

一维氧化锌纳米线真空隧道结的电子发射研究

刘济洲¹ 刘海洋^{2,3} 李振军^{2*}

(1. 北京卫星制造厂有限公司 北京 100094; 2. 国家纳米科学中心 中科院纳米卓越中心 中科院纳米光子材料与器件重点实验室 纳米标准与检测重点实验室 北京 100190; 3. 中国科学院大学 材料与光电研究中心 北京 100049)

Electron Emission Study Based on One-Dimensional Zinc Oxide Nanowire Vacuum Tunnel Junction

LIU Jizhou¹, LIU Haiyang^{2,3}, LI Zhenjun^{2*}

(1. Beijing Satellite Manufacturing Factory Co., Ltd., Beijing 100094, China; 2. National Center for Nanoscience and Technology, CAS Center for Excellence in Nanoscience, CAS Key Laboratory of Nanophotonic Materials and Devices, CAS Key Laboratory of Standardization and Measurement for Nanotechnology, Beijing 100190, China; 3. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Nano-vacuum tunneling junction is an important functional component. Its (quasi) ballistic transport mechanism enables it to have lower power consumption and a theoretical transmission speed of up to 3×10^8 m/s, making it an ideal choice for achieving high-performance electronic devices. The preparation of vacuum tunnel junctions using one-dimensional nanomaterials is of great significance in promoting device miniaturization and high integration. This article designs and prepares one-dimensional tunnel junctions using stable zinc oxide nanowires, and investigates their electron emission phenomena under electrostatic field and ultrafast laser excitation. Under the excitation of ultrafast laser, a sixth power high nonlinear emission current and photocurrent modulation have been achieved, which is expected to promote the development of one-dimensional ultrafast nano-vacuum electronic devices.

Keywords Electronic tunneling devices, One-dimensional nanotunnel junction, Ultrafast laser excitation, Zinc oxide nanowires

摘要 纳米真空隧道结是一种重要的功能元件, (准)弹道输运机制使其具有更低的功耗和理论高达 3×10^8 m/s 的传输速度, 是实现高性能电子器件的理想选择。利用一维纳米材料制备真空隧道结对于推进器件小型化和高集成具有重要意义。文章利用性质稳定的氧化锌纳米线设计并制备了一维隧道结, 研究了其在静电场和超快光激发下的电子发射现象, 在超快光场的驱动下实现了六次幂的非线性光发射电流和调制, 有望推动一维超快纳米真空电子器件的发展。

关键词 电子隧穿器件 一维纳米隧道结 超快光激发 氧化锌纳米线

中图分类号: TN36; TN386

文献标识码: A

doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202406012

纳米真空隧道结是微纳米电子器件中一类重要的功能元件, 其沟道长度一般小于电子平均自由程(约 60 nm), 被近似视为“真空”, 采用(准)弹道输运机制。可以在大气环境下正常工作, 其原理基于量子力学中电子隧穿^[1-2]。相比于传统半导体器件,

纳米真空隧道结尺寸更小、功耗更低、理论传输速度高达 3×10^8 m/s, 是目前实现高性能电子器件的理想选择之一^[3-5]。氧化锌(ZnO)纳米线是一种化学性质稳定、场发射性能优异的一维纳米材料, 其宽禁带特性可以提高隧道结的击穿电压和在超快光激

收稿日期: 2024-06-28

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC2802000); 国家自然科学基金项目(52072084; 52222207; 51925203; 52350143; 52372141); 中国科学院战略重点研究计划项目(XDB36000000); 中国科学院青年团队计划项目(YSBR-091)

* 联系人: E-mail: lizhenjun@nanoctr.cn

发研究中器件的耐辐照工作能力^[6-7],在构建大功率光电驱动隧穿器件方面具有天然优势。近年来,因其在光电器件和场发射电子源中的广泛应用而备受关注^[8-10],是推进下一代电子和光子技术应用的理想材料之一^[11-14]。

利用一维纳米材料制备隧道结可进一步缩小器件尺寸,实现高集成的需求。然而,目前关于一维纳米隧道结的研究较少,制备高质量的一维纳米真空隧道结仍面临挑战,主要体现在对一维材料的稳定性和发射性能有较高的需求。ZnO 纳米线的优良特性有助于推进解决上述难题,基于过去课题组在场发射领域的研究,使用 ZnO 纳米线构建隧道结,旨在探索利用 ZnO 纳米线制备真空隧道结的可行性及其在不同激发方式下的电子发射性能。

本文使用电子束曝光、聚焦离子束刻蚀等微纳加工手段成功制备了约 42 nm 沟道间隙的一维 ZnO 纳米线隧道结,在超快光场驱动下,实现了具有六次方高非线性的光致电子发射电流和光电流调制的一维隧道结器件,有望推动未来一维超快纳米真空电子器件的发展与应用,为电子器件的设计和應用提供新的思路和方法。

1 一维 ZnO 纳米线隧道结的制备

1.1 ZnO 纳米线的转移

将化学气相沉积合成的 ZnO 纳米线加入到少量无水乙醇中,在 40 W 功率下超声 2 min 使其分散均匀。选择 1 cm×1 cm 大小的表面具有 SiO₂ 层(热氧化形成,约 300 nm)的硅片(磷掺杂;电阻率约 1~10 Ωcm;厚度 525 (±25) μm)作为承载隧道结的衬底。将硅片分别用丙酮、异丙醇超声清洗各 5 min 后,用氮气枪吹干,保持其表面洁净。

将上述含有 ZnO 纳米线的乙醇溶液均匀滴在衬底上,在 2000 r/min(标准状态)下旋涂 60 s 后,用氮气枪吹干,实现纳米线的转移。纳米线在 SiO₂ 衬底表面随机分布,衬底上随机单根 ZnO 纳米线的扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)图像如图 1(a)所示。选择直径较小(<100 nm)、尺寸均一的纳米线制备隧道结。

1.2 ZnO 纳米线电极制备

使用电子束曝光(Electron Beam Lithography, EBL)制备金电极。在转移完纳米线的 SiO₂ 衬底表面

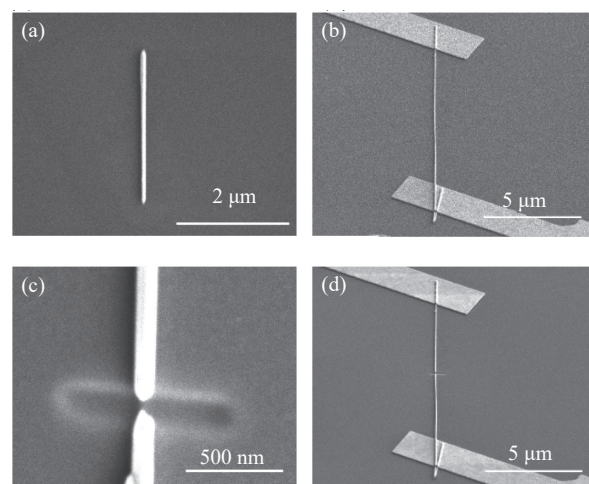


图1 一维 ZnO 纳米线隧道结的制备。(a)衬底上随机单根 ZnO 纳米线的 SEM 图像,(b)EBL 套刻电极后的 SEM 图像,(c)FIB 刻蚀后的 ZnO 纳米线的代表性 SEM 图像,(d)ZnO 纳米线隧道结的整体形貌

Fig. 1 Preparation of one-dimensional ZnO nanowire tunnel junction. (a) SEM image of a random single ZnO nanowire on the substrate, (b) SEM images of EBL coated electrodes, (c) representative SEM images of ZnO nanowire after FIB etching, (d) the overall morphology of the ZnO nanowire tunnel junction

均匀滴加电子束光刻胶(聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA), 950 K),至完全覆盖表面,在 3000 r/min 下旋涂 60 s,随后置于加热台上于 180℃ 烘烤 2 min。在 EBL 系统中对衬底上需要加工的纳米线进行定位,光刻胶在 100 kV 和 900 μC/cm² 的曝光剂量下进行图案化。在体积比为 3:1 的异丙醇(IPA)和甲基异丁基酮(MIBK)的混合物中冲洗曝光后的样品 60 s,然后在 IPA 中固定 30 s 来显影电极图案。使用电子束蒸镀沉积 60 nm 厚的 Au 层,最后在 80℃ 的热水浴中,将硅片置于丙酮中剥离 20 min 除去残胶。最后将硅片取出,使用异丙醇冲洗,氮气吹干,完成电极制备样品的 SEM 图像如图 1(b)所示。

1.3 ZnO 纳米线隧道结加工

利用聚焦离子束(Focused Ion Beam, FIB)加工技术刻蚀纳米沟道,该步骤加工的沟道间隙决定着后续隧道结的质量与性能。将样品置于 FIB/SEM 双束聚焦离子束(镓离子)系统中,刻蚀时将离子束聚焦于纳米线中部位置,调整刻蚀方向与纳米线取向垂直。使用的镓离子束加速电压为 8 kV,束流为 25 pA(参数根据纳米线直径作适当优化,尽可能使加工的沟道间隙小)。FIB 刻蚀后的 ZnO 纳米线的

代表性 SEM 图像如图 1(c)所示, 经测量图 1(c)中隧道结的沟道长度约为 42 nm。最后在 300℃、氮气氛围中对器件退火, 增强电极的接触性能, ZnO 纳米线隧道结的整体形貌如图 1(d)所示。

2 ZnO 纳米线隧道结测试与分析

2.1 静态场发射测试

对 ZnO 隧道结进行静态场下的 I - V 测试, 该实验测试均是在常温以及正常大气环境中进行。将源表的两极探针与 ZnO 纳米线隧道结的两端电极相连, 其中一端电极接地, 另一端电极施加偏置电压。通过改变电压正负值可以改变电势方向, 实现对隧道结两端发射性能的测试。源表(Keithley 2636B)与测试软件控制电压扫描范围和数据采集步长。

图 2(a)为 ZnO 纳米线隧道结静电场下的 I - V 特性曲线。电流随电压非线性变化, 在偏置电压大于 2 V, 电流迅速增加, 符合隧穿曲线特征。随后拟合的 Fowler-Nordheim 图进一步证实了隧穿结的场

发射行为, 初步结果表明器件具有优异的场发射和隧穿特性^[15-16]。同时, 正负电压下电流大小不对称, 器件表现出了一定的整流特性。结合图 1(c)进行分析, 在 FIB 加工中, 沟道两边尖端形貌和曲率具有随机性, 难以控制完全一致(导致场增强因子不同), 使得两端发射性能有所差异。图 2(a)的 F-N 拟合结果如图 2(b)所示。随着电压增大, 隧穿势垒不断被压缩, F-N 曲线出现的线性关系表明隧道结此时静态场电子隧穿机制为 F-N 隧穿^[17]。进一步估算了电场下隧道结的场增强因子 β ^[18-19], 基于 Fowler-Nordheim 公式(对数形式):

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = \ln\left(\frac{A\beta^2}{d^2\varphi}\right) - \frac{B\varphi^{\frac{3}{2}}d}{\beta V}$$

其中 A, B 为常数, $B = 6.83 \times 10^3 \text{ eV}^{-3/2} \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$; φ 为 ZnO 功函数, 取 $\varphi = 5.3 \text{ eV}$ ^[20]; d 为电极间的距离, 这里即纳米沟道长度, $d = 42 \text{ nm}$ 。结合 F-N 曲线中直线斜率($k = -10.31$)进行估算场增强因子 β 约为 339.5, 说明一维 ZnO 纳米线隧道结器件结构具有较高的电场增强效果。

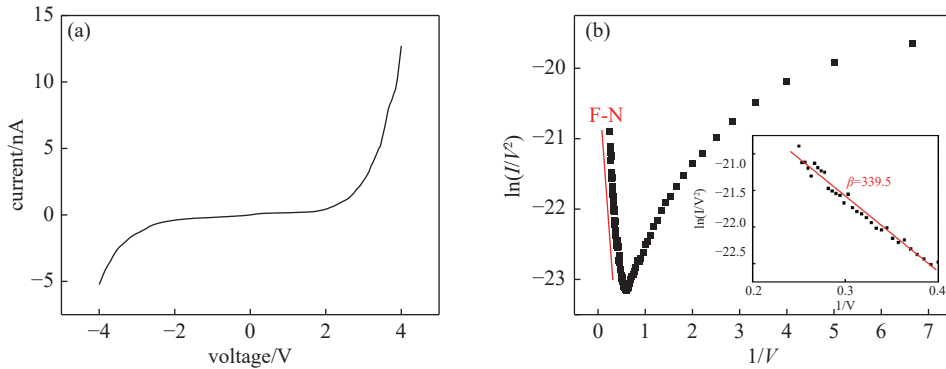


图2 一维 ZnO 纳米线隧道结的静态电学特性。(a)ZnO 纳米线隧道结的 I - V 特性曲线, (b)图 2(a)中 I - V 曲线的 F-N 拟合, 插图: 线性部分的局部放大图

Fig. 2 Static electrical characteristics of one-dimensional ZnO nanowire tunnel junction. (a) I - V characteristic curve of ZnO nanowire tunnel junction, (b) F-N fitting of the I - V curve in Figure 2 (a); Inset: locally enlarged view of the linear part

2.2 超快激光驱动性能测试

使用超快激光可以将隧道结在静态电场下的响应时间(纳秒量级)和工作频率(百吉赫兹)进一步推进, 是目前实现高频超快电子器件的重要技术手段^[21-22]。通过光场驱动最快可将隧道结电子发射过程控制在亚光学周期, 理论上可以将响应时间缩小至亚飞秒乃至阿秒量级, 从而进一步提高器件的工作频率^[23-26]。

为了探索超快激光驱动下一维 ZnO 纳米线隧道结的电子发射, 初步建立一维半导体光致电子发射的物理图像, 利用搭建的超快激光响应测试系统(示意图如图 3(a)所示)研究了 ZnO 纳米线隧道结超快光激发下的电子发射。使用的单波长超快激光光源, 其脉冲宽度为 140 fs, 波长在 680~900 nm 内可调。激光沿光路经过 50×物镜后到达样品表面, 通过 CCD 相机对样品和激光光斑进行成像, 通过

调节探针台使激光垂直聚焦在隧道结中心位置(示意图如图3(b)所示)。图4(a)展示了在波长720 nm、平均功率1.8 mW的飞秒脉冲激光照射和外置零偏压下隧道结的光响应电流随时间的变化关系,实验中每间隔几秒使用挡光板遮挡照射在器件上的激光,源表记录电流实时变化。随着挡光板的遮挡(Laser off)和撤去(Laser on),隧道结的光响应电流信号发生明显变化,表明器件具有显著的光响应特性,光响应电流在3 pA左右。

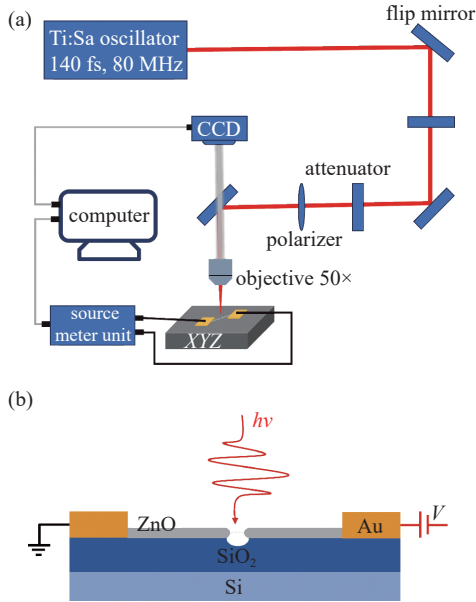


图3 超快光激发测试示意图。(a)超快激光响应测试系统, (b)隧道结的光激发测试细节

Fig. 3 Schematic diagram of ultrafast laser excitation test. (a) Ultrafast laser response testing system, (b) details of laser testing for tunnel junction

半导体 ZnO 具有直接带隙,其禁带宽度 E_{gap} 在 3.37 eV 左右^[27-28]。作者在固定偏压 0.01 V、激光平均功率 0.5 mW 下,测量了隧道结在 700 ~ 800 nm 范围内的光响应电流(已去除静态电流的背景)随激光波长的变化关系,结果如图4(b)所示。随着激光波长的增加,光电流降低。在波长 730 nm(对应光子能量约 1.7 eV)~740 nm(1.68 eV)内,光电流发生了较为显著的衰减,表明在相同激光功率下,隧道结的电子发射过程与激光波长(光子能量)有关。结合过去报道^[29-30],当使用的飞秒激光的入射光子能量在 $E_{\text{gap}}/2 \sim E_{\text{gap}}$ 范围内时,会促使氧化锌发生双光子吸收(two-photon absorption, 2PA),即 ZnO 价带中的电子在高激光功率密度下会吸收两个光子跃迁

到导带,这会对 ZnO 中的电子分布产生影响。伴随电子跃迁,导带中电子密度的增加,提高了隧道结的电子发射的数量,从而表现为电流增加。随后测定了波长 720 nm 下隧道结在不同激光功率下的光电流变化(I - P 曲线)。经对数坐标变换与线性拟合处理后,数据如图4(c)所示。随着激光功率的不断增大(0.2 mW~2.2 mW),光电流与激光功率的幂律关系先后出现了两段变化。在低功率(0.2 mW~1.5 mW)时,光电流与激光功率呈线性关系(I - P)。此时隧道结中的电子主要以吸收热能(热诱导隧穿)或单个光子能量(单光子隧穿)从其原始能级激发到更高能级状态,然后在一个更窄的隧道势垒下隧穿发射^[31-33]。当光功率增加至 1.5 mW 以上,光电流随功率变化的非线性数值进一步增大,呈六次幂律依赖(I - P^6)。幂律关系的增大主要来源于发射机制的转变。在强超快激光脉冲照射下,此时隧道结中的电子主要以多光子发射机制(吸收多个光子越过势垒)进行发射^[34]。在多光子驱动下,隧道结的响应时间与使用的超快激光脉宽量级相当,具有飞秒级响应时间和高工作频率^[35]。

考虑到单根纳米线隧道结的取向对激光偏振的依赖,最后在 720 nm、零偏压、平均功率 1.8 mW 激光激发下,测量了隧道结的光响应电流随激光偏振角度的变化关系,结果如图4(d)所示。测试中使用的线偏振光在 0°时的取向和纳米线隧道结垂直。当入射激光偏振方向平行于纳米线时,光响应电流显著更高;相反,偏振方向约垂直于纳米线时,光电流最小;器件表现出优异的偏振特性。这表明光响应是与隧道结结构取向相关的共振增强效应,器件具有较强的光电流调制效果。综合以上实验结果, ZnO 纳米线隧道结在静电场和超快激光激发下均表现出良好的电子发射特性。

3 结论

本文利用性质稳定的氧化锌纳米线成功制备了一维纳米真空隧道结,研究了其在静电场和超快激光激发下的电子发射性能。在超快光激发下, ZnO 纳米线隧道结表现出的高非线性发射电流特性和光电流调制功能,具有潜在应用价值,有望推进一维超快纳米真空电子器件的发展。基于目前研究,未来可尝试进一步与其他材料结合降低其功函数、提高场增强来优化其发射性能,并与波导等原型器件集成进一步拓宽其在电子电路中的应用。

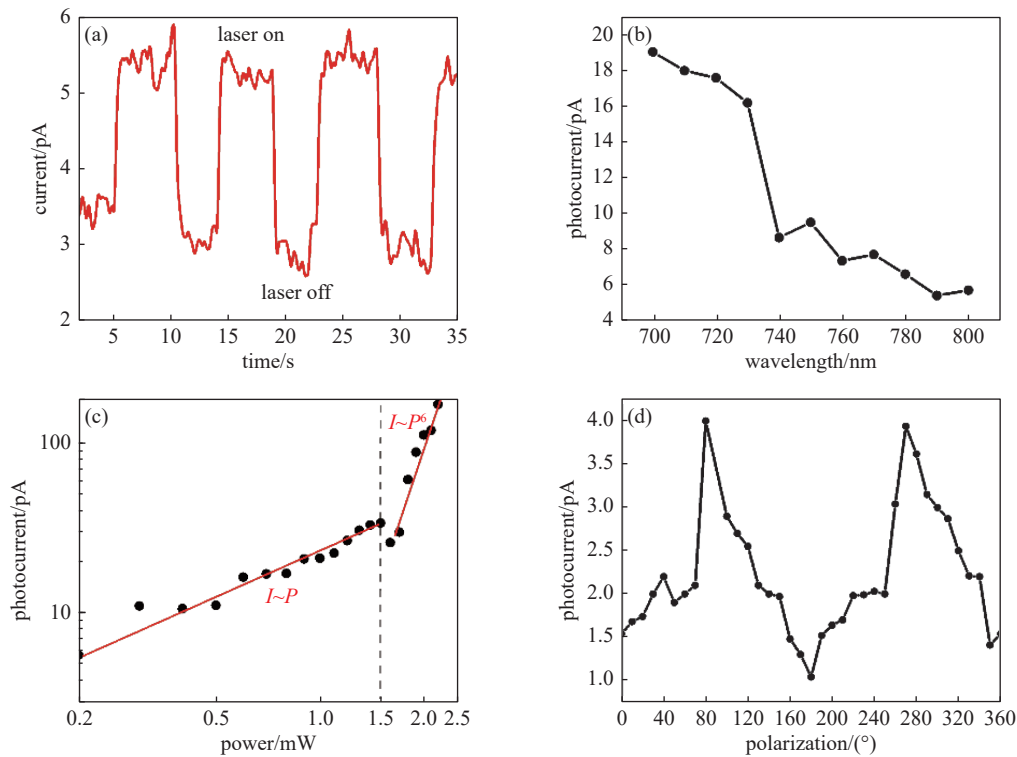


图4 超快光激发测试。(a)ZnO 纳米线隧道结的光响应特性,(b)光电流随激光波长的变化关系,(c)光电流随激光功率的变化关系,(d)光电流随激光偏振角度的变化关系

Fig. 4 Ultrafast laser excitation test. (a) Photo response characteristics of the ZnO nanowire tunneling junction, (b) variation of photocurrent with laser wavelength, (c) variation of photocurrent with laser power, (d) variation of photocurrent with laser polarization angle

参 考 文 献

- [1] Zhao L, Chen Y, Liu Y, et al. Integration of ZnO nanowires in gated field emitter arrays for large-area vacuum microelectronics applications[J]. *Current Applied Physics*, 2017, 17(1): 85–91
- [2] Young R, Ward J, Scire F. Observation of metal-vacuum-metal tunneling, field emission, and the transition region[J]. *Physical Review Letters*, 1971, 27(14): 922–924
- [3] Han J W, Sub Oh J, Meyyappan M. Vacuum nanoelectronics: back to the future?—gate insulated nanoscale vacuum channel transistor[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(21): 213505
- [4] Javey A, Guo J, Wang Q, et al. Ballistic carbon nanotube field-effect transistors[J]. *Nature*, 2003, 424(6949): 654–657
- [5] Du X, Skachko I, Barker A, et al. Approaching ballistic transport in suspended graphene[J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(8): 491–495
- [6] Shur M. Wide band gap semiconductor technology: State-of-the-art[J]. *Solid-State Electronics*, 2019, 155: 65–75
- [7] Muhammad Z, Wang Y, Zhang Y, et al. Radiation-tolerant electronic devices using wide bandgap semiconductors[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2023, 8(2): 2200539
- [8] Chen Y, Deng S, Xu N, et al. Recent progress on ZnO nanowires cold cathode and its applications[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(8): 2150
- [9] Zhang Y, Ram M K, Stefanakos E K, et al. Synthesis, characterization, and applications of ZnO nanowires[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 2012: 1–22
- [10] Zhao X, Li Q, Xu L, et al. Interface engineering in 1D ZnO-based heterostructures for photoelectrical devices[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 32(11): 2106887
- [11] Soci C, Zhang A, Xiang B, et al. ZnO nanowire UV photodetectors with high internal gain[J]. *Nano Letters*, 2007, 7(4): 1003–1009
- [12] Dev A, Elshaer A, Voss T. Optical applications of ZnO nanowires[J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2011, 17(4): 896–906
- [13] Witkowski B. Applications of ZnO nanorods and nanowires - a review[J]. *Acta Physica Polonica A*, 2018, 134(6): 1226–1246

- [14] Liao Z M, Xu J, Zhang J M, et al. Photovoltaic effect and charge storage in single ZnO nanowires[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(2): 023111
- [15] Banerjee D, Jo S H, Ren Z F. Enhanced field emission of ZnO nanowires[J]. *Advanced Materials*, 2004, 16(22): 2028–2032
- [16] Mosquera E, Bernal J, Zarate R A, et al. Growth and electron field-emission of single-crystalline ZnO nanowires[J]. *Materials Letters*, 2013, 93: 326–329
- [17] Li C, Zhang Y, Mann M, et al. Stable, self-ballasting field emission from zinc oxide nanowires grown on an array of vertically aligned carbon nanofibers[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(14): 143114
- [18] Son B H, Park D J, Ahn Y H. Electronic control of ultrafast field emission in carbon nanotube gaps[J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 115(16): 163102
- [19] Huang Y, Bai X, Zhang Y, et al. Field-emission properties of individual ZnO nanowires studied in situ by transmission electron microscopy[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2007, 19(17): 176001
- [20] Chu F H, Huang C W, Hsin C L, et al. Well-aligned ZnO nanowires with excellent field emission and photocatalytic properties[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(5): 1471–1475
- [21] Herink G, Solli D R, Gulde M, et al. Field-driven photoemission from nanostructures quenches the quiver motion[J]. *Nature*, 2012, 483(7388): 190–193
- [22] Piglosiewicz B, Schmidt S, Park D J, et al. Carrier-envelope phase effects on the strong-field photoemission of electrons from metallic nanostructures[J]. *Nature Photonics*, 2013, 8(1): 37–42
- [23] Krausz F, Ivanov M. Attosecond physics[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2009, 81(1): 163–234
- [24] Karnetzky C, Zimmermann P, Trummer C, et al. Towards femtosecond on-chip electronics based on plasmonic hot electron nano-emitters[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 2471
- [25] Park D J, Piglosiewicz B, Schmidt S, et al. Strong field acceleration and steering of ultrafast electron pulses from a sharp metallic nanotip[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 109(24): 244803
- [26] Zhou S, Guo X, Chen K, et al. Optical-field-driven electron tunneling in metal-insulator-metal nanojunction[J]. *Advanced Science*, 2021, 8(24): e2101572
- [27] Yang P, Yan H, Mao S, et al. Controlled growth of ZnO nanowires and their optical properties[J]. *Advanced Functional Materials*, 2002, 12(5): 323–331
- [28] Zhang D, Lee S K, Chava S, et al. Investigation of electrical and optoelectronic properties of zinc oxide nanowires[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2011, 406(20): 3768–3772
- [29] Vivas M G, Shih T, Voss T, et al. Nonlinear spectra of ZnO: reverse saturable, two- and three-photon absorption[J]. *Optics Express*, 2010, 18(9): 9628–9633
- [30] Dai D C, Xu S J, Shi S L, et al. Efficient multiphoton-absorption-induced luminescence in single-crystalline ZnO at room temperature[J]. *Optics Letters*, 2005, 30(24): 3377–3379
- [31] Li Z, Bai B, Li C, et al. Efficient photo-thermionic emission from carbon nanotube arrays[J]. *Carbon*, 2016, 96: 641–646
- [32] Vahdani Moghaddam M, Yaghoobi P, Sawatzky G A, et al. Photon-impenetrable, electron-permeable: the carbon nanotube forest as a medium for multiphoton thermal-photoemission[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(4): 4064–4069
- [33] Li C, Li Z, Chen K, et al. Edge effect enhanced photo-thermionic emission from a carbon nanotubes array[J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110(9): 093105
- [34] Seiffert L, Paschen T, Hommelhoff P, et al. High-order above-threshold photoemission from nanotips controlled with two-color laser fields[J]. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 2018, 51(13): 134001
- [35] Zhou S, Chen K, Cole M T, et al. Ultrafast electron tunneling devices—from electric-field driven to optical-field driven[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(35): 2101449