气中的氧形成新的氧化铝时, 很可能生成大量的氧空穴, 同时当新的多孔氧化铝膜形成的速率大于 O₂ 在多孔氧化铝中的扩散速率时, O₂ 将与 AAO 内未完全氧化的铝反应, 因此在加热过程中, 在 AAO 上已有大量的 O⁻(单离子氧空穴)中心生成. 在 TiO₂/AAO 的焙烧过程中, 一方面热处理所产生的 H₂O 使氧不足, 而且 TiO₂ 也极易失去氧而变成氧缺位型结构, 禁带宽度变窄, 成为半导体;另一方面, 在 AAO 模板孔壁上的 O⁻被 TiO₂ 的 —Ti—O—结构中的 O²⁻占据, 因而使 TiO₂ 纳米线中 O 浓度大大增加, 这也是使禁带宽度变窄的原因.

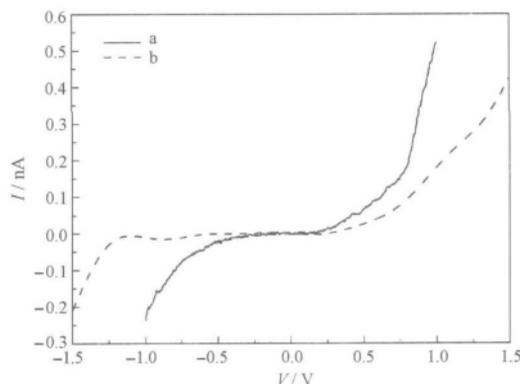


图5 TiO₂ 纳米线的 I-V 曲线
Fig.5 I-V curves of TiO₂ nanowires
(a) d=60 nm; (b) d=20 nm

从图 5 可以看出, 孔径为 20 nm 的 TiO_2 纳米线的导通电压为 0.7 V, 比孔径 60 nm 的纳米线导通电压 0.5 V 大. 可能是因为随着纳米线直径的减小, 禁带宽度变宽^[17], 因而导通电压增加. Serpone 等^[18]报道, TiO_2 颗粒在尺寸大于 1.0 nm 时不存在量子效应. 实验中 TiO_2 纳米线的直径分别为 60 和 20 nm, 所以 TiO_2 纳米线的 I-V 曲线并未呈现纳米量子隧穿效应所应出现的多个台阶.

3 结 论

本文采用电化学诱导溶胶-凝胶法制备了直径分别为 60 和 20 nm 的锐钛矿型 TiO_2 纳米线. 采用 AFM 的半接触模式和接触模式, 分别测得了 TiO_2 纳米线的形貌和 I-V 特性. 结果表明, 单根 TiO_2 纳米线的电子输运性能表现为半导体性质. TiO_2 纳米线的导通电压值明显小于 TiO_2 块体, 并且随着纳米线直径的减小, 导通电压值增大. 研究表明, AFM 导电针尖有可能用于直接测量单根纳米线材料 I-V 特性.

References

- 1 Kivaisi, R. T.; Samiji, M. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1999, 57(2): 141
- 2 Muzykov, P. G.; Khlebnikov, Y. I.; Regula, S. V.; Gao, Y.; Sudarshan, T. S. *Journal of Electronic Materials*, 2003, 32(6): 505
- 3 Oussalah, S.; Djeddar, B.; Jerisian, R. *Solid-State Electronics*, 2005, 49(10): 1617
- 4 Bockrath, M.; Cobden, D. H.; McEuen, P. L.; Chopra, N. G.; Zettl, A.; Thess, A.; Smalley, R. E. *Science*, 1997, 275: 1922
- 5 Lee, R. S.; Kim, H. J.; Fischer, J. E.; Thess, A.; Smalley, R. E. *Nature*, 1997, 388: 255
- 6 Varghese, O. K.; Grimes, C. A. *J. Nanoscience Nanotechnology*, 2003, 3(4): 277
- 7 Wang, G.; Wang, Q.; Lu, W.; Li, J. H. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110: 22029
- 8 Jiu, J. T.; Isoda, S.; Wang, F. M.; Adachi, M. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110: 2087
- 9 Kim, H.; Lee, J.; Song, Y. J.; Choi, B. Y.; Kahng, S. J.; Kuk, Y. *Thin Solid Films*, 2004, 464-465: 335
- 10 Armstrong, G.; Armstrong, A. R.; Bruce, P. G.; Reale, P.; Scrosati, B. *Adv. Mater.*, 2006, 18: 2597
- 11 Wang, Q.; Wen, Z. H.; Li, J. H. *Inorganic Chemistry*, 2006, 45(17): 6944
- 12 Masuda, H.; Satoh, M. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996, 35: 126
- 13 Miao, Z.; Xu, D. S.; Ouyang, J. H.; Guo, G. L.; Zhao, X. S.; Tang, Y. Q. *Nano Letters*, 2002, 2(7): 717
- 14 Muster, J.; Kim, G. T.; Krstic, V.; Park, J. G.; Park, Y. W.; Roth, S.; Burghard, M. *Adv. Mater.*, 2000, 12(6): 420
- 15 Liu, S. J.; Wang, P. Y. *Electronic Component & Materials*, 1999, 18(6): 5 [刘世军, 王培英. *电子元件与材料*, 1999, 18(6): 5]
- 16 Du, Y.; Cai, W. L.; Mo, C. M.; Chen, J. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74(20): 2951
- 17 Gao, T.; Meng, G. W.; Zhang, L. D. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2003, 15: 2071
- 18 Serpone, N.; Lawless, D.; Khairutdinov, R. J. *Phys. Chem.*, 1995, 99: 16646