

水热合成纳米 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 及其负微分电阻器件

张海连 李明澈 张敬慈 李四中*

(华侨大学材料科学与工程学院, 厦门 361021)

摘 要 采用水热法以偏钒酸铵和硝酸制备水合五氧化二钒($V_2O_5 \cdot nH_2O$)纳米带,采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X射线粉末衍射分析仪(XRD)及拉曼光谱分析仪(Raman Spectra)对产物进行表征,采用半导体特性分析仪测试以产物为沟道的场效应器件性能。结果表明:制得的 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 纳米带宽 100~150nm,厚约 20nm,含水量 n 在 0.5~1 之间,具有类晶结构;器件具有 N 型负微分电阻(N-NDR)效应,与 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 的双载流子导电及 Poole-Frenkel 发射相关。栅压为 0~9V 时,开关电压随栅压增大而升高,峰谷电流比变化小,期间,栅压为 1V 时电压跨度最大为 0.61V。

关键词 水热合成,水合五氧化二钒,负微分电阻,开关特性,场效应晶体管

Preparation and negative differential resistance device of nano $V_2O_5 \cdot nH_2O$ through hydrothermal synthesis

Zhang Hailian Li Mingche Zhang Jingci Li Sizhong

(School of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021)

Abstract Hydrated vanadium pentoxide ($V_2O_5 \cdot nH_2O$) nanobelts were prepared by hydrothermal synthesis with NH_4VO_3 and HNO_3 . The products were characterized by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray powder diffraction (XRD) and Raman spectra. Semiconductor characterization system was employed to test the performance of field effect transistor device which worked as channel. The results showed that the as-prepared $V_2O_5 \cdot nH_2O$ nanobelts had a width around 100~150nm, the thick was about 20nm, the water content ' n ' was in the range of 0.5~1, and crystal-like structure were demonstrated. The device exhibited N-type negative differential resistance (N-NDR) characteristic. The performance was related with ambipolar transportation and Poole-Frenkel emission of $V_2O_5 \cdot nH_2O$. While the gate voltage rising within 0~9V, the switching voltages ascended and the peak-valley current ratios varied slightly, during that, the voltage spans peaked at 0.61V when the gate voltage was 1V.

Key words hydrothermal synthesis, $V_2O_5 \cdot nH_2O$, negative differential resistive, switching effect, field effect transistor

负微分电阻(NDR)效应指电流-电压曲线具有负斜率部分,包含“S”形负微分电阻(S-NDR)和“N”形负微分电阻(N-NDR)两种类型。N-NDR 电路在开关、振荡器、非易失性存储器以及多值逻辑电路等领域具有重要作用。近年来发现石墨烯、氧化钇(Y_2O_3)以及钒氧化物等材料^[1-2]具有 N-NDR 导电特性,可制备具有最小器件数及最简电路的 N-NDR 场效应器件。其中,易制备、成本低的五氧化二钒

(V_2O_5 系)系列材料具有如下特点: V_2O_5 及水合五氧化二钒($V_2O_5 \cdot nH_2O$)可由淬冷、溶胶-凝胶以及水热合成等方法制备, V_2O_5 稳定且为半导体,少量结晶水插入可得 $V_2O_5 \cdot nH_2O$,层状结构微调,离子可接触面增大,在电、磁和光等领域具有特殊性能^[3-6]。

电学方面, $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 导电时受水分子电离、氧缺陷位移等影响,导电能力强于由小极化子沿四

基金项目:福建省石墨烯粉体及复合材料工程技术研究中心建设项目(2017H2001);华侨大学国家自然科学基金培育基金(JBZR1214);华侨大学科研启动基金(11BS214)

作者简介:张海连(1988-),女,硕士,助理实验师,主要从事功能材料制备与应用研究。

联系人:李四中,副教授,研究方向为碳材料及纳米材料应用。

价、五价钒离子(V^{4+} 、 V^{5+})跳跃导电的 V_2O_5 [4], S-NDR 及 N-NDR 开关模式的研究成果均有报道 [6-8]。N 型开关模式中, Gorzkowski 等 [8] 于钒电极上发现 N-NDR 现象, 认为氢离子(H^+)与不同价态钒离子结合导致电阻增加; 溶胶-凝胶法制备的 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 被发现具有类似性能。Yakovleva 等 [2] 以载流子双极扩散漂移解释其多级 N-NDR 现象, Wan 等 [6] 则归因于界面处电子亲和能改变。 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 的 N-NDR 导电机理尚不明确, 且未见栅压对其影响的研究。

本研究以水热法制备 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 纳米带并构造场效应晶体管器件, 研究栅压对 N-NDR 性能的影响并探讨其成因, 促进 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 纳米材料在信息、电学领域的研究利用。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

偏钒酸铵(分析纯, 100g), 广东化学品工程技术研究开发中心; 硝酸(分析纯, 500mL), 西陇科学股份有限公司。

场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, SU8010型), 日本株式会社日立制作所; 透射电子显微镜(TEM, Talos F200S 型), 美国 FEI 有限责任公司; X 射线粉末衍射分析仪(XRD, Smart lab 型), 日本理学株式会社; 激光拉曼光谱分析仪(InVia 型), 英国雷尼绍公司; 半导体特性分析仪(4200-SCS 型), 美国吉士利仪器公司。

1.2 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 纳米带合成

称取 0.117g 偏钒酸铵, 80°C 以 10mL 去离子水溶解, 滴加硝酸调节 pH 至 2~3, 转移橙红色溶液于水热釜, 180°C 处理 24h, 随炉冷却, 真空干燥 24h 即制得 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 纳米带 [9]。

1.3 N-NDR 器件制备

产品以去离子水超声分散, 滴于场效应管叉指电极间, 自然挥发溶剂, 制得 N-NDR 器件。所用场效应管以空穴型硅半导体(p-Si)为背栅, 热沉积 300nm 二氧化硅(SiO_2)双电层, 金(Au)电极材料。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

$V_2O_5 \cdot nH_2O$ 的 FE-SEM 图、TEM 图见图 1。从图 1 可以看出, 产物为有一定长度且部分粘连的纳米带, 宽 100~150nm, 厚约 20nm。

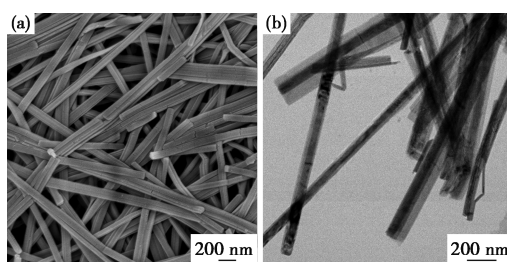


图1 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 的 FE-SEM 图(a)、TEM 图(b)

2.2 XRD 分析

$V_2O_5 \cdot nH_2O$ 的 XRD 谱图见图 2。从图可以看出, $V_2O_5 \cdot nH_2O$ [10-11] 的 (00l) 衍射峰证实产物具有层状结构 [12]; V_2O_5 由 VO_5 四方锥共顶点、共棱连接成层, 层间以范德华力相连, 水分子、 Li^+ 等小分子进入对结构影响小, 以衍射峰 (001) 算得 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 层间距为 0.954nm, $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 的含水量: $0.5 < n < 1$ [13]。

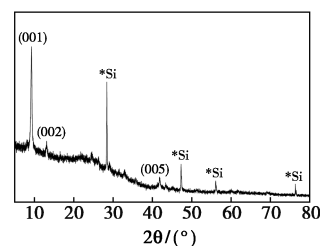


图2 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 的 XRD 谱图

2.3 拉曼光谱分析

$V_2O_5 \cdot nH_2O$ 的拉曼光谱图见图 3。从图可以看出, 与 V_2O_5 相比, $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 的多个拉曼特征峰出现宽化, 145、284 和 405cm^{-1} 特征峰分裂, 482cm^{-1} 峰位移, 700cm^{-1} 特征峰位移并分裂, 对应 V_2O_5 表面钒氧双键伸缩振动的 994cm^{-1} 特征峰移动至 1042cm^{-1} , 均说明水分子插入产生应力使层状结构微调, 877cm^{-1} 峰可能对应 $V^{4+}-O-V^{4+}$ 的伸缩振动模式, 证明 V^{4+} 及氧缺陷的存在 [14-17]; 另外, 图中存在宽峰背景叠加窄峰 [16], 可知制得的 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 为含有氧缺陷的结晶质和玻璃相混合物。

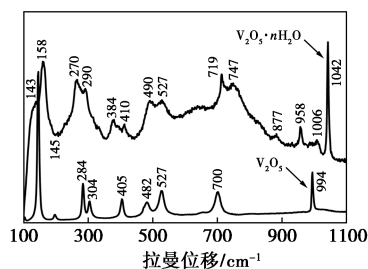


图3 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 的拉曼光谱图

2.4 N-NDR 开关特性分析

场效应器件由堆叠为网络状的 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 纳米带为沟道,在 $0V \leq \text{栅压} \leq 9V$ 条件下,不同栅压 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 器件的 N-NDR 型电流-电压输出特性曲线见图 4。从图可以看出,栅压为 $0V$,曲线有明显负阻区间,可见 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 器件具有 N-NDR 的导电特性;依次施加 $1 \sim 9V$ 栅压,开关电压呈增大态势,源漏电流也呈升高态势。由于栅压增大后电流升高,载流子复合需要更多被激发的氧离子缺陷,因此负阻区右移,即 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 器件的 N-NDR 开关电压增大。

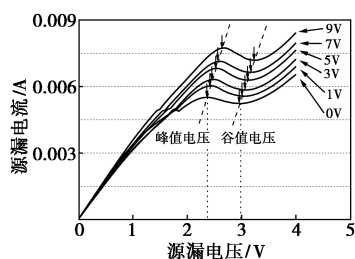


图 4 不同栅压 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 器件的 N-NDR 型电流-电压输出特性曲线图

栅压对 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 器件的 N-NDR 性能的影响见表 1。从表 1 可知,栅压从 $0V$ 升高至 $9V$ 期间, $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 器件的 N-NDR 开关特性对应的峰值电压从 $2.40V$ 增至 $2.68V$,谷值电压从 $2.96V$ 增至 $3.25V$,电压跨度在栅压为 $1V$ 时达到最大值为 $0.61V$, $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 器件峰谷电流比变化小,施加栅压后 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 器件的峰谷电流比基本保持 1.08 。

表 1 栅压对 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 器件的 N-NDR 性能的影响

栅源电压/V	峰值电压/V	谷值电压/V	电压跨度/V	峰谷电流比
0	2.40	2.96	0.56	1.053
1	2.44	3.05	0.61	1.084
3	2.49	3.08	0.59	1.080
5	2.54	3.13	0.59	1.084
7	2.60	3.17	0.57	1.075
9	2.68	3.25	0.57	1.078

源漏电压 $= 5V$ 条件下, $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 器件的转移特性曲线见图 5。从图可以看出, $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 器件的转移特性曲线呈“V”字型,可知以 $1.16V$ 的中性点栅压为界,曲线左右分别对应沟道的主要载流子为 p 型、n 型, $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 器件的沟道导电类型改变。在中性点栅压大于 $0V$ 条件下,推测发生了电子俘获过程^[18],同时 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 器件输出曲线

转变成 $\ln(I/V) \sim V^{1/2}$ 形式在负阻区近似成正比,可见 Poole-Frenkel 效应参与其中; $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 器件中带正电的氧离子缺陷为陷阱,电压将其激发至导带,与电子复合,传导电流被限制而出现负阻区,氧缺陷减少则恢复欧姆导电。

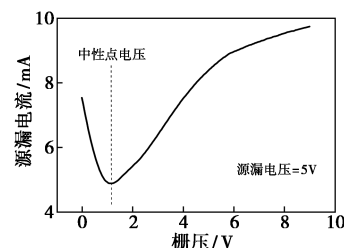


图 5 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 器件的转移特性曲线图

3 结论

采用水热法合成 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 纳米带,并以其为沟道构造场效应晶体管三端器件,研究结果表明:(1)制得的含水量为 $0.5 < n < 1$ 的 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 纳米带,宽 $100 \sim 150nm$,厚约 $20nm$,具有类晶结构;(2) $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 器件的 N-NDR 特性与 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 的双载流子导电及 Poole-Frenkel 效应有关,栅极电压在 $0 \sim 9V$ 范围内,峰值电压、谷值电压均随栅压升高而增大,电压跨度在栅压为 $1V$ 条件下达到最大值为 $0.61V$,峰谷电流比为 1.08 ,且变化小。 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 器件 N-NDR 性能明显,具有一定栅压调控性能,有利于促进单一场效应晶体管 N-NDR 器件的研究应用。

参考文献

- [1] Wu Y, Farmer D B, Zhu W, et al. Three-terminal graphene negative differential resistance devices[J]. ACS Nano, 2012, 6 (3): 2610-2616.
- [2] Yakovleva D, Pergament A, Berezina O, et al. Internal electrochromism in vanadium pentoxide xerogel films[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2016(44): 78-84.
- [3] Muster J, Kim G T, Krstić V, et al. Electrical transport through individual vanadium pentoxide nanowires[J]. Advanced Materials, 2000, 12(6): 420-424.
- [4] Bondarenka V. Electrical properties of hydrated vanadium compounds[J]. Lithuanian Journal of Physics, 2006, 46(3): 283-293.
- [5] Tang Q, Li F, Zhou Z, et al. Versatile electronic and magnetic properties of corrugated V_2O_5 two-dimensional crystal and its derived one-dimensional nanoribbons: a computational exploration[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115 (24): 11983-11990.

(下转第 139 页)